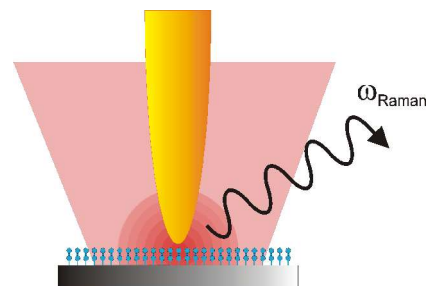
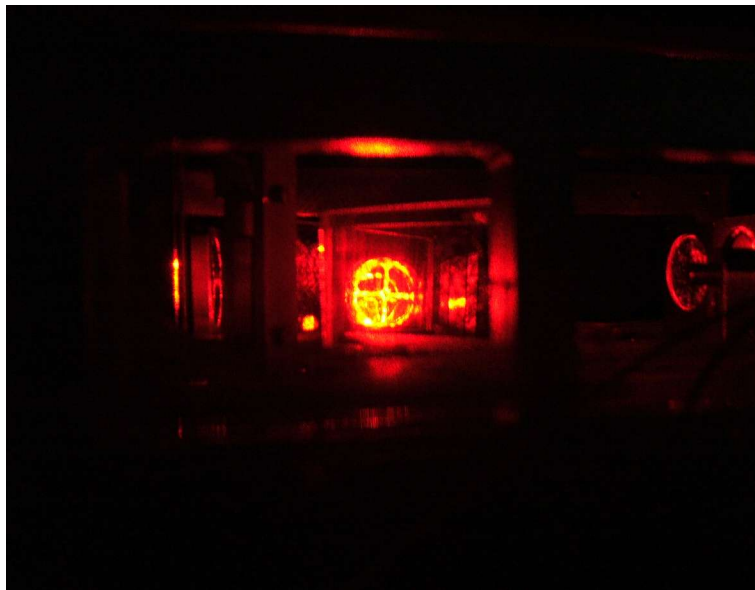


---

## Teil II

# Spitzenverstärkte Ramanspektroskopie und -mikroskopie im UHV



---

## Kapitel 3 – Experimentelle Grundlagen

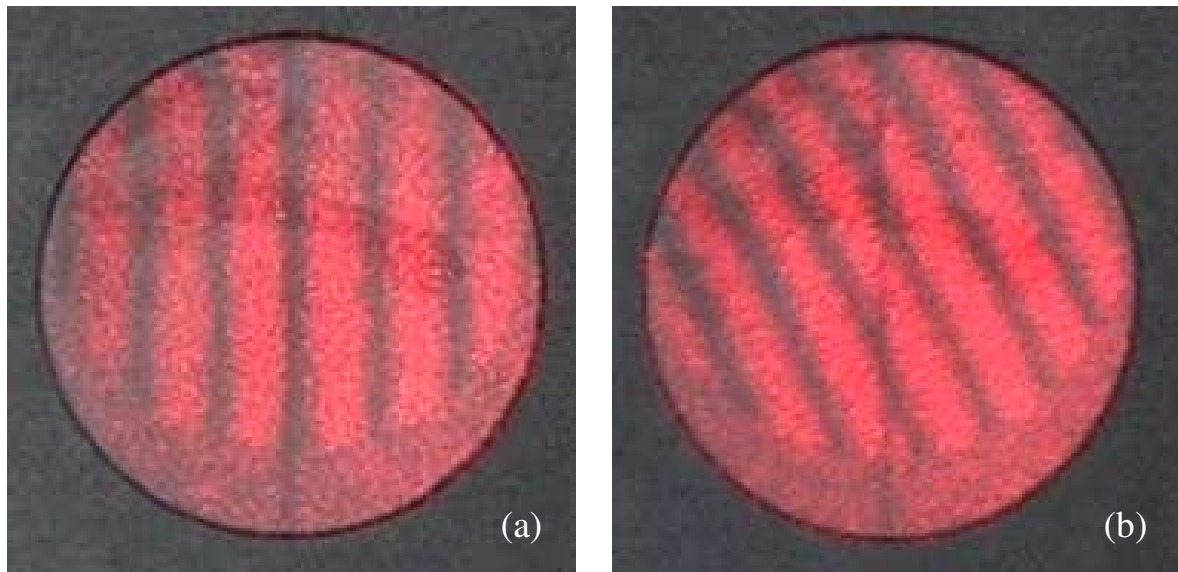
In diesem Kapitel werden alle nötigen Maßnahmen zur Vorbereitung und Durchführung der Experimente im Detail beschrieben.

### 3.1 Justage des optischen Aufbaus

Abgesehen vom Parabolspiegel werden die optischen Bauteile außerhalb der Vakuumkammer justiert. Die Einstellung des Parabolspiegels dagegen muss nach jedem Proben- oder Spitzenwechsel erneut durchgeführt werden.

Zur Abbildung eines möglichst scharfen Fokus benötigt der Parabolspiegel einen möglichst parallelen Einfallstrahl. Die Strahlqualität wird mit Hilfe eines sogenannten Shear Plate überprüft. Dabei handelt es sich um eine dicke, keilförmige und unbeschichtete Planplatte von hoher optischer Qualität. Bei einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  erzeugen die vordere und hintere Fläche Reflexionen von beinahe gleicher Intensität. Durch die Dicke der Platte werden die Wellenfronten zueinander lateral versetzt. Ihre Interferenz führt zu einer Serie von hellen und dunklen Linien, die auf einem Schirm abgebildet werden. Sind diese wie in Abbildung 3.1 (a) parallel zu einer Referenzlinie, so ist auch der einfallende Strahl parallel. Bei einem divergenten oder konvergenten Strahl ist das Linienmuster wie in Abbildung 3.1 (b) bezüglich dieser Linie schräggestellt. Das hier verwendete Shear Plate hat eine Kollimationsauflösung von  $\sim 200 \mu\text{rad}$ .

Bei der Kontrolle der Strahlqualität muss beachtet werden, dass die verwendeten Kantenfilter leicht gewölbt sind und deshalb den Strahl verändern. Aus diesem Grund muss die Kontrolle im Strahlengang vom Parabolspiegel aus gesehen immer vor dem Kantenfilter erfolgen.



*Abb.3.1 Interferenzmuster auf dem Shear Plate. (a) Paralleler Einfallstrahl, (b) divergenter Einfallstrahl.*

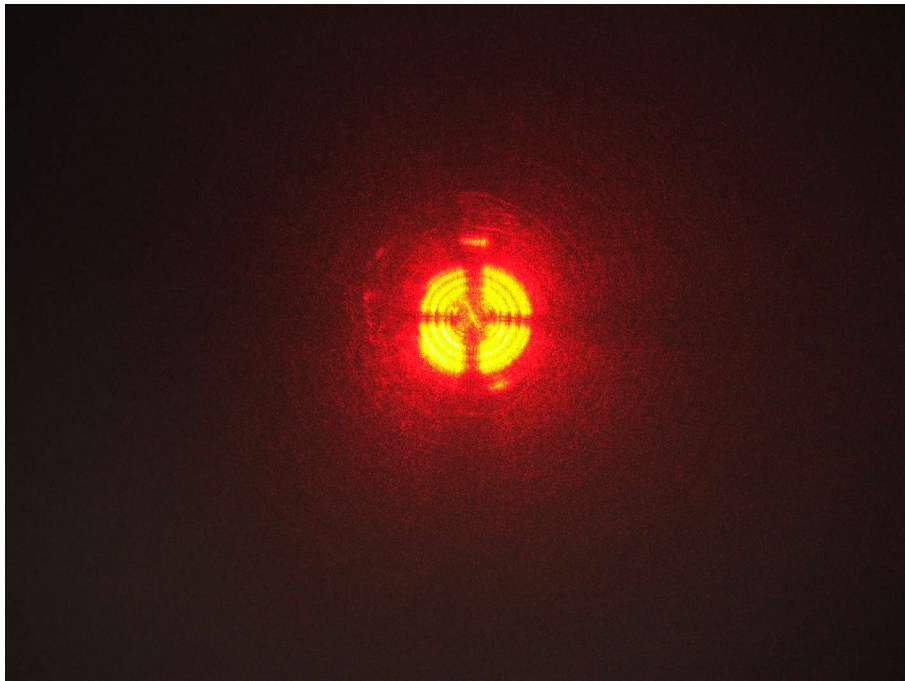
Das durch den Strahlteiler seitlich ausgekoppelte Licht wird außerhalb der Vakuumkammer mit der oben beschriebenen Justageoptik auf einer CCD-Fläche abgebildet.

Zur Justage wird ein Si-Wafer als Probe eingesetzt. Im ersten Schritt werden die Kollimationsobjektive justiert, so dass der Strahl vor dem Parabolspiegel parallel ist. Für Objektiv 2 wird dazu das Licht eines Diodenlasers mit einer Wellenlänge von 650 nm in eine Singlemodedefaser eingekoppelt, deren Licht von den Kantenfiltern nicht geblockt wird. Die Verwendung einer etwas längeren Wellenlänge bei der Fokussierung dieses Objektivs ist außerdem vorteilhaft, da es zur Abbildung des ebenfalls rotverschobenen Ramanlichts dient. Die Singlemodedefaser wird später durch eine Multimodedefaser ersetzt, um Licht unterschiedlicher Wellenlängen zu transferieren. Da letztere ein Speckelmuster im austretenden Lichtstrahl erzeugt, eignet sie sich jedoch nicht für die Einstellung der Strahlform mit dem Shear Plate.

Anschließend werden beide Lichtstrahlen durch Verstellung der Glasprismen zentral auf den Parabolspiegel gerichtet. Danach wird die optische Achse des Parabolspiegels parallel

zur Propagationsrichtung des Diodenlichtstrahls aus Objektiv 2 ausgerichtet. Dies geschieht, indem der Fokus des an der Probenoberfläche und an der planen Vorderfläche des Spiegels reflektierten Lichts auf der CCD-Fläche zur Übereinstimmung gebracht und scharf abgebildet wird. Weil hier eine Abweichung im Bereich von  $0,001^\circ$  bereits zu deutlichen Veränderungen des Fokus führt [88, 89], wird die Schrittgröße der Piezomotoren des Verstelltischs möglichst klein gewählt. Dazu wird die an den Motoren anliegende Spannung verringert. Die Einstellung der minimalen Spannung muss für jeden Piezomotor individuell erfolgen, da diese eine jeweils unterschiedliche Last bewegen.

Im letzten Schritt der Justage außerhalb des Vakuums wird der Laser aus Kollimatorobjektiv 1 dazugeschaltet und dessen Fokus durch Verstellung des Kantenfilters 1 mit dem Fokus des Diodenlichts zur Deckung gebracht.



*Abb. 3.2 Reflexion des Laserlichts an der Probenoberfläche im Fokus des Parabolspiegels.*

Zur abschließenden Fokussierung auf die Tunnelspitze im Vakuum wird zunächst das von der Probenoberfläche reflektierte Licht direkt auf einem Schirm betrachtet. Ein solches Bild wird in Abbildung 3.2 gezeigt. Der obere Lichtfleck stammt von der Reflexion an der planen Front des Spiegels. In der Projektion ist dann ein doppelter Schatten der Spitze, vom einfallenden und vom reflektierten Licht, zu sehen. Die Lage des Schattens gibt Aufschluss über die Lage der Spitze relativ zum Fokus. Durch die Verschiebung des Parabolspiegels entlang der Spiegelebene wird der Fokus in die Nähe der Tunnelspitze bewegt. Aufgrund der Bohrung, durch die die Spitze eingeführt wird, ist der Hohlraum des Spiegels in einem konischen Bereich über dem Fokus unbeleuchtet. Sobald der Schaft der Spitze in diesen Bereich eingetreten ist, wirft er keinen Schatten mehr, und die restliche Feineinstellung erfolgt anhand des Bildes der CCD-Fläche.

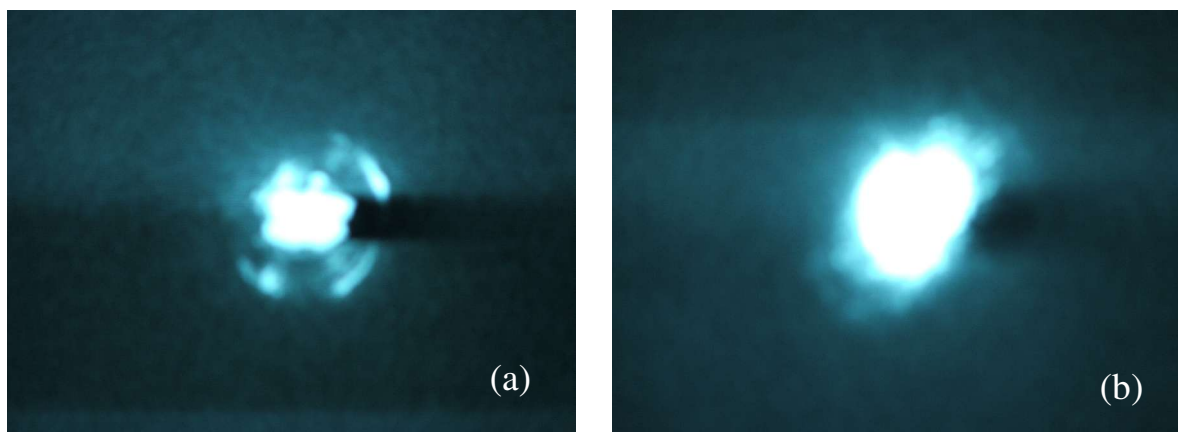


Abb. 3.3 *Abbildung des Fokus auf der Probenoberfläche. (a) Spitze um  $1\ \mu\text{m}$  von der Oberfläche zurückgezogen, (b) Spitze im Tunnelkontakt.*

Dort wird dann die Reflexion des Lichts am Spitzenscheitel sichtbar. Dieser wird mit der Reflexion von der Probe zur Deckung gebracht. Durch Zurückziehen der Spitze wird kontrolliert, ob die Lichtstreuung an der Spitze symmetrisch erfolgt, d. h., der Fokus sich nicht seitlich auf der Spitze befindet. Dann sollte, abgesehen vom Schatten der Stege des Probenhalters, ein möglichst gleichmäßiger Ring wie in Abbildung 3.3 (a) zu sehen sein. Bei

dem Lichtfleck im Mittelpunkt handelt es sich um den Fokus auf der Probenoberfläche. Die Spitze ist auf diesem Bild ca.  $1\ \mu\text{m}$  von der Oberfläche zurückgezogen. Abbildung 3.3 (b) zeigt den Fokus auf derselben Spitze im Tunnelkontakt. Die Lichtintensität (Rayleighstreuung) ist in diesem Fall deutlich sichtbar gesteigert.

Bei der  $x,y$ -Verstellung des Parabolspiegels während der Fokussierung auf die Spitze verändert sich durch die immer vorhandene Neigung der Probenoberfläche deren Abstand zum Fokus, d. h., es ist immer auch eine Korrektur in  $z$ -Richtung notwendig.

## 3.2 Spitzenpräparation

Um eine Nahfeldverstärkung durch Anregung der lokalen Oberflächenplasmonen in der Tunnelspitze zu erzielen, wird hier als Spitzenmaterial Gold gewählt. Neben dem Material sind Form und Beschaffenheit der Tunnelspitze äußerst wichtig für den Verstärkungsfaktor und die Ausdehnung des elektromagnetischen Felds. Eine ideale Spitze für TERS zeichnet sich durch einen Kurvenradius von kleiner  $100\ \text{nm}$  und eine glatte Oberfläche aus [56, 98]. Es gibt verschiedene Vorgehensweisen bei der Herstellung solcher Goldspitzen [99-102].

Die hier verwendeten Tunnelspitzen werden elektrochemisch aus Golddraht mit einem Durchmesser von  $0,25\ \text{mm}$  geätzt. Als Ätzlösung wird eine Lösung aus rauchender Salzsäure und Ethanol zu gleichen Teilen verwendet [101]. Als Gegenelektrode wird ein Ring mit  $10\ \text{mm}$  Durchmesser aus Golddraht mit einem Durchmesser von  $1\ \text{mm}$  verwendet. Der Spitzendraht wird mittig durch den Ring in den Elektrolyten eingetaucht. Die Eintauchtiefe sollte zwischen  $1\text{--}2\ \text{mm}$  liegen, um ein zu frühes Abreißen des Drahtes zu verhindern. Eine Gleichspannung von  $2,4\ \text{V}$  wird angelegt, wobei der Spitzendraht als Kathode geschaltet wird. Ein weiteres Ätzen der Spitze nach dem Abreißen des unteren Drahtstücks wird durch eine Ätzstoppelektronik vermieden, die bei Unterschreiten eines Schwellenstroms die Spannung abschaltet. Anschließend wird die Spitze gründlich mit Millipore-Wasser abgespült.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Tunnelspitzen wie in Abbildung 3.4 zeigen, dass mit dieser Methode reproduzierbar Spitzen mit Kurvenradien von 15–20 nm hergestellt werden können.

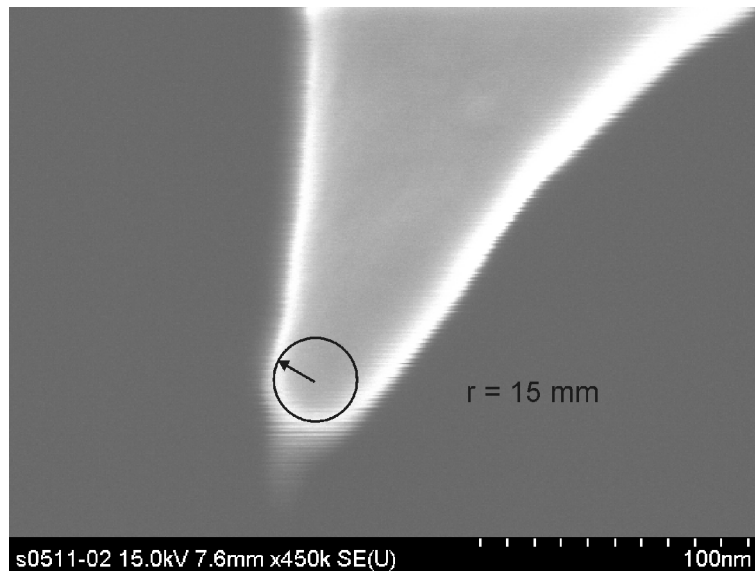


Abb. 3.4 Aufnahme einer Tunnelspitze mit dem Rasterelektronenmikroskop.

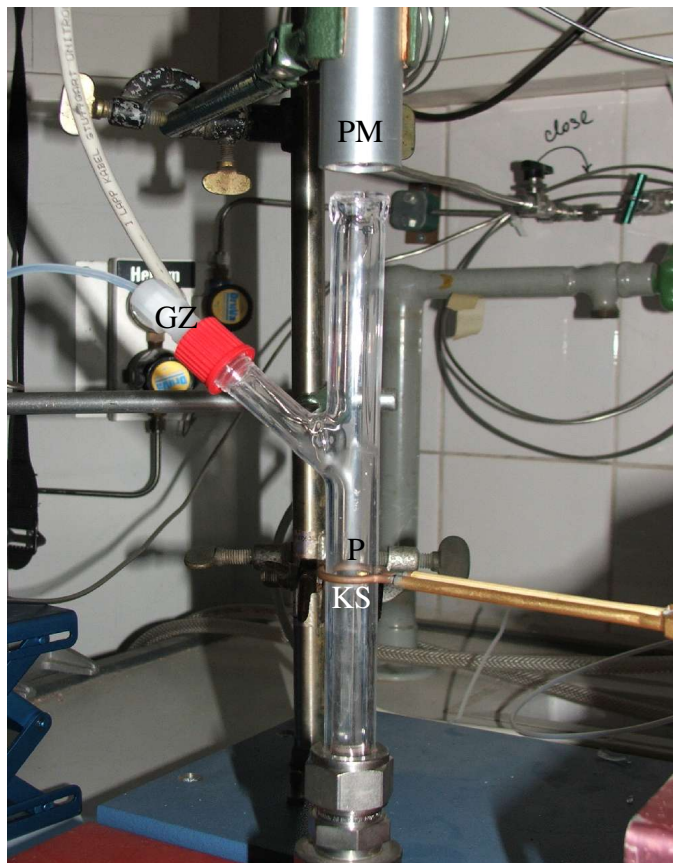
### 3.3 Probenpräparation

Die Proben bestehen aus einem Zylinder mit 3 mm Durchmesser und 1,5 mm Höhe. Auf der Rückseite befindet sich ein Stab mit 1,5 mm Durchmesser und 3,5 mm Länge. Dieser wird zur Montage der Probe in das Rohr am Probenhalter gesteckt und mit einer Schraube fixiert.

Zur Präparation der einkristallinen Oberflächen werden die Proben zwei Minuten lang unter Ar-Atmosphäre mit Hilfe eines Hochfrequenzgenerators in einer Kupferdrahtschleife induktiv ausgeglüht. Der verwendete Aufbau ist in Abbildung 3.5 zu sehen. Die Ausglüh-

temperatur, die mit einem Pyrometer kontrolliert wird, beträgt 900 °C für den Au(111)-[103] bzw. 1200 °C für den Pt(111)-Kristall [104].

Die Adsorption einer Monolage Brilliantkresylblau erfolgt aus  $10^{-6}$  M Lösung, die einer ge-ringeren Bedeckung aus  $10^{-8}$  M Lösung in Millipore-Wasser. Dazu wird ein Tropfen der Lösung nach Abkühlen des Kristalls einige Minuten lang auf die Probenoberfläche gegeben und anschließend mit reinem Millipore-Wasser abgespült. Nach dem Experiment wird die Probe in Caroscher Säure gereinigt und vor dem erneuten Ausglühen gründlich mit Millipore-Wasser gespült.



*Abb. 3.5 Induktionsheizung zur Probenpräparation. P Probe, KS Kupferschlaufe, GZ Gaszufuhr, PM Pyrometer.*



Die Graphit- und Siliziumproben werden mit Silberleitlack auf eine M1,4-Edelstahlschraube geklebt. Zur Präparation der Graphitoberfläche werden einige Schichten des Graphits mit einem Klebestreifen abgelöst. Kurz vor dem Experiment wird die dünne Oxidschicht des Siliziumwafers durch Ätzen in 40 %iger Flusssäure entfernt.

### **3.4 Ablauf eines Experiments**

Hier wird der Ablauf eines UHV-TERS-Experiments mit Probenvorbereitung außerhalb des Vakuums beschrieben. Zunächst werden die Probe ohne Adsorbat und die Tunnelspitze in die Hauptkammer transferiert und in das STM eingesetzt. Nach der Justage des Parabolspiegels und der Fokussierung auf den Tunnelkontakt wird die Tunnelspitze zurückgezogen und die Probe wieder entfernt. Die Adsorption erfolgt erst nach der Justage, da diese einige Zeit in Anspruch nimmt, in der das Adsorbat vom Laserlicht ausbleichen könnte. Nach der Adsorption wird die Probe erneut eingesetzt und abgewartet, bis der Druck in der Hauptkammer auf den Ausgangswert vor dem Transfer gesunken ist. Dann wird die Spitze angenähert und die Oberfläche mit dem STM abgebildet. An einem geeigneten Punkt der Oberfläche wird die Messung gestoppt und die Spitze im Tunnelkontakt belassen. Dann wird die TERS-Messung mit Bestrahlung durch das Laserlicht und Aufnahme des Ramanstreulichts mit der CCD-Kamera gestartet. Die hier gezeigten Messungen an Adsorbaten wurden mit radialer Polarisation des Laserlichts sowie einer Laserleistung von 0,4 mW auf der Probe und einer Integrationszeit von 1 s durchgeführt. Nach dem Experiment wird die Probe entfernt und ein Spektrum mit dem Laserfokus auf der Spitze allein aufgenommen. Sind dann keine Ramanbanden des Adsorbats zu sehen, ist sicher, dass das Ramanspektrum vom Adsorbat auf dem Substrat und nicht von einer Verunreinigung der Tunnelspitze stammt.

### 3.5 Eichung des Rastertunnelmikroskops

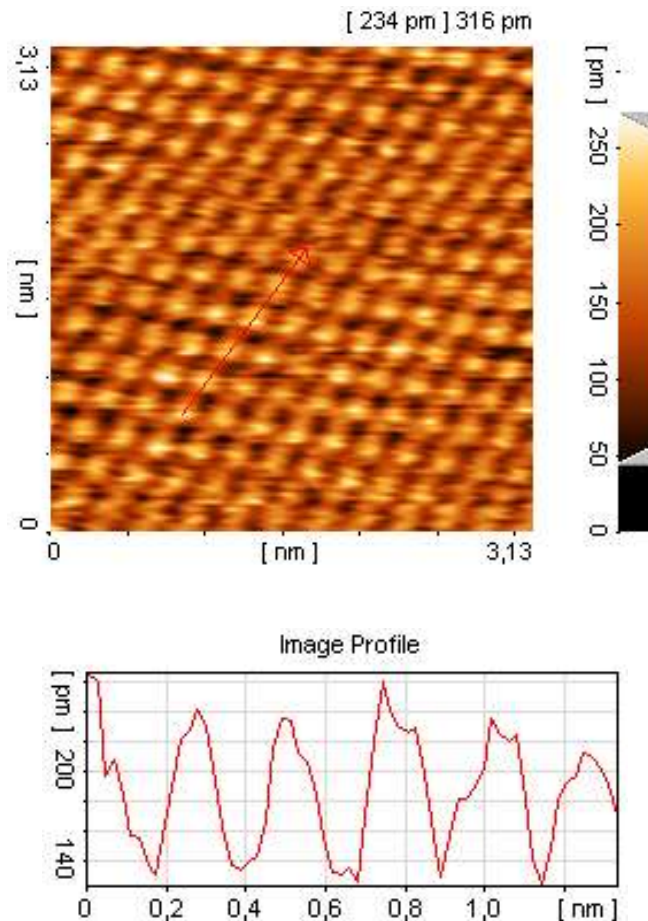


Abb. 3.6 *STM-Aufnahme einer HOPG-Oberfläche.*

Für die quantitative Auswertung der Aufnahmen des Rastertunnelmikroskops ist eine Eichung des Piezoröhrchens der Rastereinheit notwendig, d. h., die Spannungsabhängigkeit der Auslenkung in den drei Raumrichtungen muss bestimmt werden. Dazu wird hier die Messung an einer Oberfläche von hochorientiertem Pyrographit herangezogen. Graphit ist gut zur Eichung geeignet, da sich leicht atomar flache und saubere Oberflächen wie in Abbildung 3.6 präparieren lassen, die über eine große Welligkeit verfügen. In z-Richtung

wird die Piezokeramik an einer monoatomaren Stufe, die eine Höhe von  $3,4 \text{ \AA}$  hat, geeicht. Die Eichung in  $x$ - und  $y$ -Richtung erfolgt anhand der Gitterkonstanten der Oberfläche. Im Kristallgitter des Graphits gibt es zwei unterschiedliche Positionen der Kohlenstoffatome. In der einen Position haben die Atome einen direkten Nachbarn in der darunterliegenden Ebene, in der anderen nicht. Die Atome ohne erscheinen höher als die mit Nachbarn. Der Abstand zwischen zwei gleichwertigen Atomen beträgt  $2,5 \text{ \AA}$  [105].