

Spitzenverstärkte Ramanspektroskopie und -mikroskopie im Ultrahochvakuum

**Aufbau und Charakterisierung eines
Hochauflösungsmikroskops mit Parabolspiegeloptik**

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

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

vorgelegt von

Jens Steidtner
aus Bonn

Oktober 2007

Die vorliegende Arbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Ertl
2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Christmann

Disputation am 04.12.2007

„I´m still confused, but on a higher level.“

Enrico Fermi

Kurzfassung

Nach dem Abbe-Limit entspricht die kürzeste Entfernung zwischen zwei Punktlichtquellen, die mit fernfeldoptischen Methoden aufgelöst werden kann, in etwa einer halben Wellenlänge des Lichts. Daher muss für die Untersuchung chemischer Prozesse auf molekularer Ebene die Beugungsgrenze des Lichts unterschritten werden. Dies kann mit nahfeldoptischen Methoden erreicht werden, bei denen das räumliche Auflösungsvermögen durch die Größe der Strukturen, an denen das Nahfeld erzeugt wird, bestimmt wird.

In dieser Arbeit wird ein Hochauflösungsmikroskop für die Untersuchung molekularer Adsorbate sowie dünner Schichten und Nanostrukturen, das auf spitzenverstärkten optischen Prozessen beruht, vorgestellt. Das Mikroskop liefert chemische und topographische Informationen mit einer Auflösung von wenigen Nanometern und kann sowohl im Ultrahochvakuum als auch in der Gasphase eingesetzt werden. Die Konstruktion umfasst im Vergleich zu konventionellen Instrumenten wesentliche Verbesserungen. Die zentrale Idee ist, das gesamte optische System, dem sog. Ramanmesskopf, mit einem Rastersondenmikroskop in ein UHV-System zu integrieren, und beide Komponenten mittels eines starren Rahmens stabil zu verbinden. Ein Parabolspiegel mit hoher numerischer Apertur, der zwischen Rastereinheit und Probe plaziert wird, dient zur Fokussierung des Einfallslights und zur Sammlung eines großen Teils des Streulichts. Mittels zweier Lichtwellenleiter mit Vakuumdurchführungen wird das Laserlicht zum Ramanmesskopf und das gestreute Licht zum Spektrographen transferiert.

Experimentelle Ergebnisse spitzenverstärkter ramanspektroskopischer und -mikroskopischer Messungen an Siliziumscheiben sowie an Brillantkresylblau-Adsorbaten auf einkristallinen Gold- und Platinoberflächen im Ultrahochvakuum werden gezeigt. Ramanverstärkungen von $\sim 10^6$ und Signalerhöhungen von bis zu 4000 wurden für Farbstoffadsorbate beobachtet. Einzelne Farbstoffmoleküle wurden mit spitzenverstärkter Ramanmikroskopie mit einer Auflösung von ~ 15 nm abgebildet.

Abstract

Following the Abbe limit, the minimum distance between two point light sources that can be resolved by far-field optical methods is approximately half the wavelength of the light. Thus, for the investigation of chemical processes on a molecular level, the diffraction limit of light has to be overcome. This can be achieved by near-field optical methods, where the spatial resolving capacity is determined by the size of the structures, at which the near-field is generated.

In this work a high-resolution microscope based on tip-enhanced optical processes is presented, which can be used for studies on molecular adsorbates as well as thin layers and nanostructures. The microscope provides chemical and topographic information with a resolution of a few nanometers and can be employed in ultrahigh vacuum as well as in gas phase. The construction involves a number of improvements compared to conventional instruments. The central idea is to mount, within an UHV system, an optical platform with all necessary optical elements on a rigid frame that also carries a scanning tunneling microscope unit, and to insert a parabolic mirror with high numerical aperture between the scanning probe microscope head and the sample. The parabolic mirror serves to focus the incident light and to collect a large fraction of the scattered light. The laser light transferred into the UHV system and the scattered light is guided to the spectrograph by two fiber optical wave guides.

Experimental results of tip-enhanced Raman spectroscopic and microscopic measurements on silicon wafers as well as brilliant cresyl blue adsorbates on single crystalline gold and platinum surfaces in ultrahigh vacuum are presented. A Raman enhancement of $\sim 10^6$ and a net signal gain of up to 4000 was observed for dye adsorbates. Single dye molecules were imaged by tip-enhanced Raman microscopy with a lateral resolution of ~ 15 nm.



Inhaltsverzeichnis

Einleitung.....	1
Teil I – Aufbau eines UHV-Mikroskops mit Parabolspiegeloptik.....	5
Kapitel 1 – Allgemeine Grundlagen.....	6
1.1 Auflösungsvermögen optischer Instrumente.....	6
1.2 Verbesserung der Auflösung durch Nahfeldkopplung.....	9
Rasternahfeldmikroskopie mit Apertur.....	10
Rasternahfeldmikroskopie ohne Apertur.....	11
Photon-Rastertunnelmikroskopie.....	12
1.3 Oberflächenplasmonen.....	12
1.4 Feldverstärkung.....	15
1.4.1 Laterale Ausdehnung des verstärkten Nahfelds.....	16
1.5 Spitzenverstärkte Ramanspektroskopie.....	18
1.5.1 Elektromagnetischer Mechanismus.....	19
1.5.2 Laterale Auflösung der spitzenverstärkten Ramanspektroskopie.....	21
1.6 Motivation des Projekts.....	23
1.7 Design-Konzepte.....	25
1.7.1 SPM.....	25
1.7.2 Optik.....	26
1.7.3 Konzept des Instruments.....	27
Kapitel 2 – Experimenteller Aufbau.....	30
2.1 Vakuumkammer.....	31
2.1.1 Hauptkammer.....	31
2.1.2 Vorkammer.....	33
2.2 Rastertunnelmikroskop.....	33
2.2.1 Proben- und Spitzentransfer.....	34
2.2.2 Probenhalter.....	36
2.3 Optischer Aufbau.....	37
2.3.1 Optische Plattform.....	40
2.3.2 Strahlaufweitungsoptik.....	41
2.3.3 Parabolspiegel.....	42
2.3.4 Ramanoptik.....	44
2.3.5 Justageoptik.....	47

Teil II – Spitzenverstärkte Ramanspektroskopie und -mikroskopie im UHV.49

Kapitel 3 – Experimentelle Grundlagen.....	50
3.1 Justage des optischen Aufbaus.....	50
3.2 Spitzenpräparation.....	54
3.3 Probenpräparation.....	55
3.4 Ablauf eines Experiments.....	57
3.5 Eichung des Rastertunnelmikroskops.....	58
Kapitel 4 – Experimentelle Ergebnisse.....	60
4.1. Silizium.....	60
4.1.1 Abweichung der optischen Achse des Parabolspiegels.....	60
4.1.2 Laterale Ausdehnung des Fokus.....	62
4.1.3. Spitzenverstärkung des Ramansignals.....	64
4.1.4 Einfluss der Polarisierung auf Verstärkungsfaktor und Signalkontrast.....	65
4.2 Brillantkresylblau.....	70
4.2.1 Ausbleichen des Adsorbats.....	70
4.2.2 Spitzenverstärkung.....	73
4.2.3 Laterale Auflösung (aSNOM im Ramanmodus).....	81
Zusammenfassung und Ausblick.....	88
Literaturverzeichnis.....	92
Danksagung.....	105