
Einleitung

Nanotechnologie - in diesem Begriff spiegelt sich der Trend zur Miniaturisierung naturwissenschaftlicher Instrumente und deren Wirkungsbereiche wider. Als ihr Begründer gilt Richard Feynman, der bereits 1959 in seinem Vortrag „There’s plenty of room at the bottom“ [1] die Manipulation einzelner Atome in Betracht zog. Heute wird die Nanotechnologie als Überbegriff für Materialien oder Verfahren verwendet, die Strukturen in der Größenordnung von 1–100 nm nutzen. Der Fortschritt in diesem Feld ist direkt von der Weiterentwicklung hochauflösender Analysetechnik abhängig. So ermöglicht die Erfindung der Rastertunnel- (STM, engl. Scanning Tunneling Microscopy) [2] und Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. Atomic Force Microscopy) [3] die Abbildung von Oberflächen im atomaren Maßstab. Durch die Entwicklung der Rasternahfeldmikroskopie (SNOM, engl. Scanning Nearfield Optical Microscopy) [4, 5] lassen sich auch optische Eigenschaften wie die Fluoreszenz einer Probe mit einem hohen Auflösungsvermögen untersuchen. Prinzipiell kann die Auflösung von SNOM durch Verringerung der Apertur bis auf wenige Nanometer verbessert werden. Gleichzeitig aber werden Transmission (Anregung) und Emission (Fluoreszenz, Rückstreuung) dadurch massiv herabgesetzt; eine Auflösung unterhalb 50 nm erreicht man daher kaum. Ohnehin beschränkt sich der Einsatz der Fluoreszenzspektroskopie auf Substanzen, die im sichtbaren Bereich absorbieren; und selbst dann erhält man keine detaillierte chemische Information über die Probe. Im Gegensatz dazu erlaubt die Raman-spektroskopie [6] eine eindeutige Identifizierung eines Adsorbates sowie seiner Adsorptionsplätze und -geometrie. Die Raman-spektroskopie liefert aber für eine Adsorbatmolekulare wegen des kleinen Streuquerschnitts der inelastischen Streuung ($\sim 10^{-31}$ – 10^{-28} cm²) und der geringen Anzahl der adsorbierten Moleküle keine ausreichende Signalintensität. Durch Adsorption auf angerauten Silberelektroden [7-9] oder Silberkolloiden [10, 11] kann die Ramanintensität jedoch um mehrere Größenordnungen gesteigert werden, so dass sogar

die Detektion einzelner Moleküle möglich ist. Ausgelöst wird dieser Effekt durch eine effiziente Kopplung der Photonen an die Oberflächenplasmonen kleiner Substratteilchen und der damit verbundenen Verstärkung des elektromagnetischen Nahfeldes. Innerhalb des Teilchenensembles einer rauen Oberfläche existieren bestimmte bevorzugte Teilchenanordnungen, in deren Umgebung die Feldverstärkung besonders groß ist. Ein großer Teil der gesteigerten Signalintensität stammt von wenigen dieser sogenannten „hot spots“ [12, 13] wie z. B. Teilchendimeren oder Bereichen mit einer starken Krümmung der Oberfläche. Leider ist der Einsatzbereich der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (SERS, engl. Surface Enhanced Raman Spectroscopy) [14-16] aufgrund der Notwendigkeit eines rauen Kupfer-, Silber- oder Goldsubstrats sehr begrenzt. Trotz der geringen Reichweite des verstärkten Nahfeldes erreicht man mit dieser Methode auch keine verbesserte Auflösung, da die „hot spots“ auf der Substratoberfläche verteilt sind und ihre Lage unbekannt ist.

Folgendes Gedankenexperiment liegt nahe: Man bringe einen einzelnen „hot spot“ in die unmittelbare Nähe einer beliebigen Probe. Dann sollten dort ebenfalls sowohl Anregung als auch Emission aller optischen Prozesse verstärkt werden. Koppelt man diesen „hot spot“ mit einer Rastereinheit, so erreicht man, gemäß der Ausdehnung des verstärkten Nahfelds, eine geringe räumliche Auflösung der optischen Antwort der Probe. Einen geeigneten „hot spot“ stellt Rechnungen zufolge auch ein sphärisches Teilchen im Tunnelkontakt zu einer ebenen Substratoberfläche dar [17, 18]. Daraus entstand die Idee, eine feine AFM- bzw. STM-Spitze aus Gold oder Silber als Verstärker des elektromagnetischen Nahfelds einzusetzen [19], was schließlich zur Entwicklung der aperturlosen Rasternahfeldmikroskopie (aSNOM, engl. aperatureless Scanning Near-Field Optical Microscopy) [20-22] führte. Eine Anwendung findet aSNOM u. a. in der spitzenverstärkten Ramanspektroskopie (TERS, engl. Tip Enhanced Raman Spectroscopy) [23-26]. Bei TERS wird unterhalb der Spitze in einem Bereich von wenigen Nanometern das Ramansignal einer Probe enorm verstärkt. Daher können mit aSNOM im Ramanmodus Oberflächen mit einer entsprechend hohen optischen Auflösung charakterisiert werden [27-30].

Bisher konnten TERS-Messungen ausschließlich in der Gasphase durchgeführt werden. Um TERS für reaktivere Materialien, die z. B. für die Katalysatorforschung von Interesse sind, zugänglich zu machen, muss sein Einsatzbereich zwingend auf das Ultrahochvakuum (UHV) ausgeweitet werden. Die Anwendung von TERS im UHV würde auch noch weitere intrinsische Vorteile mit sich bringen. Dazu gehören u. a. eine eindeutigere Charakterisierung der Oberfläche hinsichtlich Struktur und Belegung, eine verbesserte Kontrolle des Adsorbates, die Vermeidung der Verunreinigung der Spitze und des Substrats und die Möglichkeit des Einsatzes bei tiefen bzw. hohen Temperaturen. Der Betrieb im UHV stellt allerdings bezüglich Materialauswahl, Bedienbarkeit und räumlicher Effizienz der Konstruktion erhöhte Anforderungen an das Instrument.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird ein neuartiges Mikroskop mit Parabolspiegeloptik für die Beobachtung spitzenverstärkter optischer Prozesse im Ultrahochvakuum beschrieben. Das Mikroskop kombiniert ein Rastertunnelmikroskop mit einem aperturlosen optischen Nahfeldmikroskop. Es ermöglicht die simultane Mikroskopie mit dem SPM mit atomarer Auflösung, optische Mikroskopie mit etwas reduzierter Auflösung von einigen Nanometern und Spektroskopie, d. h. chemische Analyse bzw. Identifizierung. Bei den optischen Verfahren können (mittels Nahfeldwechselwirkung massiv verstärkte) Ramanstreuung, Fluoreszenz, aber auch andere lineare und nichtlineare optische Prozesse zur Gewinnung lokaler chemischer und struktureller Informationen verwendet werden. Es können Adsorbate auf Oberflächen, aber auch dünne Schichten und Nanostrukturen untersucht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit werden erste experimentelle Ergebnisse für eine Siliziumprobe sowie molekulare Adsorbate auf monokristallinen Gold- und Platinoberflächen präsentiert. Unter anderem wurden einige Geräteeigenschaften wie die Anforderungen an die Genauigkeit der Justage und die Größe des Fokus mit dem Parabolspiegel ermittelt. Das Hauptaugenmerk liegt jedoch auf der Untersuchung methodenspezifischer Eigenschaften wie der Feldverstärkung durch die Tunnelspitze, des Einflusses der Polarisation auf die Ramanverstärkung bzw. den Signalkontrast, der Ausbleichrate von Adsorbaten im Vakuum und in

oxidativer Atmosphäre sowie des Auflösungsvermögens der spitzenverstärkten Ramanmikroskopie.