

Tip-enhanced Raman spectroscopy – Topographic and chemical information on the nanoscale

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie und Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Katrin F. Domke
aus Bonn

November 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2004 bis November 2006 unter Betreuung durch Prof. Dr. Gerhard Ertl und Dr. Bruno Pettinger am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl
2. Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann

Disputation am 12.12.2006

Abstract

The emerging field of plasmonics that treats the interaction of light with oscillating electrons in a metal surface or particle is a hot topic in surface science. The confinement of (visible) light to nanometer regions by the excitation of localized surface plasmons opens up exciting research routes as it overcomes the Abbe optical resolution limit of $\lambda/2$. Based on plasmonics, tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) meets one of the long-expected goals in surface science: The simultaneous topographic and chemical investigation of a nanometer-sized sample region is rendered possible by the combination of scanning probe microscopy and Raman spectroscopy. (Sub)monolayer adsorbates at atomically smooth surfaces can be investigated effortlessly, even down to the single-molecule level. In this thesis, several approaches are followed to obtain a deeper insight into the physical, chemical and technical aspects of TERS.

In order to gain understanding of the near-field distribution in the tip-substrate cavity, tip-sample distance dependence experiments are carried out. TER spectra are analyzed regarding the behaviour of the Raman bands and the spectral background during tip retraction. The use of TERS as a single-molecule analytical tool is demonstrated in a concentration study on a triaryl dye in optical resonance with the incident laser line on Au(111). As a single-molecule analytical tool, TERS prevails over routinely employed fluorescence spectroscopy, because, at equally high photon count rates, no modification (labelling) of the sample molecule is needed and Raman fingerprint spectra provide much richer chemical information than fluorescence spectra. The high versatility of TERS is proven by probing target species of high biochemical relevance that are off resonance with the excitation laser line: The detection and identification of (sub)monolayers of the four DNA bases adsorbed at Au(111) is a first important step towards the investigation of DNA strands.

To improve the TERS experiment, we have designed and constructed a new set-up with a parabolic mirror as light-focussing device. The new, much more compact design facilitates temperature and vibration insulation as well as control of the working environment. To employ TERS upon electrochemical conditions at controlled surface potentials in electrolyte and to adapt it for work in UHV were the main goals of carrying out large modifications of the existing set-up.

Zusammenfassung

Das junge Forschungsgebiet der Plasmonik, das sich mit der Wechselwirkung von Licht mit oszillierenden Elektronen in Metalloberflächen oder -partikeln beschäftigt, gewinnt zunehmend an Bedeutung in der Oberflächenforschung. Das Konzentrieren von (sichtbarem) Licht auf nanometergroße Bereiche durch Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen eröffnet völlig neue Forschungswege, da das Abbe-Limit von $\lambda/2$, das die Auflösung des optischen Fernfeldes begrenzt, keine Rolle mehr spielt. Mit auf Plasmonenanregung basierender spitzenverstärkter Raman-Spektroskopie wurde ein langerwartetes Ziel in der Oberflächenforschung erreicht: Topographische und chemische Informationen über Adsorbat(sub)monolagen bis hin zu einzelnen Molekülen auf atomar flachen Substraten werden mit Hilfe der eleganten Kombination von Rastertunnelmikroskopie und Raman-Spektroskopie gleichzeitig gewonnen. In dieser Doktorarbeit werden verschiedene Ansätze bezüglich einer Verbesserung der physikalischen, chemischen und technischen Eigenschaften spitzenverstärkter Raman-Spektroskopie verfolgt.

Experimente, in denen der Abstand zwischen Tunnelspitze und Substrat gezielt variiert wird, erlauben die Untersuchung der Nahfeldverteilung unterhalb der Tunnelspitze. Die beobachteten spektralen Änderungen von diskreten Ramanbanden und breitem Untergrund werden gezeigt und analysiert. Der Gebrauch spitzenverstärkter Raman-Spektroskopie zur Untersuchung von einzelnen Molekülen wird am Beispiel eines Triarylfarbstoffes, der in optischer Resonanz mit der Anregungswellenlänge liegt, demonstriert. Die Flexibilität der Methode wird mit der Analyse von kleineren Molekülen hoher biochemischer Relevanz, die nicht in Resonanz mit der Anregungswellenlänge liegen, aufgezeigt: Nachweis und Identifizierung von (Sub)Monolagen von DNA-Basen auf Au(111) sind ein erster wichtiger Schritt in Richtung Analyse ganzer DNA-Stränge.

Eine veränderte Versuchsanordnung, in der ein Parabolspiegel anstelle einer Objektivlinse das einfallende Licht auf die Spitze fokussiert, wird beschrieben. Das neue, kompakte Design ermöglicht spitzenverstärkte Raman-Experimente in kontrollierter Umgebung wie Inertgas oder reaktivem Gas, Elektrolyt oder UHV, sowie allgemein eine bessere Temperatur- und Vibrationsisolierung.

Contents

1	Introduction	1
2	Raman studies at metal interfaces	5
2.1	Surface-enhanced Raman spectroscopy	7
2.2	Tip-enhanced Raman spectroscopy	11
2.3	Origin of field enhancement	13
2.4	Localized surface plasmons	15
2.5	How far does the near-field reach?	20
2.5.1	Lateral resolution	20
2.5.2	Vertical resolution	23
3	Experimental part	27
3.1	Set-up	27
3.2	Tip preparation	29
3.3	Sample preparation	30
3.4	Difficulties	30
4	Tip-sample distance dependence	33
4.1	Experimental part	34
4.2	Raman band decrease with increasing z	34

CONTENTS

4.3	Background decrease with increasing z	40
4.4	LSP resonance shift	46
4.5	Conclusions, difficulties & outlook	50
5	Excitation in optical resonance: MGITC	53
5.1	Experimental part	54
5.2	TERR fingerprint of MGITC	54
5.3	MGITC single molecule analysis	55
5.4	The carbon problem	69
5.5	Conclusions & outlook	77
6	Excitation off optical resonance: DNA Bases	79
6.1	Experimental part	80
6.2	Introduction to the DNA bases	80
6.2.1	Adenine	82
6.2.2	Cytosine	87
6.2.3	Guanine	91
6.2.4	Thymine	96
6.3	Conclusions, difficulties & outlook	100
7	Parabolic mirror set-up	103
7.1	Set-up design	105
7.2	Difficulties & outlook	109
8	Summary	111