

Entwicklung eines optischen Tiefemperatur-Raster-Nahfeld- Mikroskops

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Pascal M. Anger
geb. am 27. Juli 1972 in Stuttgart

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität Siegen
Siegen 2003
urn:nbn:de:hbz:467-421

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften an der Universität Siegen:

Referent: Prof. Dr. Alfred J. Meixner

Korreferent: Prof. Dr. Othmar Marti

Tag der mündlichen Prüfung: 30.5.2003

ediss: Dieses Werk erscheint gleichzeitig in elektronischer Form unter:
<http://www.ub.uni-siegen.de/epub/diss/anger.htm>
urn:nbn:de:hbz:467-421

Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurde ein optisches Raster-Nahfeld-Mikroskop entwickelt, das Messungen unter Ultrahochvakuum, starken Magnetfeldern und tiefen Temperaturen ermöglicht. Das Mikroskop ermöglicht sowohl Kraftmikroskopie mittels Scherkraftdetektion als auch Nahfeld und Fernfeld-Untersuchungen im sichtbaren spektralem Bereich. Zusätzlich wird durch ein angekoppeltes Spektrometer (mit einer Stickstoff gekühlten CCD-Kamera) das Spektroskopieren einzelner Positionen auf der Probenoberfläche ermöglicht. Aufgrund seiner guten Abbildungseigenschaften bei tiefen Temperaturen, wird zum Beleuchten eines kleinen Spots ($\approx 0.73 \cdot \lambda$) auf der Probe ein Parabolspiegel mit hoher numerischer Apertur ($NA \approx 1$) verwendet. Zusätzlich wird der Spiegel zum Einsammeln des von der Probe gestreuten oder emittierten Lichts verwendet. Zur in situ Grobpositionierung der Probe und Annäherung der Sonde an die Probenoberfläche wurden Schrittmotoren aufgebaut. Um eine lineare und reproduzierbare Feinpositionierung der Probe zu ermöglichen, wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Physik Instrumente, Waldbronn, eine geregelte Dreiachsen-Rastereinheit entwickelt, die bei kryogenen Temperaturen (8,5 K) einen Verstellbereich von $27 \mu\text{m}$ in lateraler und $2 \mu\text{m}$ in horizontaler Richtung ermöglicht.

Mit dem Mikroskop wurde das Temperaturverhalten von Rhodamin 6G Molekülen, die an Silber-Kolloiden adsorbiert sind, im Bereich von Raumtemperatur bis zu 8,5 K untersucht. In diesem Temperaturbereich wurden Raman-Spektren im Bereich von 300 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} aufgenommen. Die Anregung der Moleküle erfolgte bei den Experimenten sowohl durch eine Nahfeldsonde, als auch durch einen fokussierten Laserspot im konfokalen Betrieb. Viele der beobachteten Linien der Spektren konnten in Verbindung mit der Struktur der Moleküle gebracht werden. In Fernfeldmessungen wurden zeitliche spektrale Serien mit einer Integrationszeit von 1 s aufgenommen. Die Spektren zeigen ein Blinken der integralen Intensität bei 77 K und können daher als Indikator für die Detektion einzelner Moleküle gelten.

Summary

Within the frame of this work a scanning near-field optical microscope (SNOM) for investigations under ultrahigh vacuum conditions, strong magnetic fields and cryogenic temperatures was developed. The microscope offers force microscopy with shear-force detection as well as near-field and confocal investigations in the visible spectral region. A spectrograph with a liquid nitrogen cooled CCD-camera is attached to the optics allowing spectroscopic experiments on specific positions on the sample surface. Due to its suitability for cryogenic experiments in vacuum environment, a parabolic mirror with a high Numerical Aperture ($NA \approx 1$) is used for illumination of a small spot ($\approx 0.73 \cdot \lambda$) on the sample surface. The mirror is also used for collecting of the scattered or emitted radiation. For coarse positioning of the sample and the approach of the tip, stepper motors were built. In cooperation with Physik Instrumente, Waldbronn, a 3-axis scanning stage was developed to ensure a linearized and reproducible fine positioning of the sample. The stage offers a scan range of $27 \mu\text{m}$ in x - and y -direction and $2 \mu\text{m}$ in z -direction at cryogenic temperatures (8.5 K).

As an application of the microscope, the temperature dependence of the optical response from Rhodamine 6G (R6G) dye molecules dispersed on silver nano-particles or nano clusters were investigated. For optical excitation of the molecules, either an aperture probe or a focused laser spot in confocal arrangement were employed. Raman spectra were recorded in the wave number range between 300 cm^{-1} and 3000 cm^{-1} at room temperature down to 8.5 K. Many of the observed Raman lines can be associated with the structure of the adsorbed molecule. Intensity fluctuations in spectral sequences were observed in the confocal arrangement down to 77 K indicating a single-molecule detection sensitivity of the apparatus.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der optischen Mikroskopie	5
2.1	Optisches Auflösungskriterium	5
2.2	Parabolspiegeloptik	12
2.3	Theorie des optischen Nahfeldes	12
2.4	Nahfeldoptik	14
2.4.1	Nahfeld-Spitzen	14
2.4.2	Überblick der Techniken zur Abstandsregelung	16
2.4.3	Überblick über Tieftemperatur Nahfeldmikroskope	19
3	Instrumentelles	23
3.1	Optischer Aufbau des Mikroskops	23
3.1.1	Transmissionseffizienz der Optik	25
3.1.2	Messung des Strahldurchmessers am Spektrometerausgang	26
3.2	Der Parabolspiegel	27
3.2.1	Spiegelform	27
3.3	Vakuumanlage und Kammern	30
3.3.1	Aufbau des Systems	30
3.3.2	Proben/Spitzenwechsel	32
3.3.3	Helium-Bad-Kryostat	32
3.4	Messkopf	36
3.4.1	Schrittmotor für die Annäherung des Spiegels	37
3.4.2	Schrittmotor für die Grobpositionierung der Probe	37
3.4.3	Röhren-Piezoversteller	40
3.4.4	Geregelter Drei-Achsen-Piezoversteller	42
3.5	Abstandsregelung und Sondenmodul	53
3.5.1	Biegeschwingung der Nahfeldsonde	53
3.5.2	Aufbau und Halterung des Sondenmoduls	57
3.5.3	Scherkraftmodul	59
3.5.4	Justage des Sondenmoduls	67
3.6	Elektronik und Ansteuerung des Mikroskopkopfes	69
3.6.1	Phasendetektion der Faserresonanz	71
3.6.2	Spektrometeransteuerung	72

4	Experimente zur Charakterisierung des Mikroskops	73
4.1	Abbildung einer Punktlichtquelle	73
4.2	Drift während des Abkühlens	79
4.3	Aufbau mit Röhren-Piezoversteller	81
4.4	Aufbau mit linearisiertem Piezoversteller	85
4.4.1	Konfokale Messungen an Teststrukturen	86
4.4.2	Scherkraft-Experimente bei verschiedenen Temperaturen	90
5	Oberflächenverstärkte Raman-Streuung	93
5.1	Grundlagen des Raman-Effekts	94
5.2	Theorie des oberflächenverstärkten Raman-Effekts	97
5.2.1	Elektromagnetische Verstärkung	97
5.2.2	Chemische Verstärkung	99
5.3	SERS bei verschiedenen Temperaturen	99
5.4	Nahfeldmikroskopische Untersuchungen	102
5.4.1	Präparation der Proben	102
5.4.2	SERRS an R6G bei Raumtemperatur	105
5.4.3	SERRS an R6G bei kryogenen Temperaturen	108
5.5	Untersuchungen im Fernfeld	114
6	Zusammenfassung	121

Kapitel 1

Einleitung

Durch die Einführung des Rastertunnelmikroskops (scanning tunneling microscopy - STM) von Binnig und Rohrer [1] im Jahre 1982 und eine damit verbundene Auflösung von atomarer Skala, wurde eine Welle von Entwicklungen verschiedenster Rastersondenmikroskope ausgelöst. Diese Mikroskope verbindet alle ein punktwises Abrastern der Probe mit einer winzigen Detektorspitze. Die physikalischen Messgrößen variieren mittlerweile von elektrischem Strom in Tunnelkontakten, über physikalische Kräfte (Normal- und Lateralkraftmikroskopie) und deren dynamisches Verhalten (Messung lokaler Steifigkeiten), akustische, thermische und magnetische Wechselwirkungen bis zur Messung lokaler elektromagnetischer Felder in der optischen Nahfeldmikroskopie. Wobei die Letztere durch das Prinzip bedingt immer in Kombination mit einer zweiten Wechselwirkung verwendet wird. Durch die immer weiter zunehmende spektrale optische Detektionsempfindlichkeit konnte im Jahre 1982 durch Moerner und Kador [2], die Fluoreszenz von einzelnen Molekülen nachgewiesen und somit die untersuchten Mengen bei optischen Analysen an ein ultimatives Limit ($1,66 \cdot 10^{-24}$ mol) gebracht werden. Dadurch lassen sich Prozesse untersuchen, die bei Ensemble-Messungen verborgen bleiben. Die Kombination aus lateraler räumlicher Auflösung der Nahfeldmikroskopie und der optischen Detektionsempfindlichkeit einzelner Moleküle ist in vielerlei Hinsicht interessant. Man erhält so z.B. Informationen über den Einfluss der Umgebung auf die einzelnen Moleküle und kann diese als Sonden verwenden, um Diffusionsprozesse oder Bewegungen zu untersuchen oder eine Korrelation zwischen Topographie und optischem Signal herstellen. Dadurch lassen sich auch genaue Lagebestimmungen durchführen bzw. die Orientierung einzelner Moleküle in ihrer Umgebung untersuchen.

In den letzten zwei Dekaden wurden die Rastersondenverfahren stetig weiterentwickelt und dadurch ein erheblicher Beitrag geleistet, um die Tür zur Nanotechnologie zu öffnen. Durch die Manipulation immer kleinerer Gegenstände, bis hin zu einzelnen Atomen, können sehr kleine und komplizierte Strukturen hergestellt werden. Zur Analyse dieser Strukturen müssen daher geeignete Verfahren zur Verfügung stehen. Vor allem die immer weitere Miniaturisierung bei Halbleiterbauelementen zeigt diesen Trend deutlich. Diese sehr aufwendigen Bauelemente müssen unter absolut sauberen und konstanten Arbeitsbedingungen hergestellt und auch analysiert werden. Um diese Bedingungen zu schaffen, werden häufig Ultrahochvakuum-Anlagen¹, mit Drücken von weniger als 10^{-10} mbar eingesetzt. Bei diesen Drücken ist der Restgasanteil in der Anlage so gering, dass auch reaktive Substratoberflächen über längere Zeiträume frei von Adsorbaten untersucht werden können. Dies ist eine gängig eingesetzte Technologie, um atomare

¹Ultrahochvakuum wird im Folgenden mit UHV abgekürzt

Auflösung bei der Rastertunnelmikroskopie und der Rasterkraftmikroskopie zu erreichen. Diese beiden Mikroskopietechniken sind allerdings nur in geringem Maße in der Lage spektroskopische Informationen der Probenoberfläche zu liefern. Da allerdings die Spektroskopie mit hoher Ortsauflösung und sichtbarem Licht eine Fülle von Analysemöglichkeiten bietet, ist es wünschenswert diese zu implementieren. Ziel dieser Arbeit war aus diesem Grund, diese Lücke mit einem Tieftemperatur-Nahfeldmikroskop für den Einsatz unter Ultrahochvakuum-Bedingungen und hohen Magnetfeldern zu schließen. Für den Aufbau des Mikroskops wurden Aspekte, die für einen kommerziellen Vertrieb erforderlich sind berücksichtigt. Entgegen der Vielzahl von kommerziell erhältlichen Nahfeldmikroskopen für Raumtemperatur, gibt es bisher nur einen Aufbau für Nahfelduntersuchungen bei tiefen Temperaturen². In diesem Aufbau kommt ein Ellipsoidspiegel zum Einsammeln des Lichts zum Einsatz. Bei tiefen Temperaturen wird ein Verstellbereich von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ in lateraler Richtung ermöglicht. Dieser Verstellbereich ist allerdings bei den typischen lateralen Auflösungen von etwa 50-100 nm, die mit einer guten Glasfaser-Nahfeldsonde erzielt werden, sehr klein. Gerade die tiefen Temperaturen bieten allerdings die Voraussetzung für eine Fülle von Experimenten. Man denke z.B. an quantenoptische Korrelationsexperimente mit einzelnen Photonen. Diese lassen sich nur mit geeigneten Lichtquellen - einzelne Moleküle - durchführen, die bei Raumtemperatur nicht die nötige Stabilität haben, um über längere Zeiträume zu fluoreszieren. Gerade die Frage: „Was ist Licht?“ bot in der Vergangenheit und bietet weiterhin viel Diskussionsstoff (z. B. Welle-Teilchen-Dualismus des Lichts oder Interferenzexperimente mit einzelnen Photonen). Auch bei der Bestimmung von fundamentalen Größen, wie der natürlichen Lebensdauer einzelner elektronischer Zustände in Molekülen, sind tiefe Temperaturen unumgänglich, da die natürliche Linienbreite der elektronischen Übergänge schon bei Temperaturen über 10 K stark verbreitert ist. Bei Halbleitern nimmt die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination angeregter Ladungsträger mit abnehmender Temperatur stark zu. Hier sei das große Interesse an Halbleiter-Quantentöpfen und Laserdioden erwähnt, die bei tiefen Temperaturen und teilweise in hohen Magnetfeldern untersucht werden.

Ein sehr weit verbreitetes optisches Analyseverfahren ist die Raman-Spektroskopie. Sie gibt Aufschluss über die Vibrationsniveaus und Bindungsverhältnisse von Molekülen und liefert somit substanzspezifische Informationen, die es erlaubt aufgrund der Spektren Moleküle zu identifizieren. Der Streuquerschnitt der Raman-Streuung ist allerdings um mehrere Größenordnungen kleiner als der Fluoreszenzstreuquerschnitt, was eine Untersuchung bei geringen Konzentrationen sehr schwierig machte. Fleischmann et al. [3] entdeckten im Jahre 1974 an einer chemisch aufgerauten Silberelektrode eine starke Zunahme der Raman-Streuung von Pyridin um mehrere Größenordnungen. Durch die Oberflächenverstärkung ist die Detektionsempfindlichkeit stark erhöht und es konnte in den Pionierarbeiten von Kneipp et al. [4] und Nie und Emory [5] gezeigt werden, dass das Raman-Signal einzelner adsorbierter Moleküle nachgewiesen werden kann. Für die Ursache der Oberflächenverstärkung werden in der Literatur zwei Anteile voneinander getrennt diskutiert. Zum einen ist das elektrische Feld in der Nähe von Kanten an der Oberfläche lokal verstärkt und führt so zu einer elektromagnetischen Verstärkung. Zum anderen kann es durch Ladungstransfer zwischen der Metalloberfläche und den Molekülen zu einem Resonanzeffekt kommen, der so genannten chemischen Verstärkung. Über die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenverstärkung ist bisher nur sehr wenig bekannt. In der vorliegenden Arbeit wird das Temperaturverhalten der oberflächenverstärkten Raman-Streuung im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 8,5 K untersucht.

²attoSNOM LT-kit, wird vertrieben von attocube systems, München

Im anschließenden Kapitel 2 werden die optischen Grundlagen der klassischen Mikroskopie und eine kurze Einführung in die Theorie des optischen Nahfelds gegeben. Dabei wird auf das optische Auflösungsvermögen in der Mikroskopie eingegangen und es werden Konzepte aufgezeigt, wie man dieses noch verbessern kann. Des Weiteren wird ein Überblick der bestehenden Tieftemperatur-Mikroskope (sowohl Fernfeld- als auch Nahfeldmikroskope) gegeben, die eine Detektion einzelner fluoreszierender Moleküle ermöglichen und die Vorteile des hier verwendeten Parabolspiegelaufbaus mit hoher numerischer Apertur (NA) bei tiefen Temperaturen beleuchtet. In Kapitel 3 wird das während dieser Arbeit aufgebaute Mikroskop detailliert beschrieben und seine einzelnen Komponenten charakterisiert. Das Kapitel teilt sich auf, in einen Abschnitt über die externen optische Komponenten, einen über den Messkopf (mit Piezoverstellern, Schrittmotoren und Parabolspiegel) und einen über das System zur Erzeugung des Hochvakuums und der tiefen Temperaturen. In Kapitel 4 werden Messungen gezeigt, die den Gesamtaufbau charakterisieren und die Leistungsfähigkeit des Mikroskops demonstrieren. In Kapitel 5 wird eine Einführung in die Raman-Streuung und die in dieser Arbeit untersuchten oberflächenverstärkten Raman-Streuung gegeben. Des Weiteren wird ein Modell zur Temperaturabhängigkeit der Oberflächenverstärkung vorgestellt und orts aufgelöste Messungen an Rhodamin 6G Molekülen, die auf Silber-Kolloiden adsorbiert sind gezeigt. Die Moleküle wurden bei $\lambda = 532$ nm resonant angeregt. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 8,5 K sowohl im Nahfeld der Probe, als auch im konfokalen Betrieb des Mikroskops durchgeführt. Die Arbeiten zu Kapitel 3 und 5 sind nicht nur thematisch getrennt, sondern wurden auch an unterschiedlichen Orten durchgeführt. Das Mikroskop wurde bei der Firma OMICRON NanoTechnology in Taunusstein, ausgehend von der Idee eines konfokalen Nahfeldmikroskops mit einem Parabolspiegel der Arbeitsgruppe von Prof. Meixner an der Universität Siegen entwickelt. Nach der Fertigstellung des Mikroskops wurde dieses an der Universität Siegen in der Arbeitsgruppe von Prof. Meixner (Physikalische Chemie I) aufgebaut. Die Messungen, die in Kapitel 5 beschrieben werden, wurden von mir an der Universität Siegen durchgeführt.

Kapitel 2

Grundlagen der optischen Mikroskopie

Die klassische Lichtmikroskopie ist eine sehr weit verbreitete und gut entwickelte Methode, um einen Einblick in die Welt kleiner Teilchen zu erhalten. Es ist ein parallel arbeitendes Verfahren, das die Möglichkeit bietet mehrere Bereiche einer Probe, innerhalb des Gesichtsfeldes des verwendeten Mikroskop-Objektivs, simultan zu beobachten. Der optischen Auflösung bei Verwendung von sichtbarem Licht sind allerdings physikalische Grenzen gesetzt, die sich nur mit etwas Aufwand überwinden lassen. Auf die optische Auflösung der klassischen Mikroskopie und die Möglichkeit diese durch Messungen im Nahfeld der Probe zu steigern, soll im Folgenden genauer eingegangen werden.

2.1 Optisches Auflösungskriterium der klassischen Mikroskopie

Will man das Auflösungsvermögen von optischen Instrumenten berechnen, muss man die Wellennatur des Lichts berücksichtigen. Anders als die geometrische Optik erwarten lassen würde, breitet sich Licht nicht immer geradlinig aus. An Kanten kommt es zur so genannten Beugung, die durch Grimaldi im siebzehnten Jahrhundert zum erstenmal untersucht wurde. Dieser Effekt ist allen Wellen gemeinsam, ob es sich nun um Schall-, Licht- oder Materiewellen handelt. Sobald eine Wellenfront bezüglich ihrer Phase oder Amplitude durch ein Hindernis verändert wird, interferieren die verschiedenen Teile dieser Wellenfront hinter dem Hindernis und erzeugen dadurch die als Beugungsmuster bekannte Verteilung der Energiedichte. Eine einfache Darstellung der Beugung entsteht aus dem Fresnel-Huygens-Prinzip: Zu jedem Zeitpunkt sind alle Punkte einer Wellenfront als Quellen sphärischer Elementarwellen zu betrachten (deren Frequenz mit derjenigen der Primärwelle übereinstimmt). An jedem Punkt im Raum ist die Amplitude des optischen Feldes durch die Überlagerung aller dieser Elementarwellen gegeben (wobei deren Amplituden und relative Phasenlagen zu berücksichtigen sind). In diesem Zusammenhang ist wichtig, dass jedes optische Instrument, durch die endliche Öffnung beschränkt, nur einen Teil der vom Objekt ausgehenden Wellenfront einfangen kann und die dadurch entstehenden Beugungseffekte die optische Auflösung limitieren. Bei Beugungseffekten lassen sich zwei räumliche Bereiche unterscheiden [6], [7]:

Fresnelbeugung: Auch unter Nahfeldbeugung bekannt. Hierbei wird die Wellenfront direkt hinter dem beugenden Hindernis beobachtet. Das Hindernis ist trotz leichter Streifenbil-

dung an seinem Rand noch klar erkennbar. Beim Entfernen vom Hindernis werden die Streifen deutlicher.

Fraunhoferbeugung: Auch unter Fernfeldbeugung bekannt. Ist die Beobachtungsebene sehr weit vom Hindernis entfernt, ergibt sich ein Streifenmuster, das die Form des Hindernisses nicht mehr direkt erkennen lässt. Bei Veränderung des Abstandes verändert sich nur noch die Größe des Musters, aber nicht das Muster selber. Dieser Fall kann bei der Mikroskopie angenommen werden.

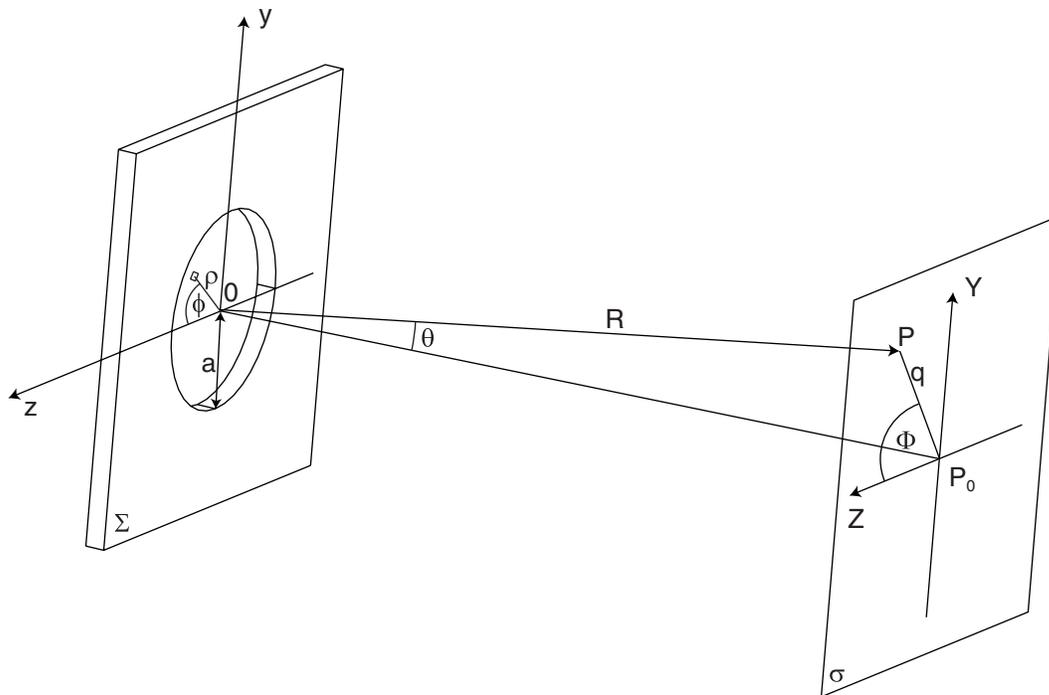


Abbildung 2.1: Geometrische Kenngrößen zur Beschreibung der Fraunhoferbeugung an einer kreisförmigen Öffnung.

Wir wollen nun die Fraunhoferbeugung einer ebenen Welle an einer kreisförmigen Öffnung betrachten. Eine typische Anordnung ist in [Abbildung 2.1](#) gezeigt. Unter Annahme der Fraunhoferbedingung ($|\vec{R}| \gg a$) kann die optische Störung E im Punkt P von einer beliebigen Öffnung folgendermaßen angesetzt werden [\[6\]](#):

$$E = \frac{\epsilon_A e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{R})}}{|\vec{R}|} \iint_{\text{Öffnung}} e^{i\vec{k} \frac{Yy + Zz}{|\vec{R}|}} dS. \quad (2.1)$$

Hierbei ist ϵ_A die Quellstärke pro Flächeneinheit, ω die Kreisfrequenz und \vec{k} der Wellenvektor des eingestrahlichten Lichts. Durch die kreisförmige Öffnung ist es empfehlenswert auf Polarkoordinaten sowohl in der Öffnungsebene Σ als auch in der Beobachtungsebene zu wechseln:

$$z = \rho \cos \phi, \quad y = \rho \sin \phi,$$

$$Z = q \cos \Phi, \quad Y = q \sin \Phi.$$

Dadurch lässt sich das Flächenelement dS umformen zu:

$$dS = \rho d\rho d\phi.$$

Dadurch wird die Gleichung 2.1 zu:

$$E = \frac{\epsilon_A e^{i(\omega t - kR)}}{R} \int_{\rho=0}^a \int_{\phi=0}^{2\pi} e^{i \frac{k\rho q}{R} \cos(\phi - \Phi)} \rho d\rho d\phi. \quad (2.2)$$

Durch die axial symmetrische Anordnung muss die Lösung von Φ unabhängig sein und die Gleichung 2.2 lässt sich mit $\Phi = 0$ etwas vereinfachen. Beim hinteren Teil des Doppelintegrals, der die Variable ϕ betrifft, handelt es sich um die in der Physik häufig auftretende Besselfunktion (der ersten Art) der nullten Ordnung. Die folgende, allgemeine Form dieser Besselfunktion m -ter Ordnung J_m lässt sich schreiben als:

$$J_m(u) = \frac{i^{-m}}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(mv + u \cos v)} dv.$$

Diese Funktionen müssen numerisch gelöst werden und können durch Rekursion auseinander gewonnen werden.

$$\int_0^u u' J_{m-1}(u') du' = u J_m(u) \quad \text{in unserem Fall:} \quad \int_0^u u' J_0(u') du' = u J_1(u).$$

Durch das Einsetzen der Besselfunktionen in die Gleichung 2.2 und Ersetzen der Besselfunktion nullter Ordnung mit der Besselfunktion erster Ordnung lässt sich die Gleichung 2.2 umschreiben:

$$E = \frac{\epsilon_A e^{i(\omega t - kR)}}{R} 2\pi a^2 \frac{R}{kaq} J_1\left(\frac{kaq}{R}\right). \quad (2.3)$$

Das eigentliche Messsignal ist die Intensität der Wellenfront und nicht die Feldstärke. Diese errechnet sich aus dem Quadrat des Absolutbetrags der Feldstärke $\langle (\Re E)^2 \rangle$ zu:

$$I = \frac{2\epsilon_A^2 A^2}{R^2} \left\{ \frac{J_1(kaq/R)}{kaq/R} \right\}^2. \quad (2.4)$$

Hierbei ist A die Fläche der kreisförmigen Öffnung. Die Nullstellen dieser Funktion liegen bei:

$$kaq/R = 1,220\pi; \quad 2,233\pi; \quad 3,238\pi; \quad 4,250\pi.$$

Sie liegen also nicht äquidistant und der Abstand nähert sich mit zunehmender Gliednummer an π an. Die Radien der dunklen Interferenzringe liegen (mit Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$) demnach bei:

$$q = 0,61 \frac{R\lambda}{a}, \quad 1,116 \frac{R\lambda}{a}, \quad 1,619 \frac{R\lambda}{a}. \quad (2.5)$$

Die auf den Maximalwert 1 normierte Funktion ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Senkrecht zur optischen Achse ergeben sich ringförmige Strukturen, die als Airy-Ringe¹ bezeichnet werden. Das zentrale Maximum erscheint dabei als so genannte Airy-Scheibe. Durch Integration der Intensität über einzelne Bereiche des Musters lässt sich feststellen, dass etwa

¹Der Name stammt von Sir Georg Bidell Airy (1801-1892), der diese Form zum ersten Mal abgeleitet hatte.

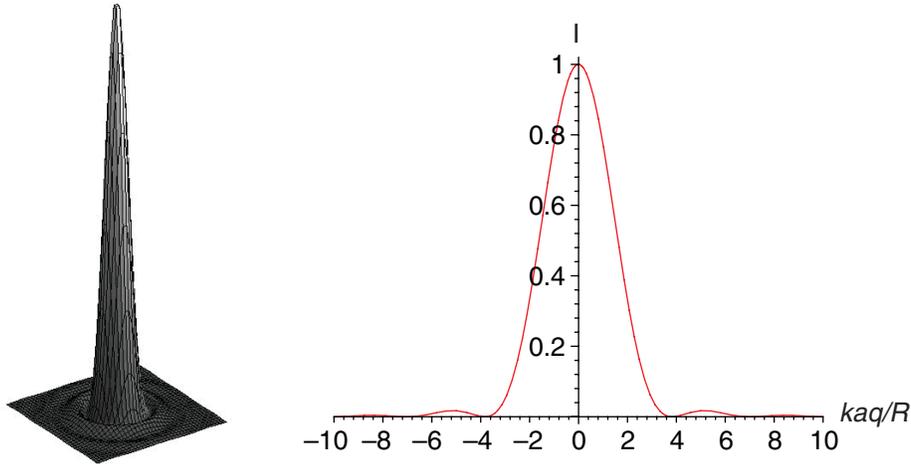


Abbildung 2.2: Darstellung der Intensitätsverteilung durch Fraunhoferbeugung an einer kreisförmigen Öffnung und Schnitt entlang der Z -Achse bei $Y = 0$. Die Intensitätsachse ist in den beiden Abbildungen nicht gleich skaliert.

84 % der gesamten Intensität auf die Airy-Scheibe entfällt. Erweitert man die Integrationsgrenzen und schließt den ersten hellen Ring der Intensität mit ein, erhält man 91 % der gesamten Intensität.

Um das optische Auflösungsvermögen des Mikroskops daraus abzuleiten, wollen wir annehmen, dass die betrachteten Objekte das einfallende Licht absorbieren und reemittieren. Dabei geht die Phasenbeziehung des einfallenden Lichts verloren und die Objektpunkte können als voneinander unabhängige Punktstrahler angesehen werden. Das abbildende Linsensystem erzeugt dann ein Bild, das aus einer Verteilung sich überlagernder Airy-Muster, die voneinander unabhängig sind, zusammengesetzt ist. Wenn die Aberration des Linsensystems vernachlässigt werden kann, stellt die Verbreiterung der Bildpunkte durch die Beugung die absolute Grenze des Auflösungsvermögens dar.

Da das Objekt beim Mikroskop sehr nahe am Objektiv liegt, tritt ein weit geöffnetes Strahlenbündel in das Objektiv ein. Dadurch kann man die entstehende Beugungserscheinung nicht direkt mit der Beugung paralleler Strahlen an einer kreisförmigen Öffnung betrachten. Durch einfache Überlegungen lässt sich dieser Fall auch auf die Formeln der Fraunhoferbeugung zurückführen (Abbildung 2.3).

In der Objektebene M befinden sich zwei benachbarte Punkte P und Q mit dem Abstand l , diese sollen durch das Objektiv in die Bildebene M' auf die Punkte P' und Q' respektive mit dem bildseitigen Abstand l' abgebildet werden. Die Austrittsblende A des Objektivs habe den Radius a und den Abstand R von der Bildebene M' . Durch den großen Abstand R zwischen Objektiv und Bildebene² können die Strahlen im Bildraum als näherungsweise parallel betrachtet werden. Man kann also die Anordnung so verstehen, dass eine parallel einfallende Wellenfront an der Austrittspupille gebeugt wird. Mit δ und δ' werden die Winkel bezeichnet, welche die Randstrahlen im Objektraum und im Bildraum mit der optischen Achse bilden. Da δ' klein ist, kann man annehmen, dass $\cos \delta' \approx 1$ und $\sin \delta' \approx \delta'$ und dadurch:

$$\delta' = \frac{a}{R}. \quad (2.6)$$

²Für klassische Mikroskopobjektive ist die Tubuslänge etwa 16 cm.

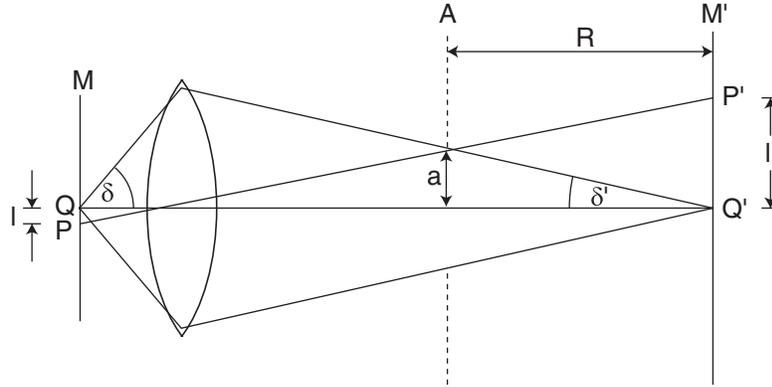


Abbildung 2.3: Anordnung beim Mikroskop.

Eine einfache Möglichkeit das Auflösungsvermögen zu definieren ist das Rayleigh-Kriterium. Es besagt, dass zwei benachbarte Punkte als getrennt wahrgenommen werden können, wenn das Zentrum der Airyscheibe des einen Punktes mindestens die Entfernung des ersten Beugungsminimums des anderen Punktes besitzt. Anders ausgedrückt ist der minimal aufgelöste Abstand gerade so groß, wie der Durchmesser der Airyscheibe. Der erste Radius des dunklen Interferenzringes einer kreisförmigen Öffnung ist, wie oben berechnet:

$$l' = 0,61 \frac{\lambda' R}{a} = 0,61 \frac{\lambda'}{\delta'}. \quad (2.7)$$

Hierbei ist λ' die Wellenlänge im Bildraum. Da beim Mikroskop das Medium, in dem mikroskopiert wird, nicht notwendigerweise Luft ist (Brechungsindex $n = 1$), kann man die Wellenlänge im Objektraum (λ , n) und Bildraum (λ' , n') umschreiben. Dadurch wird aus Gleichung 2.7:

$$l' = 0,61 \frac{\lambda_0}{n' \delta'}. \quad (2.8)$$

Dabei ist λ_0 die Wellenlänge in Vakuum. Für das Objektiv muss die Abbe'sche Sinusbedingung gelten:

$$l n \sin \delta = l' n' \sin \delta'. \quad (2.9)$$

Hierbei lässt sich wieder, wie weiter oben schon erwähnt, $\sin \delta'$ durch δ' annähern. Dadurch erhält man:

$$l = \frac{l' n' \delta'}{n \sin \delta} = 0,61 \frac{\lambda_0}{n \sin \delta}. \quad (2.10)$$

Diese Formel gibt nun das Auflösungsvermögen des Mikroskops bei Anwendung des Rayleigh-Kriteriums an (siehe Abbildung 2.4). Die Größe $n \cdot \sin \delta$ wird als numerische Apertur (NA) bezeichnet. Wie leicht zu erkennen ist, gibt es zwei Möglichkeiten die Auflösung des Mikroskops zu steigern: 1. Durch Verwendung immer kleinerer Wellenlängen und 2. durch Erhöhung der numerischen Apertur. Bei beiden Verfahren sind Grenzen gesetzt. Die Transmission der meisten Gläser wird bei kleineren Wellenlängen (ultraviolettes Licht) immer geringer. Die Erhöhung der numerischen Apertur wird über Immersionsöl mit Brechungsindex etwa um 1,78³ [8] oder über Festkörperlinsen, die so genannten „solid immersion lenses“ (SIL) bei denen Gläser als

³Olympus Mikroskopobjektiv mit NA 1,65.

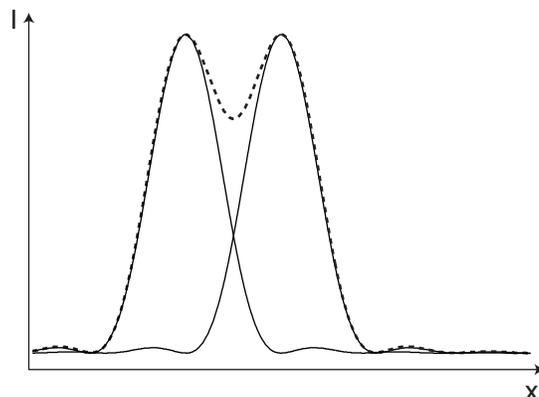


Abbildung 2.4: Optische Auflösungsvermögen nach Rayleigh: zwei Punkte können gerade noch getrennt wahrgenommen werden, wenn das Maximum der Airyscheibe des einen Punktes im ersten Beugungsminimum des anderen Punktes liegt.

Brechungsmedium eingesetzt werden, erzielt. Die NA lässt sich im letzteren Fall bei Verwendung von Gallium-phosphid bis auf $NA = 2$ steigern [9] - [13].

Bei der optischen Mikroskopie kann insbesondere der Kontrast und die laterale Auflösung leicht zusätzlich noch dadurch gesteigert werden, dass die Probe nur an einem Punkt beleuchtet und auch nur das Licht dieses Punktes detektiert wird. Durch diese so genannte konfokale Mikroskopie wird Streulicht aus unterschiedlichen Ebenen der Probe vermieden. Bilder lassen sich hierbei durch punktwises Abrastern der Probe zusammensetzen. Ein weiterer Vorteil der punktförmigen Abbildung im Zusammenhang mit Mikroskopobjektiven mit hoher NA ist die geringe Tiefenschärfe und damit verbunden, die Möglichkeit eine Probe in unterschiedlichen Schichten abzurastern und so eine dreidimensionale Darstellung der Probe zu ermöglichen [14], [15]. Vor allem bei der Spektroskopie sehr lichtschwacher Proben (z.B. die Fluoreszenz einzelner Moleküle oder die Lumineszenz von Halbleiter-Quantentöpfen) hat sich diese Technologie in Verbindung mit sehr empfindlichen Detektoren bewährt. Beim Mikroskopieren einzelner, fluoreszierender Moleküle kommt es allerdings nicht nur auf die hohe optische Auflösung an. Da die elektronischen Übergänge bei Raumtemperatur spektral stark verbreitert sind, wird zusätzlich noch bei kryogenen Temperaturen mikroskopiert. Dadurch lassen sich z. B. die natürlichen Liniensbreiten der Moleküle und damit auch die Lebensdauer der einzelnen Niveaus vermessen. Ein weiterer Vorteil bei tiefen Temperaturen ist die Stabilität der Moleküle. Diese lassen sich nahezu unbegrenzt spektroskopieren. Zur Realisierung der Detektion einzelner Moleküle wurden in der Vergangenheit die unterschiedlichsten Konzepte verfolgt (siehe Abbildung 2.5), die im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Viele der Tieftemperatur-Mikroskope verwenden Parabolspiegel zum Einsammeln der Fluoreszenz-Strahlung [siehe Abbildung 2.5 a) ,b) ,c)]. Zur Beleuchtung der Probe wird bei Orrit [16] eine Singlemode-Glasfaser verwendet, auf der die Probe aufgebracht ist [siehe Abbildung 2.5 a)]. Der Nachteil dieser Anordnung ist eine nicht zu kontrollierende Polarisation der Anregung und durch die Glasfaser bedingt, unterschiedliche Anregungsintensitäten je nach Lage der Moleküle auf der Faser. Dieser Nachteil wurde von Ambrose [17] dadurch behoben, dass die Probe durch ein kleines Loch im Parabolspiegel mit Hilfe einer Linse (Brennweite $f = 10$ mm) beleuchtet wird [siehe Abbildung 2.5 b)]. Fleury [18] verwendet den Parabolspiegel nicht nur zum Sammeln, sondern auch zum Beleuchten der Probe [siehe Abbildung 2.5 c)]. Wild und Mitarbeiter

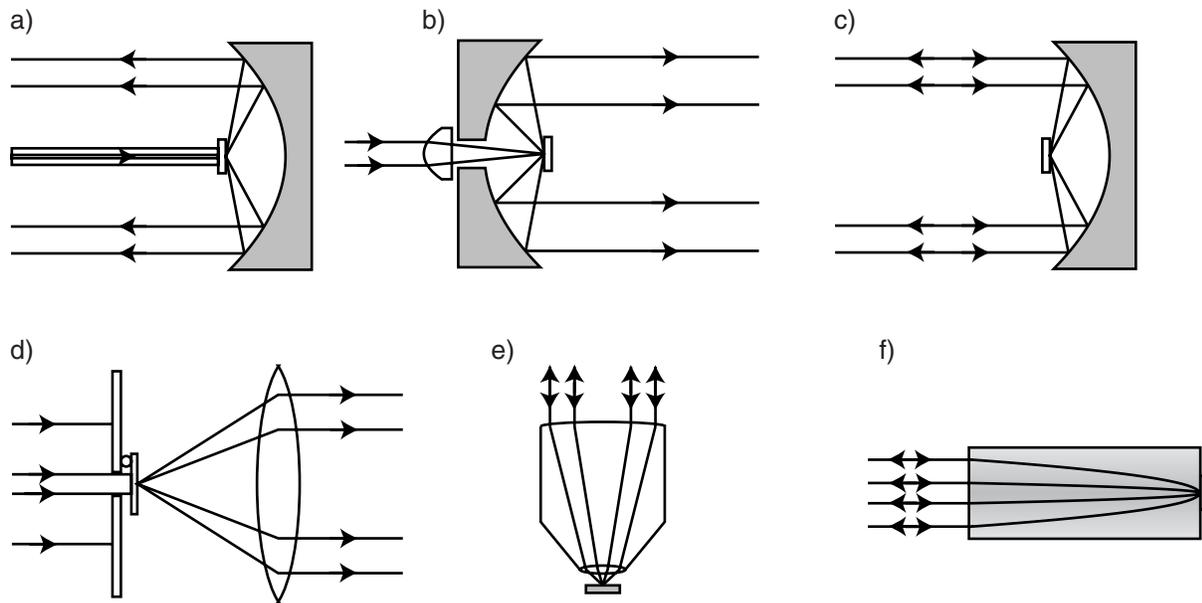


Abbildung 2.5: Verschiedene angewandte optische Konzepte zur konfokalen Einzelmolekülspektroskopie. a) Faser kombiniert mit Parabolspiegel [16], b) Linse mit Parabolspiegel [17], c) reiner Parabolspiegel-Aufbau [18][19], d) Lochblende mit Linse [20], e) Mikroskopobjektiv [21], [22], f) Gradientenindex-Linse [23].

benutzen zum Beleuchten und zum Sammeln der Fluoreszenz-Strahlung Objektive mit kleiner NA und eine Lochblende von $5\ \mu\text{m}$ Durchmesser, auf welche die Probe geklebt ist [20] [siehe Abbildung 2.5 d)]. Alle diese Aufbauten lassen keine Rasterung der Probe zu und haben einen Beleuchtungspot von etwa $3 - 5\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Um darin einzelne Moleküle zu untersuchen, müssen diese sehr stark verdünnt auf der Oberfläche liegen oder spektral selektiv⁴ angeregt werden. Drechsler et al. [19] verwenden analog zum Aufbau von Fleury einen Parabolspiegel zum Anregen und Detektieren. Die Probe kann bei diesem Aufbau sowohl positioniert, als auch unter dem Spiegel gerastert werden. Dadurch wird eine optische Auflösung von unter $1\ \mu\text{m}$ erreicht.

Zur Verbesserung der optischen Auflösung wurden Mikroskope mit hoher NA gebaut [siehe Abbildung 2.5 e) und f)]. Jasny et al. [21] verwenden dabei einen 3-Linser oder ein Spiegelobjektiv. Die Probe kann mit einem Farbstofflaser beleuchtet und über das Objektiv auf eine CCD-Kamera (Charge coupled device) abgebildet werden. Segura [22] beleuchtet und sammelt über ein Mikroskopobjektiv mit NA 0,85. Hierbei kann die Probe mit einem dreiachsigen Rastertisch verfahren werden. Der mögliche Stellbereich des Tisches bei 1,8K wird mit $23\ \mu\text{m}$ angegeben. Einen anderen Ansatz wählten Vácha et al. [23]. Sie verwendeten eine Gradientenindex-Linse, auf der die Probe angebracht ist und rastern mit dem einfallenden Laserlicht außerhalb des Kryostaten. Diese drei Mikroskope erreichen eine optische Auflösung von unter $1\ \mu\text{m}$.

⁴Durch die schmalen Absorptionslinien lassen sich die Moleküle bei tiefen Temperaturen ($< 4\text{K}$) unter Verwendung von sehr schmalbandigem Laserlicht (Farbstofflaser) einzeln adressieren.

2.2 Parabolspiegeloptik

Moderne, korrigierte Mikroskopobjektive sind, durch ihr weites Gesichtsfeld und die hohe optische Auflösung in Verbindung mit einer hohen NA, in der klassischen und konfokalen Mikroskopie bei Raumtemperatur Abbildungselemente erster Wahl. Durch den Einsatz moderner Optiksoftware lassen sich die Objektive kaum noch verbessern. Das Korrigieren der Abbildungsfehler der verwendeten Linsen lässt sich allerdings nur für bestimmte Randbedingungen (für bestimmte Wellenlängen und eine Temperatur) sehr exakt durchführen. Zusätzlich lässt sich eine hohe NA von bis zu 1,65 nur unter Verwendung von Immersionsöl (Brechungsindex 1,78) realisieren [8]. Aus diesem Grunde eignen sich Mikroskopobjektive nicht für Untersuchungen bei variablen Temperaturen. Parabolspiegel haben dagegen die Eigenschaft, eine parallel zur optischen Achse einfallende ebene Wellenfront nahe des Beugungslimits in einen Punkt (Brennpunkt des Spiegels) zu fokussieren. Verändert man allerdings den Einfallswinkel oder die Konvergenz des einfallenden Strahls nur sehr leicht, treten sehr starke Abbildungsfehler und insbesondere Koma auf [24]. Das macht den Parabolspiegel für abbildende Systeme ungeeignet. Bei der konfokalen Mikroskopie beschränkt man sich jedoch auf eine Punkt zu Punkt Abbildung und muss auch nur für diesen Punkt die Abbildung korrigieren. Diese Forderung lässt sich durch einen Parabolspiegel hingegen einfach erfüllen. Es lässt sich ein weiter Öffnungswinkel ohne chromatische Aberration erreichen. Durch die Vermeidung von Immersionsöl und gleich bleibenden Abbildungseigenschaften in großen Temperaturbereichen sind Parabolspiegel vor allem bei variablen Temperaturen hervorragend geeignet [19]. Ein ausführlicher theoretischer Vergleich zwischen Mikroskop-Objektiv und Parabolspiegel ist in [24] zu finden. Parabolspiegel zeichnen sich zusätzlich dadurch aus, dass durch geeignet polarisiert einfallendes Licht die Polarisation im Brennpunkt des Parabolspiegels nahezu beliebig in allen Raumrichtungen einstellbar ist. So lässt sich durch radial polarisiertes einfallendes Licht im Brennpunkt des Spiegels ein in Richtung der optischen Achse polarisiertes Feld erzeugen. Die lateralen Feldkomponenten interferieren dabei destruktiv. Es entsteht die Möglichkeit, die Orientierung eines Dipolmomentes in der Probenebene dreidimensional zu vermessen [24]. Grundsätzlich lässt sich die Orientierung auch mit einem Mikroskopobjektiv vermessen, allerdings ist die Detektionseffizienz deutlich geringer [25], [26].

2.3 Theorie des optischen Nahfeldes

In der Fernfeld- oder klassischen Mikroskopie lassen sich wie gezeigt keine Objekte auflösen, die deutlich kleiner als die optische Wellenlänge sind. Dadurch stellt sich die Frage: wie ist das Lichtfeld über einer Oberfläche mit deren Struktur verknüpft? Die Antwort wird durch die Randbedingungen der Maxwell-Gleichungen gegeben. Die Oszillationen von Ladungen und Strömen auf der Oberfläche sollten also durch die elektrischen Felder an der Oberfläche wiedergegeben werden. Die Strukturen können dabei sehr klein sein, d.h. wesentlich kleiner als die Wellenlänge. Man darf also annehmen, dass die Felder an der Oberfläche in denselben Größen variieren.

Durch die Fourier-Optik erhält man ein Hilfsmittel, mit dem sich die Felder aus dem Ortsraum in den Frequenzraum transformieren lassen. Nehmen wir eine ebene Wellenfront an (Wellenlänge λ), die sich in einem kartesischen Koordinatensystem in z -Richtung ausbreitend auf die Probenebene $z = 0$ einfällt. Die Strukturen der Probe dürfen beliebiger Größe und zusätzlich kleiner als die Wellenlänge λ sein. Durch die Stetigkeitsbedingungen der Maxwellgleichungen nehmen wir an der Probenoberfläche das Feld $E(x, y, 0)$ als bekannt an. Davon ausgehend lässt

sich das Feld in einem Abstand $z > 0$ berechnen. Betrachten wir nun die Fouriertransformation des elektrischen Feldes $E(x, y, 0)$ in der x, y -Ebene bei $z = 0$:

$$\vec{E}(f_x, f_y, 0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(x, y, 0) e^{-2\pi i(f_x x + f_y y)} dx dy, \quad (2.11)$$

$$\vec{E}(x, y, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(f_x, f_y, 0) e^{2\pi i(f_x x + f_y y)} df_x df_y. \quad (2.12)$$

Hierbei sind f_x und f_y die Ortsfrequenzen der Struktur. In analoger Weise kann das elektrische Feld an einem Ort $z > 0$ beschrieben werden:

$$\vec{E}(f_x, f_y, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(x, y, z) e^{-2\pi i(f_x x + f_y y)} dx dy, \quad (2.13)$$

$$\vec{E}(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(f_x, f_y, z) e^{2\pi i(f_x x + f_y y)} df_x df_y. \quad (2.14)$$

Für $z > 0$ müssen die elektrischen Felder $\vec{E}(x, y, z)$, da quellenfrei, die Helmholtz-Gleichung erfüllen:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0. \quad (2.15)$$

Hierbei ist $k = 2\pi/\lambda$ der Betrag des Wellenvektors \vec{k} der sich ausbreitenden Welle. Durch Einsetzen der Gleichung 2.14 in die Helmholtz-Gleichung 2.15 erhält man eine Differentialgleichung für das fouriertransformierte Feld \vec{E} :

$$\frac{d^2}{dz^2} \vec{E}(f_x, f_y, z) + 4\pi^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} - f_x^2 - f_y^2 \right) \vec{E}(f_x, f_y, z) = 0. \quad (2.16)$$

Durch die Stetigkeitsbedingungen der Maxwellgleichungen für das Feld an der Probenoberfläche lässt sich für die Fouriertransformierten $\vec{E}(f_x, f_y, z)$ und $\vec{E}(f_x, f_y, 0)$ eine Beziehung herstellen:

$$\vec{E}(f_x, f_y, 0) = \vec{E}(f_x, f_y, z) e^{2\pi i \sqrt{1/\lambda^2 - f_x^2 - f_y^2} z}. \quad (2.17)$$

Aus diesem Zusammenhang des Frequenzraumes kann auf die Verhältnisse im Ortsraum geschlossen werden. D. h. aus der Kenntnis des Feldes an der Probenoberfläche $z = 0$ kann nach Gleichung 2.12 das Feld an jedem beliebigen Ort $z > 0$ berechnet werden:

$$\vec{E}(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(f_x, f_y, 0) e^{2\pi i(f_x x + f_y y + \sqrt{1/\lambda^2 - f_x^2 - f_y^2} z)} df_x df_y. \quad (2.18)$$

Nach Gleichung 2.17 können zwei Fälle unterschieden werden:

1.

$$f_x^2 + f_y^2 < \frac{1}{\lambda^2}$$

Hierbei korrespondieren die Ortsfrequenzen mit Strukturen, die größer als die Wellenlänge λ sind. Die Wurzel im Argument der Exponentialfunktion ist reell und damit das Argument imaginär, d. h. die entsprechenden Wellen können ins Fernfeld propagieren und dort detektiert werden (*Fernfeld*).

2.

$$f_x^2 + f_y^2 > \frac{1}{\lambda^2}$$

Die Ortsfrequenzen korrespondieren mit Strukturgrößen die kleiner als die Wellenlänge sind. Das Argument der Exponentialfunktion wird reell, d.h. die entsprechenden elektrischen Felder fallen räumlich exponentiell ab und können im Fernfeld nicht detektiert werden. Sie werden als evaneszente Wellen bezeichnet (*Nahfeld*).

Um Informationen des optischen Nahfeldes zu detektieren, muss also in kleinem Abstand zur Probenoberfläche gemessen werden. Die Existenz dieses Nahfeldes wurde schon von Newton vor drei Jahrhunderten beobachtet, als er die Eigenschaften der Totalreflexion in Prismen untersuchte. Er verwendete zwei gegenüberliegende Prismen, von denen in das Erste Licht eingestrahlt und totalreflektiert wurde. Das zweite Prisma, mit leicht konvexer Form, wurde an das Erste angelegt. Newton konnte beobachten, dass der Bereich aus dem Licht des einfallenden Prisma in das angelegte Prisma überkoppelte, größer als erwartet war.

2.4 Nahfeldoptik

Die Idee das Auflösungskriterium in der klassischen Mikroskopie zu umgehen, wurde bereits von Synge im Jahre 1928 formuliert [27]. Er schlug vor, eine Lochblende mit einem Durchmesser D , der deutlich kleiner als die Wellenlänge λ ist, in einer kleinen Entfernung $d \ll \lambda$ zur Beleuchtung der Probe zu verwenden. Zur damaligen Zeit waren jedoch die technischen Möglichkeiten für ein solches Experiment noch nicht gegeben. Erst im Jahre 1972 demonstrierten Ash und Nicholls mit Mikrowellen ($\lambda = 3$ cm) eine optische Auflösung von $\lambda/60$, die deutlich unter der Beugungsgrenze lag [28]. Die Idee von Synge mit sichtbarem Licht umzusetzen, geriet so wieder ins Interesse. Die Schwierigkeiten der Herstellung einer sehr kleinen Lochblende und die Abstandsregelung dieser Blende forderten allerdings nochmals 12 Jahre, bis Pohl et al. in den Labors der IBM in Rüschlikon eine optische Auflösung unterhalb der Beugungsgrenze realisieren konnten [29]. Pohl verwendete dazu eine Quarzpyramide mit einer Metallbeschichtung und einem kleinen Loch an der Pyramidenspitze und erreichte dadurch eine Auflösung von etwa $\lambda/20$. Die Interpretation der Messergebnisse und die damit verbundene optische Auflösung hängt sehr stark mit der Gestalt der Proben und der Art und Weise der Beleuchtung (Sonden) zusammen. In den Anfängen der Nahfeldmikroskopie wurden daher oft Oberflächenartefakte als optische Auflösung interpretiert [30]-[32]. Zur Bestimmung der optischen Auflösung eignen sich vor allem topographiefreie Proben mit hohem optischen Kontrast [33]. Die Nahfeldsonde hat eine zentrale Bedeutung bei der Abbildung und dem optischen Auflösungsvermögen in der Nahfeldmikroskopie. Es soll hier auf die verschiedenen Konzepte genauer eingegangen werden.

2.4.1 Nahfeld-Spitzen

Um eine hohe optische Auflösung in Zusammenhang mit guter topographischer Auflösung zu erreichen, ist es erforderlich eine möglichst kleine Apertur oder sehr kleine Lichtquelle (einzelnes fluoreszierendes Molekül [34], [35]) bei möglichst kleiner Spitze reproduzierbar und kostengünstig herzustellen. Dieser Aufgabe haben sich verschiedene Arbeitsgruppen in der Vergangenheit gestellt und unterschiedliche Konzepte verwirklicht. Sehr weit verbreitet sind Glasfaserspitzen, die seitlich metallisch bedampft sind, so dass am vordersten Ende eine kleine Öffnung im Bereich

von 50-100 nm frei bleibt [36]. Aufgrund der geringen Eindringtiefe des elektrischen Feldes, wird vor allem Aluminium zum Bedampfen verwendet. Glasfaserspitzen werden im Wesentlichen im Zusammenhang mit einer Scherkraftdetektion (darauf wird in Kapitel 2.4.2 noch genauer eingegangen) verwendet. Die Herstellung der Verjüngung der Fasern wird dabei entweder durch Heizen und Ziehen [36], [37] oder durch Ätzen [38]-[41] realisiert. Durch Heizen und Ziehen hergestellte Spitzen, zeichnen sich durch eine etwas glattere metallische Schicht aus. Die geätzten Nahfeldsonden haben dagegen den Vorteil eines steileren Winkels an der Spitze und eine daraus resultierende höhere Transmission. Vor allem bei den selektiv geätzten Spitzen aus der Gruppe von Ohtsu [39], [40] ist die Transmission deutlich (Faktor 1000) höher als bei den gezogenen Spitzen. Der Herstellungsaufwand dieser Methode ist allerdings vergleichsweise hoch. Sehr gute Resultate erzielte Stöckle et al. [41] durch das so genannte „tube etching“. Bei diesem Verfahren wird der Mantel der Faser vor dem Ätzprozess nicht entfernt und die Spitze entsteht im Mantel der Faser. Dadurch entstehen beim Bedampfen sehr glatte Oberflächen.

Durch das Beschneiden der Spitzen mit einem fokussierten Ionenstrahl (Focused Ion Beam - FIB) können sehr runde definierte Aperturen hergestellt werden [42]. Der Herstellungsaufwand ist auch hier beträchtlich und die Spitzen sind am vordersten Ende sehr flach, was zu einer geringeren topographischen Auflösung führt (400 - 500 nm). Bouhelier et al. stellen die Aperturen der Spitzen durch ein elektrochemisches Verfahren her [43]. Dazu werden verjüngte Glasfaserspitzen mit Silber vollständig bedampft und mit einem Festkörper-Elektrolyt das vorderste Ende aufgeätzt. Einen Überblick über Aperturspitzen kann man z.B. bei Hecht et al. [44] finden.

Um die Transmission durch die Apertur zu erhöhen, wird versucht die Spitze aus Materialien mit höherem Brechungsindex n zu fertigen. Da Glasfaserspitzen zumeist seriell und daher in geringen Stückzahlen gefertigt werden, wird zusätzlich zum höheren Brechungsindex versucht ein paralleles Herstellungsverfahren anzuwenden. Diese mikrofabrizierten Spitzen sind analog zu den aus der Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscope - AFM) zum Einsatz kommenden Cantilever-Spitzen aufgebaut. Diese sind durch den reproduzierbaren Herstellungsprozess zu einer Alternative und echten Konkurrenz zu den Glasfaserspitzen geworden [45] - [49]. Die Sonden zeichnen sich durch eine höhere optische Transmission und durch eine einfach handhabbare Abstandsregelung⁵ aus. Vargas et al. [50] demonstrierten eine optische Auflösung von 40 nm mit einzelnen Rhodamin 6G Molekülen. Eckert et al. verwenden mit Aluminium beschichtete Quarz-Spitzen (Fused Silica), die ohne Apertur eine Auflösung von 32 nm zeigen [47]. Das Zustandekommen dieser hohen Auflösung ohne Apertur ist noch nicht vollständig geklärt. Eine Kombination aus mikrofabrizierten Spitzen und Glasfasern wurde von Noell et al. [51] und Kim et al. [52] realisiert. Die Spitzen sind sehr aufwendig in der Herstellung und durch die breite Faserendfläche nur für flache Proben geeignet.

Mit den oben angeführten Nahfeldsonden lassen sich optische Auflösungen im Bereich von 30 - 150 nm realisieren. Diese liegen, je nach verwendeter Wellenlänge, deutlich unter dem Beugungslimit. Um diese Auflösung noch zu steigern, werden aperturlose Sonden verwendet [53]. Dazu werden Metallspitzen (wie sie in der Tunnelmikroskopie zum Einsatz kommen), metallisch beschichtete AFM-Cantilever oder Metallpartikel, die an einer Glasfaser angebracht sind, benutzt. Die Spitzen werden in den Fokus eines Laserstrahls positioniert und erzeugen am vordersten Ende wiederum ein Nahfeld, das sehr stark lokalisiert ist. Durch die externe Beleuchtung

⁵Die Verbiegung des Cantilevers kann mit einer Vierquadranten-Photodiode und einem, auf dem Cantilever reflektierten Strahl sehr genau bestimmt werden. Ein Vorteil des Cantilever gegenüber den Glasfaserspitzen ist die deutlich geringere Steifigkeit in z -Richtung und daraus resultierend, eine geringere Wahrscheinlichkeit der Zerstörung der feinen Spitzen.

wird die Probe allerdings nicht nur an der Spitze angeregt, sondern auch im fokalen Bereich, der zur Messung mit beiträgt. Zur Verminderung des Streulichts werden lock-in Technik oder Zwei-Photonen-Prozesse eingesetzt. Auf diesem Gebiet sind einige Arbeiten veröffentlicht worden [54] - [65]. Die erreichbare optische Auflösung hängt im Wesentlichen von der Spitzengeometrie ab. Martin und Wickramasinghe erreichten mit dieser Methode eine optische Auflösung von etwa 5 nm [65].

In dieser Arbeit wurden ausschließlich gezogene und metallisch bedampfte Glasfasern verwendet, die von Nanonics hergestellt wurden. Ein Teil der Spitzen wurde an der Universität Bochum in der Arbeitsgruppe von Prof. Wiek mit einer FIB-Anlage nachbearbeitet. Die Spitzen und die Abstandsregelung zeichnen sich durch eine geringe Abschattung der Probe in Reflexionsanordnung aus.

2.4.2 Überblick der Techniken zur Abstandsregelung

Die optische Auflösung der Nahfeldmikroskopie wird nicht nur von der Aperturgröße der Sonde des Apertur-SNOM⁶ bzw. der Größe des Streuers im Nahfeld des aperturlosen SNOM alleine bestimmt, sondern auch der Abstand zwischen Nahfeldsonde und Probenoberfläche hat einen entscheidenden Effekt. Da die Intensität des Nahfelds innerhalb weniger Nanometer abfällt, muss die Sonde in einen Abstand von wenigen nm zur Probenoberfläche gebracht und konstant gehalten werden. Insbesondere ist der konstante Abstand wichtig, da sonst aufgrund der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Nahfeldes der Einfluss der Topographie den „echten“ optischen Kontrast (Phasen oder Amplitudenkontrast) überdecken würde. Der Abstand zwischen Sonde und Probenoberfläche muss um so kleiner sein, je höher die laterale optische Auflösung sein soll [66], [67]. Die Sonde darf dabei die Oberfläche nicht berühren, um eine Zerstörung der feinen Spitzen zu verhindern. Zu diesem Zweck wurden für die unterschiedlichen Nahfeldsonden verschiedene Verfahren entwickelt, um den Abstand der Sonde von der Oberfläche zu regeln. Erste Ansätze nutzen das Tunneln von Elektronen analog zum STM aus [68], [69], was allerdings auf leitfähige Proben beschränkt ist.

Zunächst lag es nahe, das optische Nahfeld analog zum Strom in Rastertunnelmikroskopen oder der van der Waals Wechselwirkung in Rasterkraftmikroskopen (AFM) zur Abstandsregelung zu verwenden. Die ersten Aufbauten realisierten eine dünne, transparente Probe, die auf ein Prisma aufgebracht war und durch Totalreflexion im Prisma beleuchtet wurde. Die Nahfeldsonde wurde dann durch ein konstantes optisches Signal über der Probe geregelt [70]-[73]. Durch die optischen Eigenschaften der Proben besteht aber kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Topographie und optischem Signal, was häufig zur Zerstörung der verwendeten Spitzen führte.

Eine Alternative dazu wurde erstmalig von Toledo [74] und Betzig [75] verwendet, welche die Nahfeldsonde zur lateralen Schwingung anregten und die Dämpfung dieser durch Scherkräfte zwischen Probenoberfläche und Sonde detektierten. Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Techniken entwickelt, mit denen eine Abstandsregelung mittels Scherkräfte zwischen Sonde und Probenoberfläche möglich war. In den Anfängen der Nahfeldmikroskopie wurden zunächst optische Verfahren entwickelt, um die Faserschwingung zu detektieren. Infolge der Beeinflussung der Nahfeldmessung durch Streulicht und durch die aufwendige Handhabung, sind diese Verfahren heute nicht mehr in Gebrauch. Einige dieser Verfahren sind in Abbildung 2.6 dargestellt und werden im Folgenden beschrieben.

⁶Akronym für scanning near-field optical microscopy.

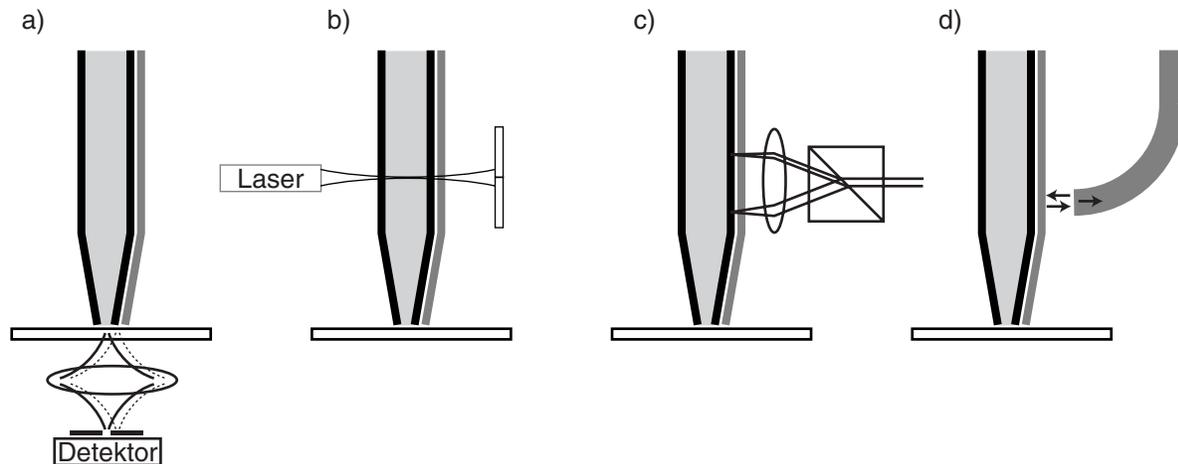


Abbildung 2.6: Optische Verfahren zur Scherkraftdetektion. a) direkte Messungen der Amplitude des Faserendes mittels eines Pinhole und eines Detektors [75]; b) Direkt auf die Faser fokussierter Laserstrahl. Das Beugungsmuster wird mit einer zweigeteilten Photodiode in ein Amplitudensignal übertragen [76]; c) Verwendung eines Wollaston-Prismas [74]; d) Faserinterferometer [77]-[80].

Eine einfache Methode die Schwingung des Faserendes zu detektieren, ist die Positionierung einer geeigneten Apertur (Pinhole) im Detektionsstrahlengang [siehe Abbildung 2.6 a)]. Das von der Faser emittierte Licht erzeugt ein Signal am Detektor, das direkt die Schwingungsamplitude widerspiegelt [75]. Bei dieser Methode gehen allerdings die optischen Eigenschaften der Probe in die Scherkraftmessung mit ein. Um dieses Problem zu umgehen, wurden Verfahren entwickelt, die senkrecht zur optischen Detektionsachse arbeiteten. Ein Aufbau bestand darin, einen Laserstrahl auf die Faser zu fokussieren und das Beugungsbild mit einer zweigeteilten Photodiode zu detektieren [76] [siehe Abbildung 2.6 b)]. Mit dieser Technik wurden sogar Messungen in Flüssigkeit demonstriert [81]. Weitere Aufbauten verwendeten ein differenzielles Interferometer, mit dem die Faser beleuchtet wird [74] [siehe Abbildung 2.6 c)]. Etwas weiter verbreitet war die Verwendung eines Faserinterferometers [77]-[80] [siehe Abbildung 2.6 d)]. Insbesondere können Modensprünge oder Intensitätsschwankungen der verwendeten Laserdioden zu Instabilitäten führen. Trotz dieser Probleme funktionieren die Systeme recht zuverlässig. Durch Verwendung von Laserinterferometrie bei AFM-Messungen konnten z -Auflösungen von $0,1 \text{ \AA}$ erreicht und damit atomare Auflösung auf Silizium gezeigt werden [82]. Das Hauptproblem, warum die vorgestellten optischen Systeme nicht mehr eingesetzt werden, ist die Gefahr, dass die Signale der optischen Scherkraftdetektion und des optischen Nahfelds der Probe interferieren und so das Messergebnis verfälschen können. Zusätzlich erfordern sie einen hohen Justageaufwand.

Um kein Streulicht mit einzusammeln und den Justageaufwand zu minimieren, wurden verschiedenste Varianten nicht-optischer Verfahren der Scherkraftdetektion entwickelt (siehe Abbildung 2.7). Die Systeme basieren zumeist auf dem piezoelektrischen Effekt. Auch das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren nutzt den piezoelektrischen Effekt aus. Sehr weit verbreitet, unter anderem in kommerziell erhältlichen Geräten, ist die von Karrai [83] eingeführte Scherkraftdetektion mit einer Quarzstimmgabel, an welche die Glasfaser seitlich angeklebt ist [89]-[92] [siehe Abbildung 2.7 a)]. Im Unterschied zu anderen Techniken, bei denen auf die mechanische Faserresonanz geregelt wird, verwendet man hier die Resonanz der Stimmgabel, die durch

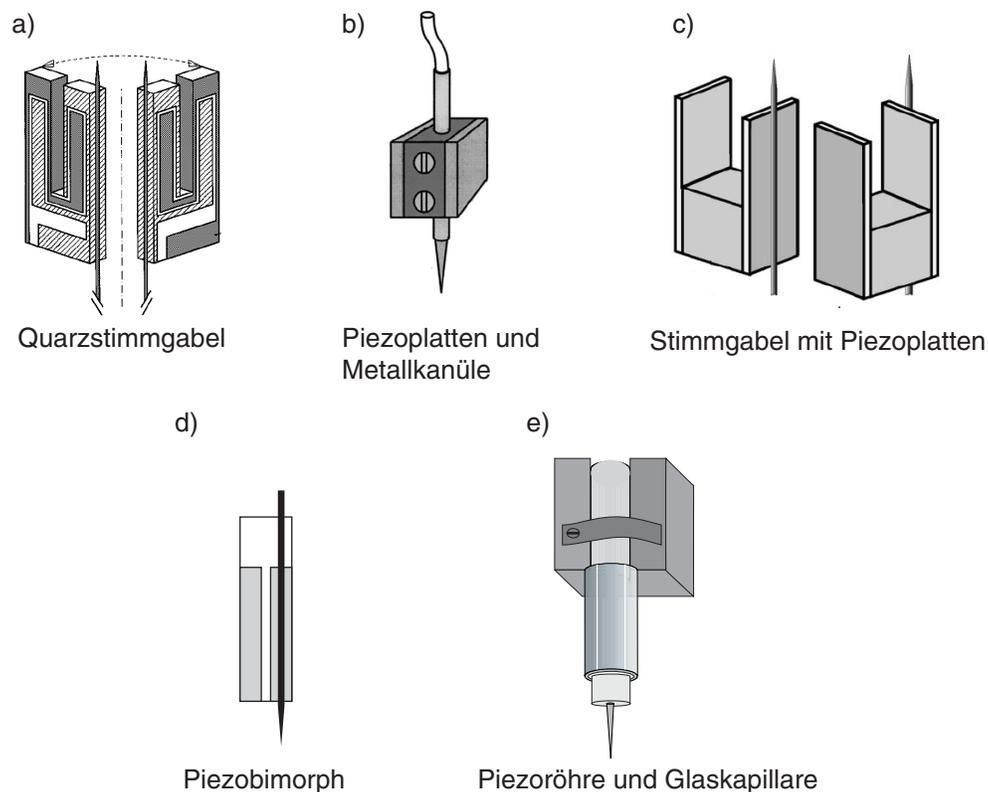


Abbildung 2.7: Elektrische Verfahren zur Abstandsregelung mit Scherkraftdetektion. a) Quarzstimmgabel, die sowohl aktiv oder passiv angeregt betrieben werden kann [83], [84]; b) Die Faser wird in eine Metallkanüle geklebt und in einen Messingblock geschraubt, Anregung und Detektion erfolgt über Piezoplatte [85]. c) Stimmgabel-Nachbau mit Piezoplatte. Die Faser wird hierbei nicht angeklebt, sondern nur gegen eine Platte gedrückt [86]. d) Piezobimorph [87]; e) Vierfachsegmentierte Piezoröhre mit in Glaskapillare eingeklebter Faser und Ankopplung mit Hilfe eines Polymeres (Polyisobutylen, PIB) [88].

die Wechselwirkung zwischen Faser und Probenoberfläche gedämpft wird. Die Anregung der Stimmgabel wird teilweise über einen zusätzlichen Anregungspiezo realisiert [84] oder durch die Stimmgabel selbst [83]. An Luft bei Raumtemperatur haben die Stimmgabeln einen Rauschpegel von $0,62 \text{ pN}/\sqrt{\text{Hz}}$, was einer Brown'schen Bewegung von nur $0,32 \text{ pm}$ entspricht [93]. Aus diesem Grund werden diese Stimmgabeln auch als non-contact AFM-Sensoren verwendet, bei denen die Schwingungsrichtung vertikal zur Probenoberfläche stattfindet. Mit diesem Aufbau wurde atomare Auflösung auf einer Silizium-Oberfläche (Si (111) 7×7 Rekonstruktion) im Vakuum gezeigt [94]. Des Weiteren wurden Messungen mit Stimmgabel unter suprafluidem Helium und hohen magnetischen Feldstärken realisiert [95]. Die Stimmgabeln werden in großer Anzahl produziert (Uhrenquarze) und sind daher sehr kostengünstig. Bei Messungen mit Schwingquarzen einer Resonanzfrequenz von 2 MHz konnten durch diese Technik beachtliche Rastergeschwindigkeiten von bis zu $1,2 \text{ mm/s}$ erzielt werden [96]. Ähnliche Rastergeschwindigkeiten wurden auch bei der Verwendung von Obertönen der Faserschwingung erreicht [97].

Eine Alternative zur Verwendung von Stimmgabeln besteht aus Piezoplatte [siehe Abbildung 2.7 b)], die seitlich auf einen Messingblock geklebt sind und einer Nahfeldsonde, die in

einer Metallkanüle im Messingblock verschraubt wird [85]. Ein Vorteil dieses Aufbaus liegt darin, dass auch noch Messungen in Flüssigkeiten durchgeführt werden können. Diese Methode wurde auch mit einer zusätzlichen Modulation der Nahfeldsonde in z -Richtung kombiniert [98]. Die Spitze wird dabei beim Rastern der Oberfläche an jeden Messpunkt angenähert und danach zurückgezogen, um den nächsten Punkt anzufahren. Dadurch werden Scherkraftbilder von weichen Probenoberflächen⁷ und ein direkter Vergleich von Nahfeld- und Fernfeldbildern möglich. Die Modulationsfrequenz liegt bei einigen Hundert Hz bis zu wenigen kHz. Diese Technik wurde schon früher bei Rasterkraftmikroskopen eingesetzt und ist als „pulsed force mode“ bekannt [99].

Um das Wechseln der Faser möglichst schnell und einfach zu gestalten, wurde bei verschiedenen Konzepten versucht auf die Klebung der Faser zu verzichten. Dazu wurde die Faser zwischen zwei Zinken einer Stimmgabel positioniert und an einer Platte befestigt, die die Faser mit Hilfe eines Piezoplättchens in Schwingung versetzt. Über die Faserlänge, die über die Stimmgabel heraus steht, wird nun die Resonanzfrequenz der Faser auf die Stimmgabel abgestimmt. Die Dämpfung der Faserresonanz wird über die Gabel gemessen [91]. Ein ähnlicher Aufbau verwendet eine aufgebaute Stimmgabel und drückt die Faser schräg in Richtung der Gabel an eine Zinke [siehe Abbildung 2.7 c)]. Um eine optimale Kopplung der Faser und der Stimmgabel zu erhalten, muss die Faserresonanz auf die Gabelresonanz abgestimmt werden. Die erreichte Güte des Systems ist $Q = 170$ bei einer Resonanzfrequenz von 27,1 kHz [86]. Eine weitere Methode mit geklebter Faser ist die Verwendung von Piezobimorphen, bei denen teilweise auf der Faserresonanz [87], [100] oder auf der Resonanz des Bimorph geregelt wird [101] [siehe Abbildung 2.7 d)]. Der erste Fall wird von Omicron NanoTechnology⁸ kommerziell vertrieben.

Bei einem alternativen Aufbau wird eine Piezoröhre zur Scherkraftdetektion verwendet [siehe Abbildung 2.7 e)]. Die Nahfeldsonde wird hierbei mit Cyanoacrylat in eine Glaskapillare geklebt und mit einem zähflüssigem Polymer (Polyisobutylen, PIB) an die Piezoröhre gekoppelt. Die Röhre ist vierfach segmentiert und wird mit einer Elektrode angeregt und die gegenüberliegende Elektrode wird zur Detektion der Faser verwendet. Die Faserresonanz liegt etwa bei 20 - 25 kHz [88]. Dieser symmetrische Aufbau hat gegenüber der Stimmgabel den Vorteil, dass die Faser bei variablen Temperaturen nicht aus der Achse driftet. Durch den Einsatz eines Parabolspiegels zum Einsammeln des Probenlichts, spielt die laterale Drift der Sonde im Spiegel während des Abkühlens eine bedeutende Rolle. Aus diesem Grund wurde für das, bei dieser Arbeit entwickelte Scherkraftmodul, ein symmetrischer Aufbau mit einer Piezoröhre gewählt.

2.4.3 Überblick über Tieftemperatur Nahfeldmikroskope

Zehn Jahre nach der ersten optischen Nahfeldmessung wurde das Konzept von Grober et al. in einem Aufbau für tiefe Temperaturen umgesetzt [102] [siehe Abbildung 2.8 a)]. Der Aufbau sah eine Grobpositionierung und Rasterung der Probe vor. Die Proben wurden durch die Nahfeldsonde über einen abstimmbaren Laser beleuchtet und das von der Probe emittierte Licht wurde mit Hilfe eines Spiegelobjektivs (Typ: Schwarzschild von Ealing mit $NA = 0,4$) eingesammelt. Untersucht wurden Halbleiterproben und deren Lumineszenz bei 1,5 K. Im Gegensatz zum Aufbau von Grober et al. verwendeten Ghaemi et al. eine Linsenordnung, die das Probenlicht auf eine Multimode-Faser abbildet und dadurch aus dem Kryostaten führt [103] [siehe Abbildung 2.8 b)]. Hier lässt sich die Probe auch durch die Linsenordnung auf einer großen Fläche

⁷wurde auf einer Mischung 1:1 aus Polyisobutylen (PIB) und Polystyrol (PS) gezeigt. Die Polymermischung wurde auf ein Deckglas aufgeschleudert (nach dem Spin-Coating-Verfahren) [98].

⁸TwinSNOM, Omicron NanoTechnology GmbH, Taunusstein.

beleuchten. Das Probenlicht wird dann mit der Nahfeldsonde eingesammelt. Die Detektion des von der Probe emittierten Lichts im Fernfeld ist vor allem bei Messungen der Photolumineszenz nicht ideal, da die optische Auflösung durch die Diffusionslänge der Ladungsträger im Halbleiter begrenzt wird und nicht durch die geometrische Apertur der Nahfeldsonde. Aus diesem Grund wird das Licht durch die Faser eingesammelt. Die Anregung der Probe kann dabei durch die Faser selbst [104] oder durch eine zusätzliche Faser [105], [106] realisiert sein [siehe Abbildung 2.8 c)]. Weitere Konzepte beleuchten die Probe von der gegenüberliegenden Spitzenseite, um ein Abschatten der Probe durch die Spitze beim Beleuchten zu verhindern [107], [108] [siehe Abbildung 2.8 d)]. Um die Fluoreszenz einzelner Moleküle zu spektroskopieren, wurden Mikroskope mit großer NA entwickelt. Moerner et al. [109] [siehe Abbildung 2.8 e)] und Durand et al. [110] [siehe Abbildung 2.8 g)] verwenden dazu Parabolspiegel mit einer NA von nahezu 1. Beide Aufbauten arbeiten in Transmission, allerdings sitzt die Probe bei Moerner auf einer Glashalbkugel, die im Brennpunkt des Parabolspiegels positioniert ist und bei Durand auf einem Glaskeil. Der Parabolspiegel bei Durand besteht aus einem Quarzparaboloid, das von unten mit Aluminium beschichtet ist [siehe Abbildung 2.8 f)]. Göhde et al. verwendet zum Einsammeln der Fluoreszenz ein Mikroskopobjektiv (NA 0,8 und 0,85) und arbeitet in Transmission [111] [siehe Abbildung 2.8 g)]. Von Behme et al. [112] und Gray und Hsu [113] wurden Aufbauten realisiert, die durch die Spitze beleuchten und außerhalb des Kryostaten mit einem Objektiv das Probenlicht einsammeln [siehe Abbildung 2.8 h)]. Aufgrund des großen Arbeitsabstandes kann hier nur eine kleine NA erreicht werden.

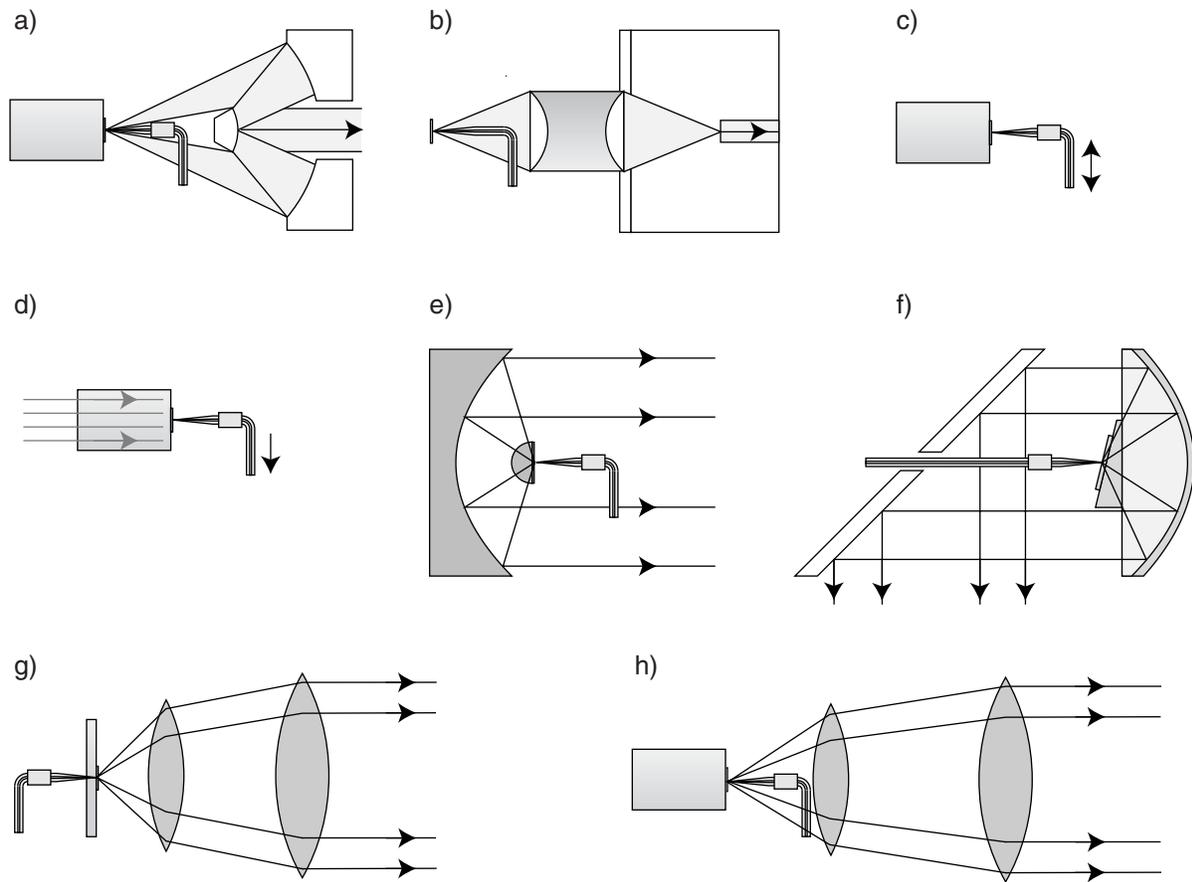


Abbildung 2.8: Verschiedene Konzepte für Nahfeldmikroskope. a) Reflexion / Spiegelobjektiv [102], b) Reflexion Linsen [103], c) Reflexion / Spitze [104]-[106], d) Transmission / Spitze [107], [108], e) Transmission / SIL-Parabolspiegel [109], f) Transmission / Immersions-Parabolspiegel [110], g) Transmission / Objektiv [111] und h) Reflexion / Objektiv [112], [113].

Kapitel 3

Instrumentelles

Das während dieser Arbeit entwickelte Mikroskop verwendet zum Einsammeln des von der Probe emittierten Lichts und / oder zur Beleuchtung der Probe einen Parabolspiegel. Der Aufbau ist basierend auf dem von Lieb [114] beschriebenen konfokalen Mikroskop und wurde für die Nahfeldmikroskopie bei variablen Temperaturen und Ultrahochvakuum (UHV) optimiert. Der Mikroskopkopf wurde vollständig unmagnetisch aufgebaut, um Messungen in hohen Magnetfeldern in weiteren Experimenten¹ durchführen zu können. Bei der Entwicklung der einzelnen Komponenten wurden Bewertungsmaßstäbe, die für eine kommerzielle Vermarktung erforderlich sind, zugrunde gelegt. Zur Realisierung dieser Messbedingungen musste ein System aufgebaut werden, das aus einer Vakuumanlage mit Probenaustauschkammer und Verteilerkammer, einem Helium-Bad-Kryostaten und einem Hebemechanismus besteht. Zusätzlich soll die Anlage einen Spitzen- und Probenwechsel ermöglichen, ohne den Kryostaten aufzuwärmen oder die Anlage zu belüften. Der Helium-Bad-Kryostat ist von der Firma Janis Research Company, Inc., USA speziell für diesen Zweck nach gegebenen Randbedingungen entwickelt worden. Durch den Kryostaten lassen sich Messungen bei variablen Temperaturen im Bereich von 300 K bis etwa 8,5 K durchführen. Der Kryostat wird im Kapitel 3.3.3 noch genauer beschrieben werden. Das System wurde mit einem UHV-Pumpstand ausgestattet, der ein schnelles Evakuieren des Rezipienten und ein geräusch- und vibrationsarmes Messen ermöglicht. Auf den mechanischen Aufbau wird in Kapitel 3.3 genauer eingegangen. Im Folgenden soll der optische Aufbau und das Konzept des Mikroskops beschrieben werden.

3.1 Optischer Aufbau des Mikroskops

Der optische Aufbau ist in Abbildung 3.1 skizziert und enthält die typischen Elemente eines konfokalen Mikroskops. Anstatt des im Allgemeinen verwendeten Mikroskopobjektivs kommt ein Parabolspiegel zum Einsatz. Für Messungen im optischen Nahfeld der Probe kann eine Nahfeldsonde im Parabolspiegel positioniert und mittels Scherkraftdetektion über der Probenoberfläche gerastert werden. Die gesamte Optik, bis auf den Parabolspiegel, befindet sich außerhalb des Kryostaten und ist in ihren wesentlichen Komponenten mit Schrittmotoren oder Schaltern auf die jeweilige Messaufgabe justierbar. Beim Aufbau der externen Optik wurde auf eine sehr kompakte Bauweise und für die Nahfeldmikroskopie optimierte Abbildung geachtet. Die Entwicklung wurde hierbei auch in Hinblick auf einen späteren kommerziellen Einsatz mit

¹Im Rahmen dieser Arbeit stand kein Magnet zur Verfügung.

verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten beeinflusst. Das Mikroskop soll nicht nur Experimente im optischen Nahfeld, sondern auch konfokale Mikroskopie ermöglichen. In diesem Kapitel soll auf die einzelnen Komponenten der Optik und des Mikroskopkopfes, sowie auf das System nun im Folgenden genauer eingegangen werden. Am Schluss des Kapitels werden Messungen gezeigt, die die Funktionsweise des Gesamtaufbaus charakterisieren.

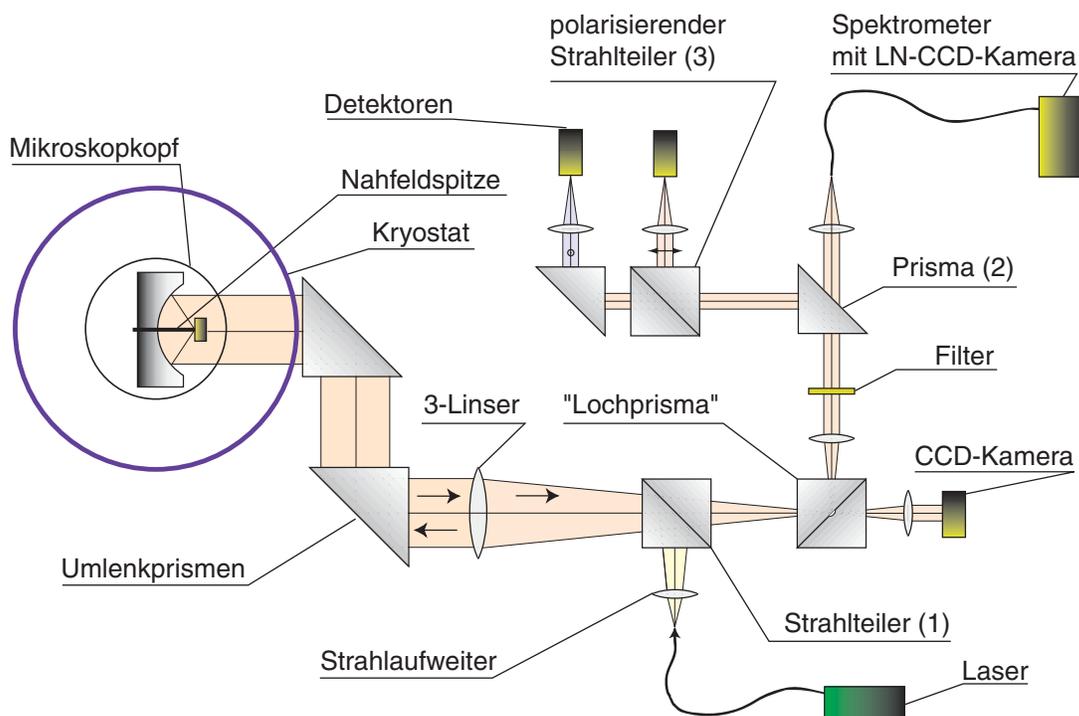


Abbildung 3.1: Skizze des optischen Aufbaus des Tieftemperatur-Mikroskops.

Die Optik außerhalb des Kryostaten lässt sich in zwei Aufgaben untergliedern (siehe Abbildung 3.1). Zum einen müssen die optischen Achsen des Parabolspiegels und der externen Optik aufeinander positioniert werden. Zum anderen muss das in die Optik fallende Licht auf verschiedene Detektoren abgebildet werden können. Das Positionieren der optischen Achsen übernehmen zwei Umlenkprismen, die antireflex-beschichtet sind, um möglichst wenig Intensität des Lichts von der Probe zu verlieren. Um eine optimale optische Auflösung zu erreichen, müssen diese beiden Achsen möglichst exakt aufeinander liegen [24]. Dazu können die Prismen jeweils in einer Achse und einem Winkel über Schrittmotoren verstellt werden. Durch das Verwenden von jeweils einer translatorischen Bewegung und einer Verkipfung der Prismen lässt sich der Parallelversatz der beiden optischen Achsen (Parabolspiegel und Detektionsachse) von der Neigung entkoppeln. Durch die motorisierte Ansteuerung dieser Prismen lässt sich die Optik sehr genau und komfortabel justieren.

Der abbildende Teil der externen Detektionsoptik lässt verschiedene Analysemöglichkeiten zu. Das Signal der Probe wird mit Hilfe eines 3-Linsers² auf das so genannte Lochprisma abgebildet. Dieses besteht aus zwei verklebten Glasprismen. In der Mitte der Klebestelle wurde am hinteren Prisma eine kleine Vertiefung gefräst, so dass nach dem Verkleben ein Loch zwischen

²Hergestellt von Präzisionsoptik Gera, Gera, mit Brennweite $f = 182 \text{ mm}$

den Prismen entsteht. Der Teil des Spots, der nun auf das „Loch“ fällt wird totalreflektiert und über einen zweiten Parallelstrahlbereich auf die Detektoren abgebildet. Der andere Teil wird durch den Strahlteiler und einer Linse auf eine CCD-Kamera abgebildet. Dadurch entsteht eine permanente Kontrolle über die Abbildung während der Messung und zusätzlich dient das Prisma als Fixpunkt, auf den die restlichen optischen Komponenten ausgerichtet werden. Die Optik lässt sich daher sehr komfortabel und vergleichsweise schnell auf die jeweiligen Messanforderungen justieren. Direkt hinter dem Achromat (Parallelstrahlbereich) besteht die Möglichkeit, über einen Einschub verschieden Filter in den Detektionsstrahlengang zu stellen. Dadurch wird gestreutes Anregungslicht herausgefiltert. Das Signal kann sowohl auf einen Photodetektor (Avalanche Photodiode³ - APD) abgebildet werden, als auch auf einen Glasfaserkoppler. Zur Abbildung auf die APD wird das Prisma (2) (Abbildung 3.1) in den Strahlengang gefahren. Zum Spektroskopieren kann das Prisma (2) entfernt und mit Hilfe des Glasfaserkopplers in eine Gradientenindex-Faser⁴ eingekoppelt werden. Im Monochromator⁵ stehen drei Gitter zur Auswahl: 150 Linien/mm, 600 Linien/mm und 1200 Linien/mm. Zur Detektion wird eine mit Stickstoff gekühlte CCD-Kamera⁶ verwendet. Durch das Einsetzen eines polarisierenden Strahlteilers (3) bietet der Aufbau weiterhin die Möglichkeit, das Probensignal in zwei senkrecht zueinander polarisierte Wellenanteile zu zerlegen und getrennt über einen zweiten Detektor (APD) zu detektieren. Dadurch lassen sich Rückschlüsse auf die Lage eines Emitters in der Probenebene ziehen [115]. Die verwendeten APDs zeichnen sich durch eine sehr hohe Quanteneffizienz (70% bei 630 nm) aus und sind für das Detektieren kleinster Lichtmengen sehr gut geeignet (single photon counting).

Soll das Mikroskop konfokal betrieben werden, lässt sich der Strahlteilerwürfel (1) in den Detektionsstrahlengang einsetzen. Dies aktiviert einen Strahlaufweiter (Glasfasereinkopplung mit zusätzlicher Linse zur Anpassung der NA). Dadurch wird eine ebene Wellenfront erzeugt, die durch den Parabolspiegel im Messkopf auf die Probe fokussiert werden kann. In Rückwärtsrichtung kann das Probensignal wie oben beschrieben analysiert werden. Um die Auflösung zu optimieren, kann die Optik mit Hilfe eines Autokollimators⁷ einjustiert werden.

Die Gesamtvergrößerung des Systems ist so gewählt, dass die APDs Licht aus einer Fläche mit einem Durchmesser von $2\ \mu\text{m}$ in der Objektebene einsammeln. Diese nicht konfokale Detektionsoptik ist darin begründet, dass ein Kompromiss zwischen wenig Streulicht und großer Toleranz gegenüber Dejustage einer Nahfeldspitze im Brennpunkt des Parabolspiegels eingegangen wurde. Darauf wird in Kapitel 4.1 noch genauer eingegangen.

3.1.1 Transmissionseffizienz der Optik

Um eine möglichst effiziente Detektion zu ermöglichen dürfen die im Strahlengang befindlichen optischen Komponenten möglichst wenig Signal reflektieren und absorbieren. Zunächst soll daher die Transmission durch die Detektionsoptik bestimmt werden. Im Nahfeld-Modus oder der so genannte SNOM-Modus (scanning near-field optical microscopy - SNOM) befinden sich minimal 16 Oberflächen im Strahlengang, die alle antireflex-beschichtet sind und eine Restreflexion von 1,5 %⁸ aufweisen. Dadurch werden rein rechnerisch etwa 78 % des in die Optik fallenden Lichts

³SPCM AQR 14, EG&G vertrieben von Laser Components GmbH

⁴3M GIF 625, Thorlabs, Kerndurchmesser $62,5\ \mu\text{m}$, $NA = 0,275$, Dämpfung: $2,7 - 3,2\ \text{dB}/\text{km}@850\ \text{nm}$

⁵Spectra Pro 300i, Acton Research, Brennweite 300 mm

⁶ 1340×100 Pixel backilluminated LN/CCD, Princeton Research

⁷ACM 300-38, Trioptics GmbH

⁸Spezifikation des „T-Belags“ von Präzisionsoptik Gera

auf die Detektoren abgebildet. Diese Transmission wird im Fall einer konfokalen Beleuchtung durch einen zusätzlichen 50/50 Strahlteilerwürfel auf etwa 38 % reduziert. Durch die hohe Quanteneffizienz der Avalanche-Photodetektoren (70% bei 630 nm) und die hohe NA des verwendeten Parabolspiegels sollten etwas mehr als 11 % der an der Probe gestreuten Photonen detektiert werden. Dadurch sollten auch noch sehr lichtschwache Objekte (einzelne Moleküle) detektierbar sein.

Diese Detektionseffizienz wurde am Spektrometerausgang nachgemessen. Dazu wurde Laserlicht mit einer Singlemode-Glasfaser in den Beleuchtungseingang eingekoppelt und die Intensität am Ort des Spiegels vermessen. Als Lichtquelle wurde eine Laserdiode mit Emissionswellenlänge 635 nm verwendet. Die Leistung in der Faser betrug dabei $30 \mu\text{W}$. Der parallele Strahl aus der Optik wurde mit einer nicht vergüteten Linse (Brennweite 50 mm, Transmission: 0,92) auf den Detektor abgebildet. Die Leistung am Ort des Parabolspiegels beträgt $\approx 10,2 \mu\text{W}$. Von diesen $10,2 \mu\text{W}$ kommen am Spektrometerausgang noch $3,3 \mu\text{W}$ an. Das entspricht einer Detektionseffizienz von 32 % bei einer Wellenlänge von 635 nm, was in etwa dem theoretisch bestimmten Wert entspricht. Dieser Wert ließe sich durch die Verwendung eines 5 % oder 10 % reflektierenden Strahlteilers verdoppeln, wie bei der Transmission im SNOM-Modus ohne Beleuchtungsstrahlteiler zu sehen ist. Von den $3,3 \mu\text{W}$ koppeln in eine Gradientenindex-Faser mit einem Kerndurchmesser von $62,5 \mu\text{m}$ etwa $2,9 \mu\text{W}$ ein. Dies entspricht etwa 89 % der ankommenden Leistung.

3.1.2 Messung des Strahldurchmessers am Spektrometerausgang

Um am Monochromator eine möglichst hohe spektrale Auflösung zu erreichen, ist ein möglichst kleiner Eingangsspalt wünschenswert. Da dieser über eine Glasfaser an die externe Detektionsoptik gekoppelt ist, soll der Strahldurchmesser am Ausgang der Optik bestimmt werden. Davon wird abhängig gemacht, ob eine Singlemode-Faser (Kerndurchmesser etwa $5 \mu\text{m}$) verwendet werden kann oder eine Multimode-Faser (Kerndurchmesser etwa $62,5 \mu\text{m}$) verwendet werden muss. Der Kerndurchmesser bestimmt die Spaltbreite am Eingang des Monochromators und hat dadurch direkten Einfluss auf das spektrale Auflösungsvermögen. Der Strahldurchmesser kann mit Hilfe der Transmission T durch eine Blende bekannten Durchmessers und der Annahme eines Gauß'schen Intensitätsprofils bestimmt werden [116]. Bei der Messung wurde ein $20 \mu\text{m}$ Pinhole verwendet und der Durchmesser mit Hilfe eines Mikroskops verifiziert. Durch die Blende wurde eine Leistung von etwa $2,6 \mu\text{W}$ gemessen. Daraus resultiert eine Transmission T von:

$$T = \frac{2,6 \mu\text{W}}{3,3 \mu\text{W}} = 0,8. \quad (3.1)$$

Durch die Annahme eines Gauß'schen Strahls lässt sich die Intensitätsverteilung angeben durch:

$$I(r) = I_0 \cdot e^{-\frac{2r^2}{w^2}}. \quad (3.2)$$

Hierbei ist w der $1/e^2$ Radius der Intensitätsverteilung und r der Abstand von der optischen Achse. Die gesamte Leistung ohne Blende beträgt:

$$\begin{aligned} I_{\text{gesamt}} &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty I_0 e^{-\frac{2u^2}{w^2}} u du \\ &= \frac{\pi}{2} w^2 I_0. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die Leistung durch eine Blende mit Durchmesser d ergibt sich entsprechend, zu:

$$\begin{aligned} I_{\text{Blende}} &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{d/2} I_0 e^{-\frac{2u^2}{w^2}} u du \\ &= \frac{\pi}{2} w^2 I_0 \left(1 - e^{-\frac{d^2}{2w^2}} \right). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Mit den Ergebnissen aus Gleichung 3.3 und 3.4 lässt sich nun die Transmission durch eine Blende bestimmen:

$$T = \frac{I_{\text{Blende}}}{I_{\text{gesamt}}} = \left(1 - e^{-\frac{d^2}{2w^2}} \right). \quad (3.5)$$

Diese Gleichung lässt sich nun so umformen, dass daraus der Gauß'sche Strahlradius

$$w = \sqrt{-\frac{d^2}{2 \cdot \ln(1 - T)}} \quad (3.6)$$

berechnet werden kann. Für den Fall einer $20 \mu\text{m}$ Blende ergibt sich $w = 11,1 \mu\text{m}$, d.h. die Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM) ist:

$$\begin{aligned} \text{FWHM} &= 2 \cdot w \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{2}} = \sqrt{2 \cdot \ln 2} \cdot w \\ &= 13 \mu\text{m}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Der Spot am Spektrometerausgang hat eine Halbwertsbreite von $13 \mu\text{m}$. Durch die Verwendung einer Singlemode-Glasfaser (Kerndurchmesser etwa $5 \mu\text{m}$) würde also nur ein kleiner Teil des Lichts in den Monochromator geführt werden können. Aus diesem Grund bietet sich eine Multimode-Glasfaser mit einem Kerndurchmesser von $62,5 \mu\text{m}$ an. Durch die verwendeten Achromate wird der Strahl vor den APDs nochmals um den Faktor zwei vergrößert. Der Spot in der Detektorebene hat also eine Halbwertsbreite von etwa $26 \mu\text{m}$.

3.2 Der Parabolspiegel

Die Optik im Kryostaten besteht im Wesentlichen aus dem Parabolspiegel, der eine gleichbleibende Abbildung über den gewünschten Temperaturbereich gewährleisten soll. Der zum Einsatz kommende Spiegel und seine Eigenschaften sollen nun im Folgenden genauer beschrieben werden.

3.2.1 Spiegelform

Der zum Einsatz kommende Parabolspiegel⁹ (siehe Abbildung 3.2) wurde aus einem Siliziumsubstrat diamantgedreht und anschließend mit Aluminium bedampft. Dieses Herstellungsverfahren weist den erheblichen Vorteil auf, dass die Form des Spiegels in einem Arbeitsgang hergestellt und vermessen werden kann. Nachträgliches Polieren einer vorgedrehten Spiegelform lässt sich für sphärische Flächen zwar genauer durchführen, ist allerdings für ein Paraboloid nur sehr

⁹Präzisionsoptik Gera GmbH, Gera

schwer realisierbar. Bei Verwendung von Zerodur¹⁰ als Grundkörper-Material und einer Herstellung in zwei Schritten (drehen und anschließendes polieren) traten deutliche Abweichungen von der gewünschten Form des Paraboloiden auf. Dabei lassen sich zwei Formfehler unterscheiden: Abweichung von der Parabelform (großer Bereich) und kleine Unebenheiten, die sowohl rotationssymmetrisch, als auch unsymmetrisch auftreten können. Durch die Verwendung von Silizium ist die thermische Ausdehnung des Spiegels (thermischer Ausdehnungskoeffizient von Si_{RT} : $\alpha = 2,56 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) im Vergleich zu anderen Spiegelsubstraten immer noch sehr gering. Bei einer Verletzung der Aluminium-Schicht kann diese wieder abgeätzt und neu aufgedampft werden.

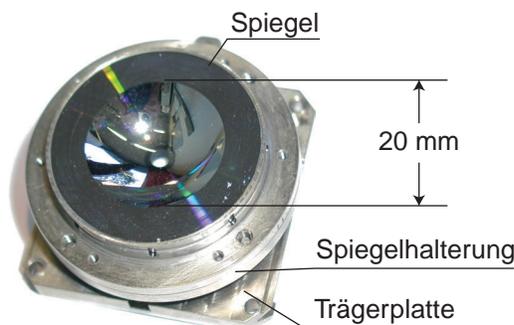


Abbildung 3.2: Aufbau des Parabolspiegels; Brennweite $f = 4,6$ mm.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Silizium ist in Abhängigkeit von der Temperatur in [Abbildung 3.3](#) dargestellt [[117](#)]. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass die Form des Spiegels beim Abkühlen von Raumtemperatur auf 130 K die größte Veränderung erfährt und bei 10 K die Ausdehnung wieder auf dem Wert von 180 K angelangt ist. Die Formveränderung ist im Vergleich zu einem Aluminiumspiegel um einen Faktor 19 geringer ($\Delta L_{8K}/L_{293K;Al} = -41,4 \cdot 10^{-4}$ [[118](#)]).

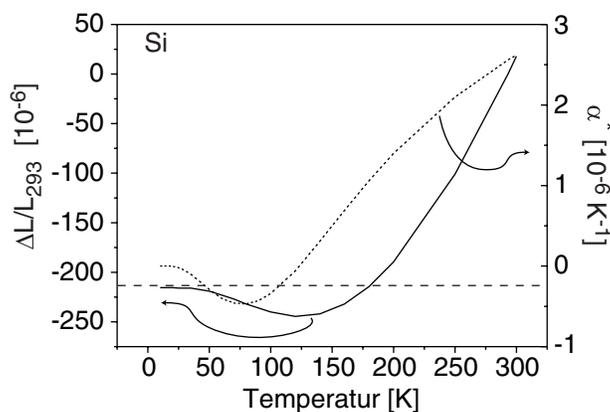


Abbildung 3.3: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α und relative Längenänderung $\Delta L/L_{293}$ in Bezug auf 293 K von Silizium. Daten sind aus [[119](#)].

¹⁰Zerodur hat einen gegen null gehenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Raumtemperatur und ist daher ideal als Substrat für Spiegel geeignet. Allerdings lässt sich Zerodur aufgrund der porösen Materialeigenschaften nicht diamantdrehen und muss nachpoliert werden.

Durch die sehr große numerische Apertur des Spiegels von nahezu 1, führen Formabweichungen von der idealen Parabel zu einer drastisch geringeren Sammeleffizienz des Spiegels.

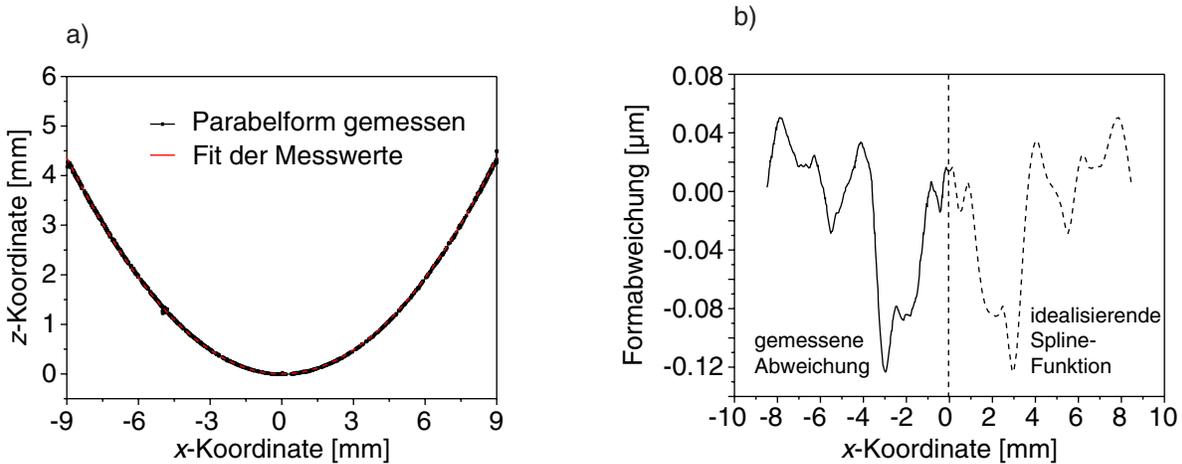


Abbildung 3.4: a) gemessene und mit Parabel angepasste Kurve der Spiegelform. b) Abweichung der Spiegelform von der idealen Parabel. Die gemessene Kurve wurde bei den Simulationen durch eine Spline-Funktion bestehend aus 23 Referenzpunkten aus den Messwerten ersetzt.

Der Spiegel wurde nach dem Drehen taktil vermessen und nachgebessert. Die Form des Spiegels ist in Abbildung 3.4 a) dargestellt. Nach Abzug der Parabel erhält man ihre Abweichungen [siehe Abbildung 3.4 b)]. Für die Form eines Parabolspiegels gilt:

$$y = \frac{1}{4 \cdot f} \cdot x^2, \quad (3.8)$$

wobei f die Brennweite des Spiegels ist. Anhand der Messung wurde die Form der Parabel angepasst und ergab eine Brennweite von 4,64 mm. Die Abweichung der Spiegeloberfläche von der idealen Parabel ist maximal 120 nm, was bei der Annahme einer Wellenlänge von $\lambda = 500$ nm in etwa einer Fertigungsungenauigkeit von $\lambda/4$ ¹¹ entspricht. Die Form der Abweichung wurde durch eine Spline-Funktion durch 23 Punkte angenähert und als rotationssymmetrisch angenommen. Mit Hilfe dieser Funktion wurde die Feldverteilung im Spiegel bei linear polarisiertem Einfall berechnet. Die Berechnungen der Feldverteilung basieren auf Arbeiten von Lieb [19], [114]. Umfangreiche Experimente im Zusammenhang mit der Feldverteilung im Parabolspiegel wurden von Debus et al. [120] durchgeführt. Ein Schnitt durch die berechnete Feldverteilung, entlang der optischen Achse in der fokalen Region, ist in Abbildung 3.5 a) dargestellt.

Im Vergleich zur realen Feldverteilung ist zusätzlich ein Schnitt durch eine Feldverteilung bei Annahme eines idealen Parabolspiegels gezeichnet. Der wesentliche Unterschied ist eine leichte Verschiebung des Fokus zwischen den beiden Fällen. Der Fokus des idealen Spiegels liegt etwas höher als im realen Fall. Durch die Abweichungen des realen Spiegels von der idealen Parabel wird mehr Intensität in die höheren Ordnungen der Airy-Ringe reflektiert als beim idealen Spiegel. Die Breite des Fokus ist in beiden Fällen vergleichbar. Betrachtet man die Feldverteilung in einem x, z -Schnitt im fokalen Bereich der beiden Fälle [siehe Abbildung 3.5 b)], dann fällt auf, dass die räumliche Ausdehnung des Fokus bei beiden Formen etwa gleich ist. Das lässt eine

¹¹Das entspricht, durch den Parabolspiegel bedingt, einer Phasengenauigkeit von $\lambda/2$

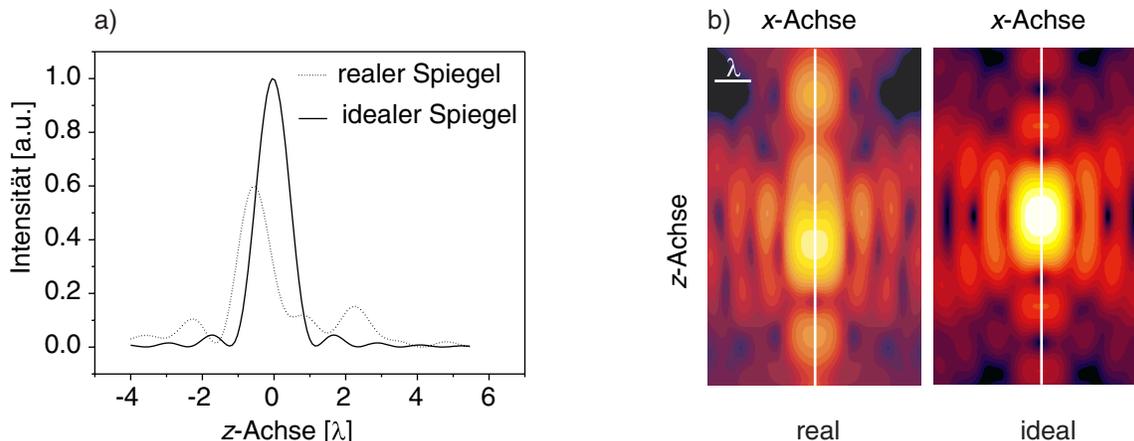


Abbildung 3.5: Berechnete Feldverteilung im realen und idealen Parabolspiegel. a) Schnitt durch die Feldverteilung entlang der optischen Achse durch den Fokus des realen Spiegels (gepunktete Linie) und im Vergleich dazu Schnitt durch eine ideale Feldverteilung (durchgezogene Linie). b) zeigt die Feldverteilung bei linear polarisiertem Einfall (x, z -Schnitt). Die Skalierung ist logarithmisch gewählt mit einem Faktor 2 zwischen den Abstufungen.

vergleichbare optische Auflösung bei konfokaler Beleuchtung erwarten. Die Formabweichungen (vorausgesetzt sie sind rotationssymmetrisch) machen sich also hauptsächlich in der Sammeleffizienz bemerkbar.

3.3 Vakuumanlage und Kammern

3.3.1 Aufbau des Systems

Bei der Konstruktion des Vakuumsystems wurden verschiedenen Ziele ins Auge gefasst. Die Anlage soll Messbedingungen wie Ultrahochvakuum und tiefe Temperaturen (< 10 K) erzeugen können, einen in situ Proben- und Spitzenwechsel ermöglichen und den Messkopf so weit wie möglich von Umwelteinflüssen (Gebäudeschwingungen, Trittschall, und elektromagnetische Strahlung) abschirmen. Hinzu kommt, dass sich die optische Achse, des im Kopf integrierten Parabolspiegels in Bezug auf die Detektionsoptik nicht bewegen darf. Messkopf und externe Optik müssen also möglichst starr miteinander gekoppelt werden, aber gleichzeitig mechanisch vom Gebäude entkoppelt sein. Die gewählte Konstruktion der Anlage ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Arbeitsweisen unter Ultrahochvakuum ist z.B. in [121] zu finden.

Zur Realisierung der Vibrationsentkopplung vom Gebäude steht die Anlage auf vier passiven Luftdämpfungsfüßen¹², die das Rahmengerüst des Systems tragen. An diesem Gestell sind der Helium-Bad-Kryostat, die Vakuumkammer, Pumpen und die externe Optik befestigt. Der Mikroskopkopf ist im Inneren des Systems an einer Transferstange fixiert. Diese lässt sich durch einen Hebemechanismus hoch und runter bewegen, um den Messkopf von der Kammer in den Kryostaten zu senken. In der Kammer besteht die Möglichkeit den Mikroskopkopf mit Klammern zu fixieren, um die Probe bzw. Spitze im Vakuum zu wechseln. Der Hebemechanismus steht getrennt von der Einheit aus Kammer und Kryostaten auf dem Boden, um eine mechanische Entkopplung während der Messung zu realisieren. Zur Entlastung der passiven Dämpfungsfüße und

¹²Integrated Dynamics Engineerig (IDE), PD-Serie

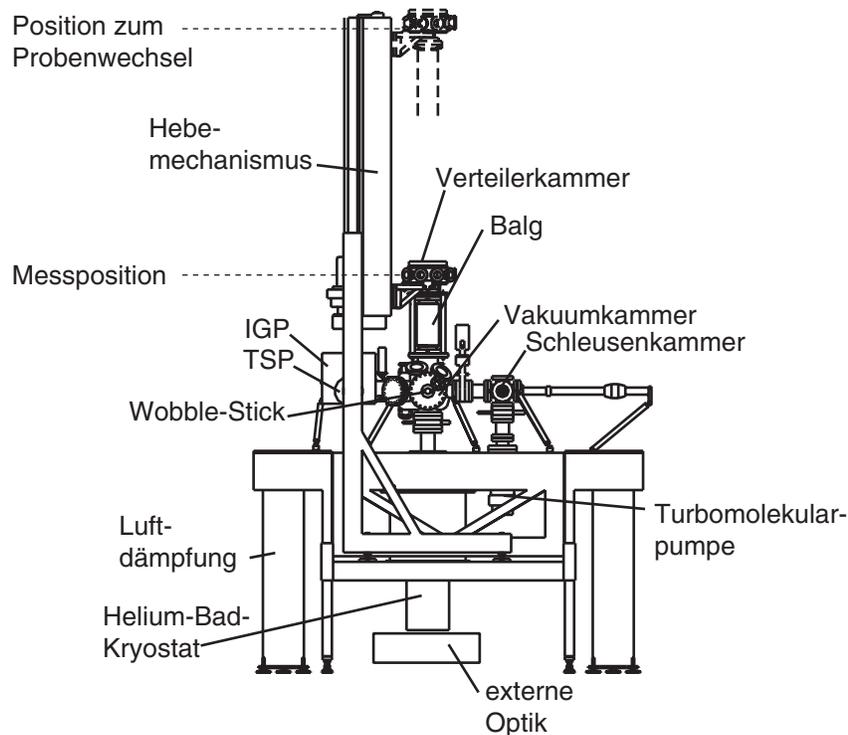


Abbildung 3.6: Seitenansicht der Vakuumanlage mit Vibrationsdämpfung, Hebemechanismus und Vakuumpumpen. In der Zeichnung sind zwei Systemzustände dargestellt (Probenwechsel und Messposition). Der Messkopf hängt an einer Transferstange, die an der Verteilerkammer befestigt ist und befindet sich in Messposition im Kryostaten. Die Verteilerkammer liegt dabei auf der Vakuumkan-ner auf und ist mechanisch vom Hebemechanismus entkoppelt. Zum Proben- und Spitzenwechsel wird die Verteilerkammer mit dem Hebemechanismus nach oben gefahren, ohne dabei die Anlage belüften zu müssen. In Wechselposition befindet sich der Messkopf in der Vakuumkan-ner und kann mit dem Wobble-Stick (Zange) manipuliert werden.

im Falle von Arbeiten an den Kammern kann das System auf ein Trägergestell abgesetzt werden. Bei der Gesamthöhe des Systems wurde darauf geachtet, dass eine Höhe von 3,65 m¹³ nicht überschritten wird. Die Gesamthöhe der Anlage wird im Wesentlichen durch den Hebeweg des Kopfes zwischen Messposition und Position zum Probenwechsel und dem Kryostaten selbst bestimmt. Wobei ein möglichst langer Kryostat wünschenswert ist, um den Wärmeeintrag auf den Mikroskopkopf, durch einen geringen Temperaturgradienten entlang des Kryostaten zu minimieren. Zur Erzeugung des Vakuums kommt ein UHV-tauglicher Pumpstand zum Einsatz, bestehend aus Turbomolekularpumpe¹⁴ mit einer Drehschieberpumpe¹⁵ als Vorpumpe. Diese zwei Pumpen können optional die Vakuumanlage und/oder das Isoliervakuum des Kryostaten evakuieren. An der Anlage sind zusätzlich für vibrationsarme Pumpen bei niedrigen Drücken ($<1 \cdot 10^{-6}$ mbar) eine Ionengetterpumpe¹⁶ (IGP) und ein Titansublimationspumpe¹⁷ (TSP) angebracht. Dadurch

¹³Eine typische, verfügbare Deckenhöhe in Laborräumen.

¹⁴TMU 261, Pfeiffer Vacuum

¹⁵RV3 einphasig, Edwards High Vacuum International

¹⁶Valcon Plus 150 Plus Star Cell, Varian vacuum technologies

¹⁷ST22, Vacuum Generator

lassen sich Enddrücke von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ mbar (bei Raumtemperatur) erzeugen, ohne die Anlage ausheizen zu müssen. Außerdem ist es möglich, Messungen ohne erhöhten Rauschpegel durch die Turbomolekularpumpe durchzuführen. Die beiden Hochvakuumumpen (IGP und TSP) sind durch Kontrolleinheiten vor Schäden bei plötzlichem Druckanstieg in der Anlage gesichert.

Die elektrischen Kontakte des Mikroskopkopfes werden durch UHV-taugliche Durchführungen an der Verteilerkammer realisiert. Diese Kammer wird, um ein vibrationsarmes Messen zu gewährleisten, in der Messposition des Mikroskops von dem Hebemechanismus entkoppelt und auf der Vakuumkammer abgesetzt. Die Durchführung der Glasfaser¹⁸ für die Systemfaser wird über eine Quetschverschraubung¹⁹ ermöglicht. Dabei wird die Faser in einen Edelstahlzylinder eingeklebt und zugentlastet. Die Glasfaserdurchführung wurde ausgiebig auf UHV-Tauglichkeit getestet. Die Faser hat am Kopf eine Trennstelle, um das Wechseln der Sonde zu ermöglichen. Darauf wird im Zusammenhang mit der Beschreibung des Mikroskopkopfes in Kapitel 3.5.2 noch genauer eingegangen.

3.3.2 Proben/Spitzenwechsel

Um UHV-Bedingungen zu erzeugen, muss die Anlage über mehrere Stunden auf 150°C aufgeheizt und dabei permanent evakuiert werden. Nur durch diese sehr zeitaufwendige Prozedur ist es möglich, die Kammer möglichst frei von Restgasen zu bekommen. Von Beginn des Ausheizens bis zur Erzeugung des Vakuums vergehen leicht 24 h und mehr²⁰. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, das Vakuum so lange wie möglich zu erhalten. Um dies zu erreichen wurde an die Anlage eine zusätzliche Schleusenkammer angebracht, die das Einschleusen von Spitze und Probe ermöglicht. Die Vakuumkammer mit gezeichnetem Probentransfer ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Sowohl Proben als auch Sonden können über eine kleine Zusatzkammer (zwischen Systemkammer und Turbomolekularpumpe) ins System eingeschleust werden. Dabei wird das Ventil zwischen Schleusenkammer und Systemkammer geschlossen und das Vakuumsystem mit einer IGP und einer TSP weiter gepumpt. Am System ist eine Transferstange angebracht, die mit Hilfe eines außen befindlichen Magnetes im System bewegt werden kann. Am Ende der Transferstange ist eine Halterung angebracht, die ein Sondenmodul und einen Probenhalter aufnehmen kann. Mit Hilfe der Turbomolekularpumpe kann nun diese Zusatzkammer abgepumpt, das Ventil danach geöffnet und die Proben mit der Transferstange in die Systemkammer geführt werden. Mit Hilfe einer beweglichen Zange (Wobble-Stick) kann die Probe/Sonde entweder direkt in das Mikroskop oder zunächst in eine Zwischenlagerung eingesetzt werden.

3.3.3 Helium-Bad-Kryostat

Das Design der Anlage sieht einen beweglichen Messkopf vor, der während der Messung mechanisch starr mit dem Kryostaten verbunden sein soll. Durch einen Balgmechanismus des Systems wird sichergestellt, dass das Vakuum beim Hoch- und Herunterfahren des Mikroskopkopfes erhalten bleibt. Daraus ergibt sich die Forderung nach einer lösbaren thermischen Ankopplung im

¹⁸ Aluminium beschichtete Singlemode-Faser mit Cut-off-Wellenlänge $\lambda = 800$ nm.

¹⁹ swagelok, B.E.S.T Ventil + Fitting GmbH, Köln

²⁰ Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anlage nicht ausgeheizt, da die durchgeführten Messungen kein UHV erforderten. Alle Komponenten des Kopfes wurden allerdings in anderen UHV-Anlagen, unter UHV-Bedingungen getestet.

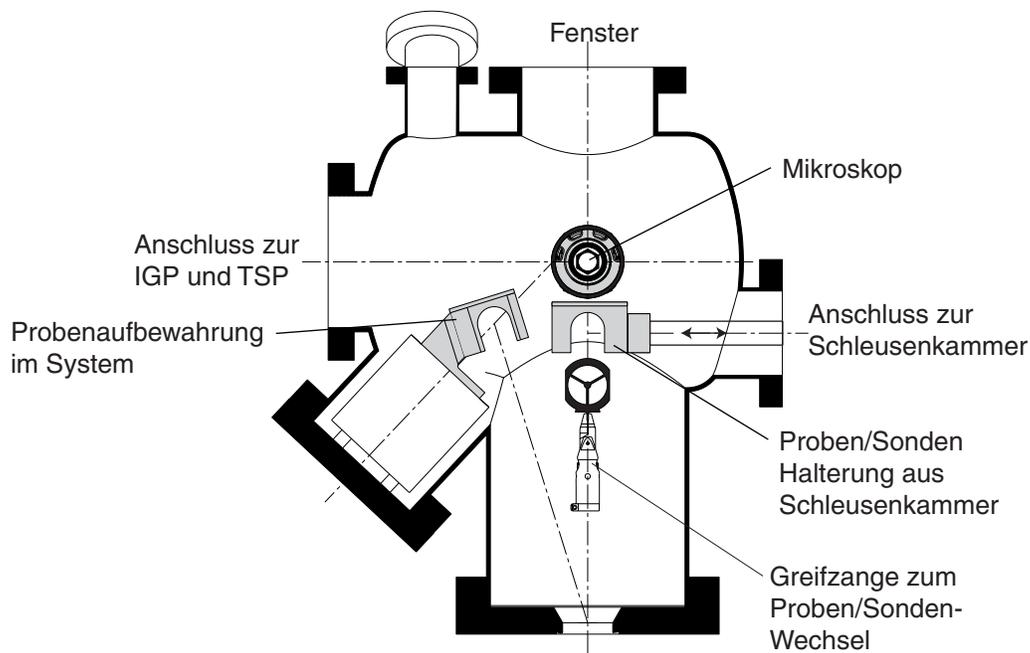


Abbildung 3.7: Zeichnung der Vakuumkammer mit Greifzange und Schleusenmöglichkeit der Proben und Sondenmodule.

Kryostaten. Der entwickelte Helium-Bad-Kryostat²¹, für den gewünschten Temperaturbereich (<10 K bis Raumtemperatur) und mit konstant unter Vakuum befindlichem Mikroskopkopf, ist in Abbildung 3.8 gezeigt.

Im Kryostaten sind drei Flüssigkeitsbehälter für die tiefkalten Gase integriert. Dadurch wird eine weitgehend thermische Abschirmung der Umgebung auf das Probenrohr und eine variable Temperatureinstellung am Kopf erreicht. Der äußere Behälter (Stickstoffbehälter mit 12,6 l Volumen) dient zur thermischen Abschirmung der inneren Heliumbehälter und ist zusätzlich mit Super-Isolationsfolie umwickelt. Die beiden inneren Behälter (Helium) sind über eine Kapillare miteinander verbunden. Der äußere Helium-Behälter (Volumen: 12,1 l) kann mit Helium aufgefüllt werden und dient als Reservoir für den inneren Helium-Behälter (Volumen: 4 l). Dieser lässt sich über die Verbindungskapillare befüllen.

Der Kryostat ist mit vier radialen optischen Zugängen (Quarz-Fenster) ausgestattet, um eine optische Kontrolle während des Annäherns der Spitze an die Probenoberfläche zu ermöglichen. Diese Fenster erlauben einen Sichtwinkel von 20° auf die Probe. Zur Realisierung der optischen Messungen ist der Kryostat zusätzlich mit einem optischen Zugang nach unten ausgestattet. Die Fensterscheiben bestehen ebenfalls aus antireflex-beschichtetem Quarz, wobei das innerste Fenster am Probenrohr aus Suprasil 2 besteht. Suprasil ist ein synthetischer Quarz, der eine hohe Reinheit, eine ausgezeichnete Homogenität und einen großen Transmissionsbereich (UV - IR) aufweist. Da Suprasil ein synthetischer Quarz ist, besitzt es eine hohe Stabilität und einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Vor allem die niedrige Fluoreszenz und die ausgezeichnete Homogenität machen diesen Werkstoff an dieser Stelle besonders tauglich. Das Probenrohr gehört zum Kammerrezipienten und ist über Ventile vom Isoliervakuum getrennt. Das

²¹Janis Research Company, Inc.

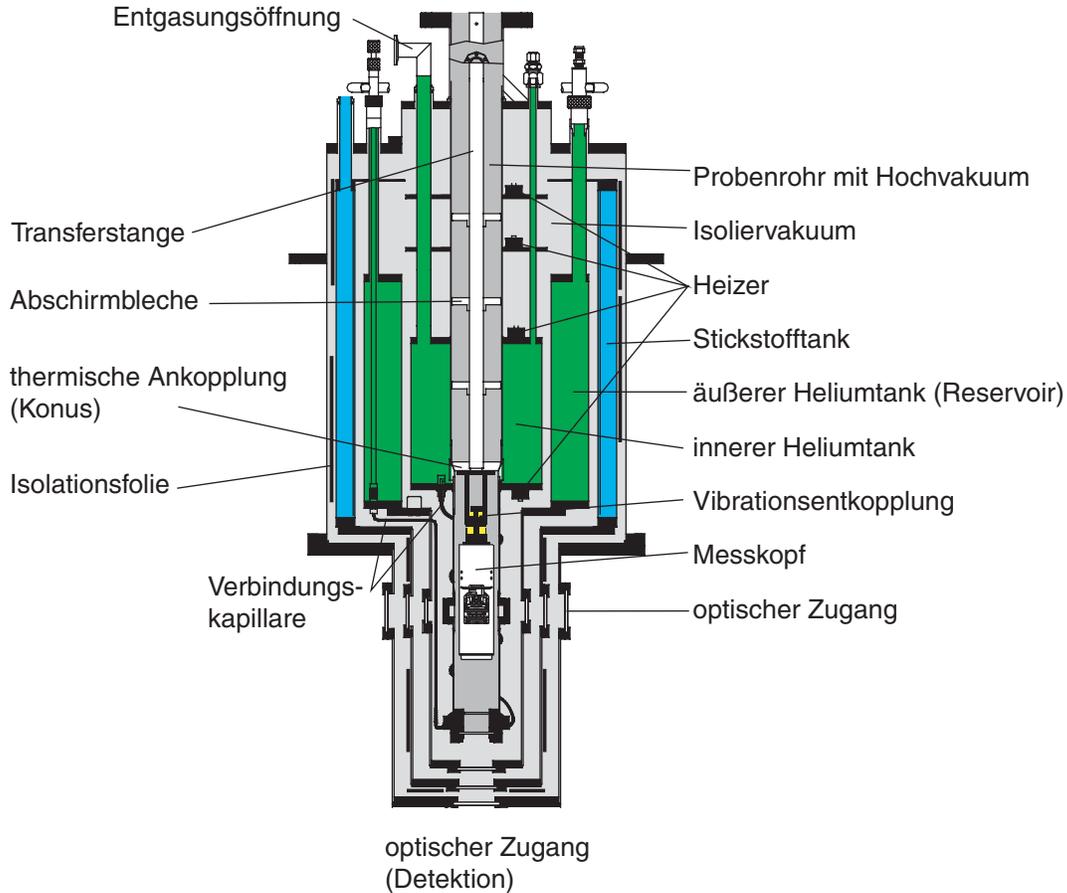


Abbildung 3.8: Aufbau des Heliumbad Kryostaten.

hat den Vorteil, dass nur das Probenrohr und nicht der ganze Kryostat für UHV-Experimente ausgeheizt werden muss. Am Probenrohr sind zu diesem Zweck vier Heizer in unterschiedlichen Höhen angebracht.

Die thermische Ankopplung des Mikroskops an das Kältebad des Kryostaten wird durch einen Konus realisiert, der sich am unteren Ende der Transferstange befindet. Dieser wird im Betrieb in seinen Sitz im Kryostaten gedrückt. Um die Wärmeleitung zu optimieren, sind Konus und Sitz aus Kupfer gefertigt und zusätzlich vergoldet. Da die thermische Leitfähigkeit gepresster Kontakte von dem applizierten Druck abhängt (u.a. [122] und [123]), ist ein steiler Konuswinkel (erzeugt einen hohen Anpressdruck) von Vorteil. Wird er jedoch zu steil, so tritt im UHV ein Kaltverschweißen von Konus und Sitz ein. Der Winkel wurde entsprechend optimiert. Das Gewicht der Edelstahlkammer (etwa 12 kg) am oberen Ende der Transferstange plus Luftdruck auf den Balg (effektiver Querschnitt $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$, resultierend in einer Kraft von $F \approx 630 \text{ N}$) ergeben eine Kraft auf den Konus von ca. 750 N. Diese reicht aus, um am Konus selber eine Temperatur kleiner als 5,8 K und am Probenort 8,5 K zu erreichen. Um den Wärmestahlungseintrag auf den Konus möglichst gering zu halten sind an der Transferstange drei Abschirmbleche angebracht, die über eine Feder den Kontakt zum Probenrohr herstellen. Der Temperaturunterschied zwischen Kopf und Konus resultiert aus der mechanischen Dämpfung des Mikroskopkopfes und die dadurch schwierige thermische Ankopplung. Der Mikroskopkopf hängt „mechanisch entkoppelt“ an

einem Kupferrohr, das mit Kaptonfilz gedämpft gelagert ist und über Kupferlitzen thermisch an den Konus und dadurch an das Heliumbad angekoppelt wird. Eine typische Abkühlkurve des Kryostaten ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Um eine möglichst tiefe Endtemperatur an der Probe zu gewährleisten, wurde zusätzlich eine Kupferlitze an die Probenaufnahme geführt.

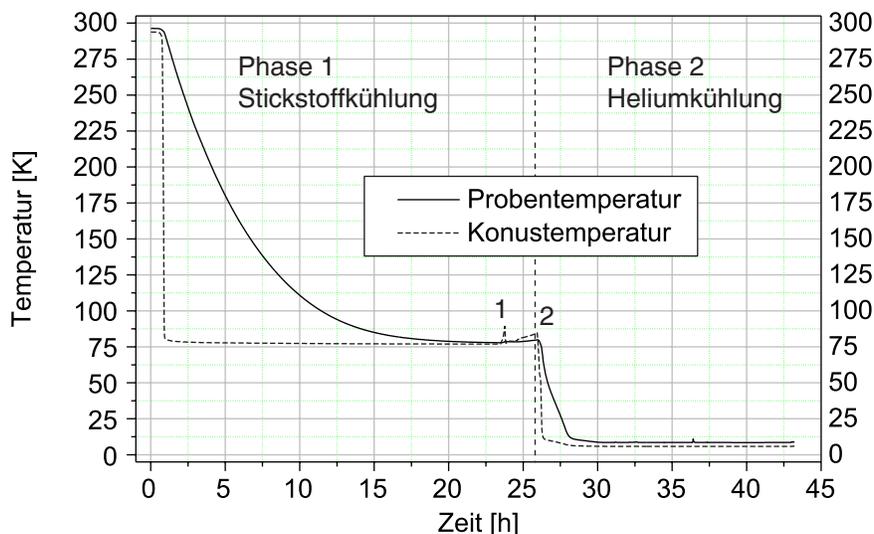


Abbildung 3.9: Abkühlzyklus des Kryostaten. Es wird in zwei Phasen auf 8,5 K abgekühlt. Die Temperatur am Konus nimmt sehr schnell die Stickstofftemperatur an (<30 min), der Mikroskopkopf ist hingegen erst nach etwa 20 h im thermischen Gleichgewicht. Nach dem Erreichen von 77 K wird der Stickstoff aus dem Kryostaten herausgedrückt und mit flüssigem Helium weiter heruntergekühlt. Die Endtemperatur wird nach ungefähr 2,5 h erreicht.

Das Abkühlen des Mikroskopkopfes wird in 2 Schritten durchgeführt. Um einen unnötig hohen Heliumverbrauch zu verhindern, wird der Kryostat mit Mikroskop zunächst mit flüssigem Stickstoff auf 77 K heruntergekühlt. Da sich der flüssige Stickstoff (LN) in alle drei Behälter einfüllen lässt und auf das Umfüllen mit Hilfe der Kapillare verzichtet werden kann, erreicht der Konus die Endtemperatur sehr schnell (<30 min). Der Mikroskopkopf folgt der Temperatur, durch die thermische Ankopplung durch Kupferlitzen deutlich langsamer und ist etwa 20 h nach Einfüllen des LN auf der Endtemperatur von 77 K. Danach kann der LN wieder aus den beiden inneren Behältern herausgedrückt werden und mit flüssigem Helium (LHe) weiter heruntergekühlt werden. Nachdem der flüssige Stickstoff herausgedrückt ist, wird mit einem Heizer die Temperatur am Konus auf 80 K gebracht, um den restlichen Stickstoff im inneren Behältern und der Kapillare zu verdampfen. Parallel dazu wird die Kapillare mit gasförmigem (warmem) Helium gespült. Dieser Spülvorgang ist durch das Ansteigen der Konustemperatur in Abbildung 3.9 sichtbar. Bei Peak 1 wurde der Heizer kurz eingeschaltet. Da sich im inneren Heliumbehälter noch Stickstoff befand, sinkt die Temperatur am Konus nach dem Abschalten des Heizers schnell wieder ab. Der langsame Anstieg vor dem 2. Peak signalisiert, dass kein Stickstoff mehr im Behälter ist und mit Helium weitergekühlt werden kann. Dabei kann aus Platzgründen²² nur der äußere Helium-Tank direkt mit flüssigem Helium gefüllt werden. Der innere Tank wird dann bei gefülltem äußerem Tank über die Kapillare gefüllt. Dabei sinkt die Temperatur am Konus und

²²Der Helium-Heber lässt sich aufgrund der darüber liegenden Vakuumkammer nicht in den Kryostaten einführen.

am Kopf langsam ab. Die Heliumstände können dabei permanent durch Helium-Levelsensoren²³ mitverfolgt werden. Nach etwa 2,5 h ist dann der Mikroskopkopf auf der Endtemperatur von 8,5 K und im thermischen Gleichgewicht. Für diesen Zyklus wurden 50 l Helium benötigt und es wurde dadurch eine Messdauer von 13 h ermöglicht.

3.4 Messkopf

Mit dem Mikroskop sollen nahfeld- und fernfeldoptische Experimente ermöglicht werden. Daraus entsteht die Forderung einer Annäherung der Nahfeldsonde an die Probenoberfläche und eine dreidimensionale Feinverstellung zur Rasterung der Probe bei verschiedenen Temperaturen. Unabhängig von optischen Messungen sollen auch Scherkraftexperimente möglich sein und durch den Einsatz einer Metallspitze soll sich das Mikroskop als Tunnelmikroskop (STM²⁴) verwenden lassen. Zusätzlich ist die Grobpositionierung der Probe, um eine beliebige Position zu untersuchen, wünschenswert. Durch den Wunsch die Probe mit der Nahfeldsonde zu beleuchten und das Licht der Probe im Fernfeld oberhalb der Probe einzusammeln, entstand der im Folgenden genau beschriebene Mikroskopkopf.

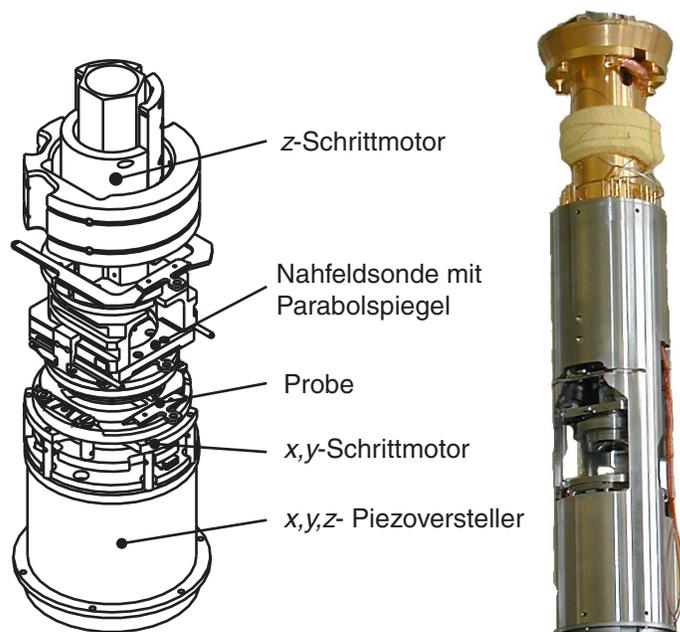


Abbildung 3.10: Darstellung des Mikroskopkopfes ohne Gehäuse und Foto mit Gehäuse und Kupfer-Konus. Die Sonde mit Parabolspiegel sitzt in einer Dreipunktlagerung und kann mit einem Schrittmotor an die Probe angenähert werden. Die Probe kann mit einem Schrittmotor lateral unter der Sonde grob positioniert und mit einem 3-Achsen-Piezoversteller gerastert werden.

Der Aufbau des Mikroskopkopfes mit der Anordnung der einzelnen Baugruppen ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Der untere Mikroskopteil beinhaltet die Probe, die auf einem Schrittmotor fixiert wird. Dieser ermöglicht eine laterale Grobpositionierung der Probe. Der Schrittmotor ist

²³Helium Depth Indicator von Twickenham Scientific Instruments, UK

²⁴Akronym: Scanning Tunneling Microscope

auf einem Piezoversteller aufgebaut, der eine Feinverstellung der Probe und das Rastern bei den Experimenten übernimmt. Dabei kann die Probe unabhängig in allen drei Raumrichtungen bewegt werden. Der obere Mikroskopteil besteht aus einem Schrittmotor, der den Parabolspiegel mit oder ohne Sonde (Nahfeldsonde oder Tunnelspitze) an die Probe annähern kann. Der Mikroskopkopf ermöglicht ein schnelles Wechseln der Probe und Sonde. Die einzelnen Komponenten mussten teilweise vollständig neu entwickelt oder konnten aus anderen Aufbauten (z -Schrittmotor) mit etwas Anpassung an die Geometrie übernommen werden. Im Folgenden sollen die einzelnen Bauteile genauer beschrieben werden.

3.4.1 Schrittmotor für die Annäherung des Spiegels

Zur Annäherung des Parabolspiegels an die Probenoberfläche wurde ein Schrittmotor entwickelt, der einen Verstellweg von 17 mm hat und das Gewicht des Spiegels bei den geforderten Bedingungen anheben kann. Der Motor erlaubt ein Annähern an die Probenoberfläche mit Schrittweiten bei Raumtemperatur um 400 nm. Die Schrittweiten sind hierbei prinzipbedingt richtungsabhängig, da beim Anheben gegen die Schwerkraft gearbeitet werden muss und beim Annähern die Schwerkraft unterstützend wirkt. Als Läufer kommt ein geschliffener Saphir-Sechskant zum Einsatz, der mit Hilfe von 6 Scherpiezos, welche die Massenträgheit ausnutzen, bewegt werden kann. Dieser Antrieb macht sich den Unterschied zwischen Haft- und Gleitreibung zunutze. Dieser von der Firma OMICRON NanoTechnology patentierte Antrieb wurde in unterschiedlichen Ausführungen für Ultrahochvakuum und für variable Temperaturen entwickelt [124]. Angesteuert wird er durch eine Sägezahnspannung mit Frequenzen von 500 Hz - 4 kHz und einer Amplitude von ± 400 V.

Der Aufbau ist in Abbildung 3.11 c) dargestellt. Die Ansicht 3.11 b) zeigt eine Aufsicht auf den Motor, bei der man die symmetrische Anordnung der einzelnen Piezostapel (siehe Abbildung 3.12) erkennen kann. Die Markierung in der Ansicht zeigt die Schnittstelle der in 3.11 a) gezeigten Darstellung. Zur Einstellung des Anpressdrucks der Piezostapel an den Läufer sind 2 der 6 Stapel auf einem beweglichen Träger angebracht, der durch eine Cu/Be-Feder über eine Keramikugel an den Läufer gedrückt wird. Für den Antrieb wurde der Anpressdruck²⁵ bei mehreren Abkühlzyklen im Ultrahochvakuum optimiert, um ein zuverlässiges Laufen bei den vorgegebenen Gewichtsverhältnissen bei verschiedenen Temperaturen zu ermöglichen.

Der Aufbau der Piezostapel ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Stapel bestehen aus drei mit Tantalelektroden kontaktierten Piezoscheiben²⁶ (5 mm \times 5 mm \times 0,5 mm - B/T/H) und sind so polarisiert, dass sie bipolar angesteuert werden können und beim Anlegen eines Feldes eine Scherbewegung ausführen. Abgeschlossen werden die Stapel durch ein Al₂O₃-Plättchen, das für die nötige Reibung zwischen dem Saphir-Sechskant (Läufer) und Piezo sorgt.

3.4.2 Schrittmotor für die Grobpositionierung der Probe

Zur lateralen Positionierung der Probe musste ein Schrittmotor (ähnlich dem z -Motor) entwickelt werden, der vollständig unmagnetisch aufgebaut ist und sich unter UHV-Bedingungen, in starken Magnetfeldern und bei verschiedenen Temperaturen zuverlässig bewegt. Der Motor arbeitet analog dem z -Antrieb mit der Massenträgheit und hat einen Verfahrbereich von etwa 5 mm

²⁵Zur Einstellung des Anpressdrucks wird der Läufer mit einem Federkraftmesser aus dem Motor gezogen. Der Läufer darf erst bei einer Kraft von 5,0 N zu rutschen beginnen.

²⁶PIC155, PI Ceramic, Lederhose

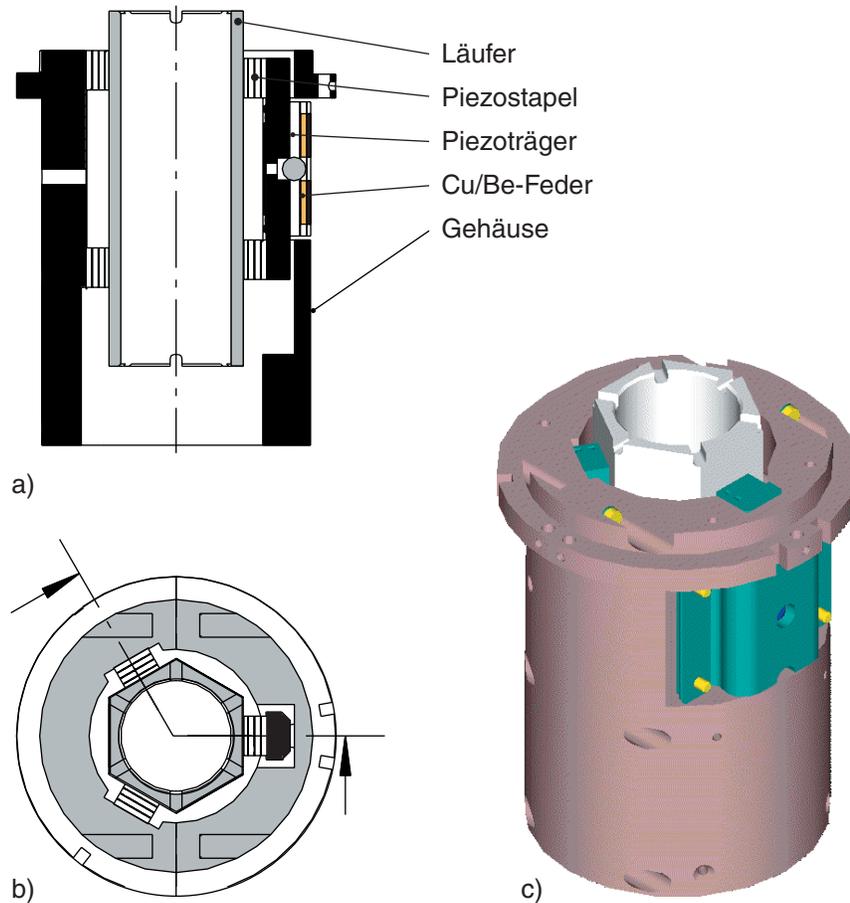


Abbildung 3.11: Aufbau des z -Schrittmotors zur Annäherung des Sondenmoduls an die Probenoberfläche. a) Schnitt durch die Seitenansicht, b) Aufsicht mit Markierung des Schnitts und c) ISO-Ansicht des Antriebs.

im Durchmesser. Zum Einsammeln des von der Probe reflektierten Lichts hat der Motor, bei einem Außendurchmesser von 50 mm, zusätzlich einen freien Zugang von 25 mm (siehe Abbildung 3.13). Um die Bauhöhe des Motors möglichst gering zu halten, wurde ein Design verwendet bei, dem die beiden Verfahrachsen nicht voneinander entkoppelt sind. Der Motor besteht aus einem Titangehäuse. Als Läufer kommt ein polierter Saphirring zum Einsatz, der oben und unten jeweils durch drei Piezostapel gehalten wird.

Zum Antrieb des Saphirrings werden Piezostapel verwendet, die beim Anlegen einer Spannung eine Scherbewegung senkrecht zur Stapelachse ausführen. Die Stapel sind so aufgebaut, dass eine Scherbewegung in x - und y -Richtung möglich ist. Der Aufbau der Stapel ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Durch die deutlich geringere Belastung des Motors (es wird nur die Probe verfahren) kommen an den Stapeln nur zwei Piezoscheiben für jede Richtung zum Einsatz. Im Gegensatz zu den z -Piezostapeln ist der Abschluss der Stapel durch eine armierte Kugel realisiert. Durch die Kugeln wird eine definierte Dreipunktaufgabe erzeugt, um ein Verkleben oder Verkanten des Läufers zu vermeiden. Zwischen Motorgehäuse und Anpressplatte befinden

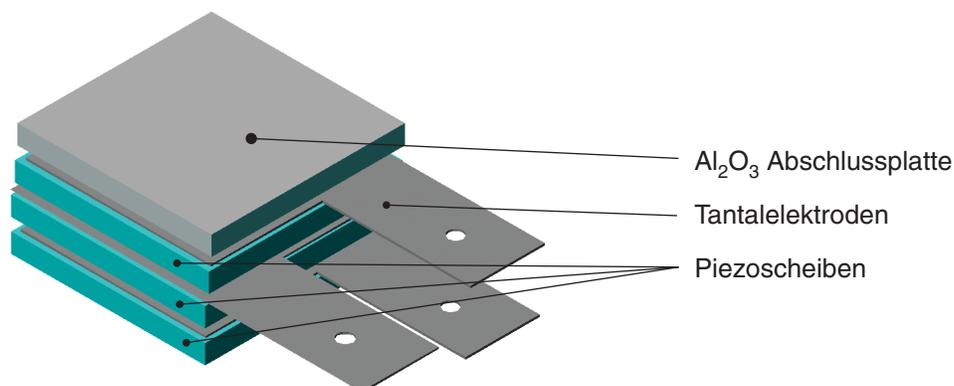


Abbildung 3.12: Aufbau der Piezostapel für den z -Schrittmotor.

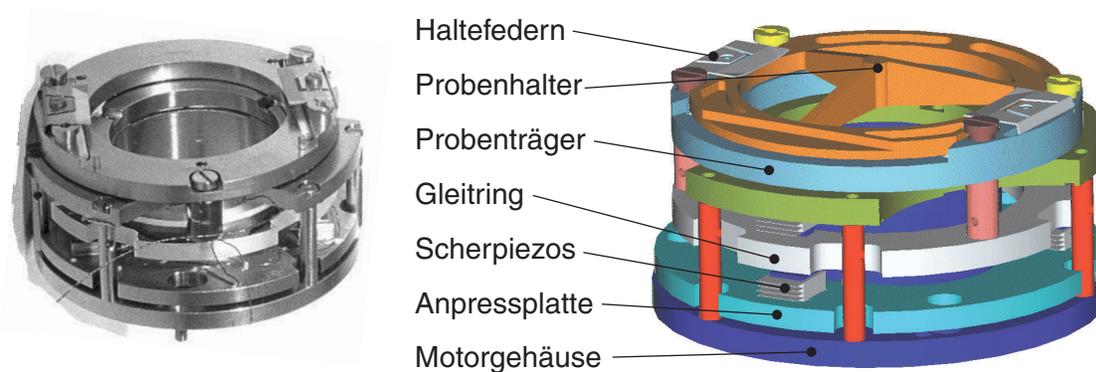


Abbildung 3.13: a) Foto und b) Skizze des Aufbaus des Schrittmotors zur Grobpositionierung der Probe in x - und y -Richtung. Der Trägheitsantrieb lässt eine Positionierung der Probe um 5 mm im Durchmesser mit Schrittweiten um 50 nm (bei 6 K) zu. Außendurchmesser des Motors sind 50 mm und der optische Zugang des Motors hat einen Durchmesser von 25 mm.

sich drei Blattfedern²⁷, durch die der Anpressdruck der Piezostapel auf den Läufer eingestellt wird. Im Gegensatz zu den Gewichtsverhältnissen des z -Antriebs muss der Schrittmotor für die lateralen Richtungen nur die Probenaufnahme mit Probe senkrecht zur Schwerkraft bewegen, was das Einstellen des Anpressdrucks vereinfacht.

Durch die Realisierung zweier Achsen mit einem Läufer wird eine sehr kompakte Bauweise erreicht. Allerdings sind die beiden Laufrichtungen nicht voneinander entkoppelt und sind aufgrund von Fertigungsungenauigkeiten der Stapel und der Klemmung nicht exakt rechtwinklig zueinander. Zusätzlich kann sich der Probenträger verdrehen, wenn er an einen Anschlag läuft. Bei Tests unter Ultrahochvakuum-Bedingungen lief der Motor deutlich linearer als in Luft. Das kann dadurch erklärt werden, dass durch das Ausheizen des Antriebs Adsorbate (Schmierfilm) von den Oberflächen abdampfen und die Reibungskräfte zwischen den Oberflächen deutlich größer werden. Ungleichmäßiger Anpressdruck der einzelnen Stapel wirkt sich nicht mehr so signifikant aus. Hierbei entscheidet die Materialpaarung der gleitenden Flächen über die Funktionsweise des Antriebs. Bei tiefen Temperaturen ist die Auslenkung der Scherpiezos reduziert

²⁷Foldover Series, Instrument Specialities, Bad Camberg

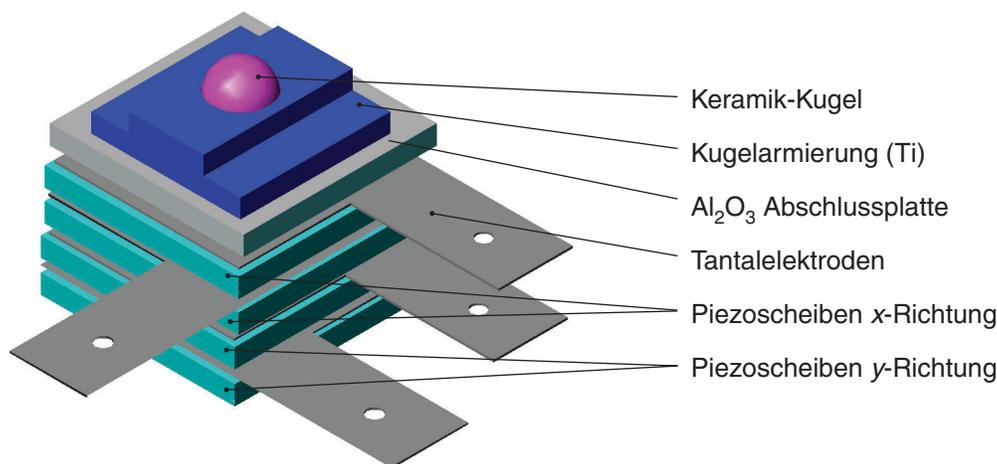


Abbildung 3.14: Aufbau der Piezostapel für die x, y -Positionierung der Probe.

und dadurch die Schrittweite des Antriebs kleiner. Bei einer Ansteuerung mit 1 kHz läuft der Antrieb mit etwa 3 mm/min, was einer Schrittweite von 50 nm entspricht.

3.4.3 Röhren-Piezoversteller

Zur Rasterung der Probe werden typischerweise Piezoversteller unterschiedlicher Bauart verwendet, die eine sehr genaue Verstellung der Probe zulassen [125], [126]. Aufgrund der beengten Platzverhältnisse im Kryostaten musste eine sehr kompakte Bauform der Rastereinheit angestrebt werden. Um einen möglichst großen Verstellbereich der Probe unter der Spitze zu ermöglichen, findet man in der Literatur verschiedene Konstruktionen, die unter anderem mit Piezobimorphen realisiert werden [127]. Allerdings treten bei Verwendung von Piezokeramiken drei Schwierigkeiten auf, die eine stabile und reproduzierbare Positionierung der Probe sehr schwer machen: 1) Nichtlinearität des Auslenkungsbereichs bei großen Rasterbereichen (Hysterese), 2) Wegdriften einer angefahrenen Position aufgrund von Kriechverhalten der Keramiken bei langen Messzeiten und 3) Schwingungen der Rastereinheit bei schnellen Bewegungen oder Richtungswechsel. Diese intrinsischen Piezoeigenschaften lassen sich durch Sensoren oder geeignete Ansteuerung minimieren. Hierbei erfordert der Einsatz von Sensoren einen erhöhten mechanischen Aufwand und die Minimierung mittels geeigneter Ansteuerung eine exakte Bestimmung des Piezoverhaltens bzw. der Mechanik des Verstellers. Einen schönen Überblick über das nicht lineare Verhalten von Piezokeramiken ist in [128] zu finden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Piezoversteller für unterschiedliche Zwecke aufgebaut, die nacheinander beschrieben werden. Für kleine Verstellbereiche wurde ein Rastertisch bestehend aus vier Piezoröhren aufgebaut, der einen Rasterbereich von etwa 12 μm in lateraler und 5 μm in horizontaler Richtung bei Raumtemperatur zulässt (siehe Abbildung 3.15). Zusätzlich wurde in Zusammenarbeit mit Physik Instrumente ein Rastertisch entwickelt, der einen größeren Verstellbereich zulässt und mit Hilfe von kapazitiven Sensoren linearisiert ist. Da Piezoröhren bei kryogenen Temperaturen (4 K) etwa einen Faktor 5-10 geringeren Verfahrbereich als bei Raumtemperatur aufweisen, ist der zweite Rastertisch vor allem für die Experimente bei tiefen Temperaturen geeignet. Für Rastertunnelexperimente sind Röhrenscanner aufgrund ihrer Steifigkeit und der angestrebten atomaren Auflösung immer noch das Mittel der Wahl.

Aufbau des Röhren-Piezoverstellers

Für den ersten Aufbau des Mikroskopkopfs wurde ein dreiachsiger Piezoversteller konstruiert und aufgebaut, der aus vier Piezoröhrchen besteht. Der Aufbau ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Um mechanische Spannungen an den Klebestellen der Röhren zu verhindern, aus denen Verzerrungen bei der Auslenkung in den beiden Lateralrichtungen zu erwarten wären, sind die Piezokeramiken auf der Außenseite 4-fach segmentiert und zusätzlich noch in der Mitte getrennt. Die Röhren haben also 8 Segmente auf der Außenseite und lassen sich dadurch s-förmig ansteuern. Hiermit wird eine möglichst verkippfreie Bewegung der Endflächen der Piezoröhre gewährleistet. Die Größe des Tisches wurde so gewählt, dass ein Ersatz durch den mit PI entwickelten Piezoversteller ohne bauliche Änderungen möglich ist. Die zur Verwendung kommenden Rohre sind aus einer Standard-Piezokeramik (PIC 255²⁸) gefertigt und sind außen mit Cr/Ag-Elektroden (Dicke $\approx 1 \mu\text{m}$) beschichtet. Die Innenelektrode konnte aufgrund des geringen Innendurchmessers von 6,25 mm bei einer Wandstärke von 0,5 mm nicht beschichtet werden, sondern wurde mit Streich-Silber eingestrichen und anschließend gebrannt.

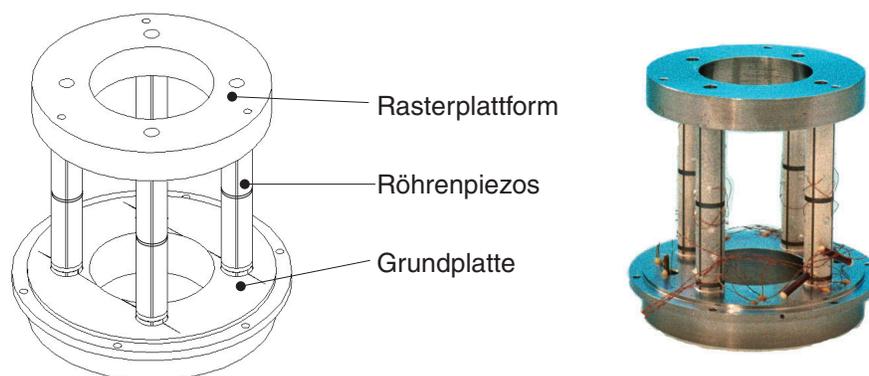


Abbildung 3.15: Röhrenscanner. Aufgebaut aus 4 Piezoröhren, deren Außenelektroden in der Mitte getrennt wurden und dadurch der Tisch zur Vermeidung von mechanischen Spannungen an der Grund- bzw. Rasterplattform, s-förmig angesteuert werden kann.

Charakterisierung des Röhren-Piezoverstellers

Der Verfahrbereich aller drei Achsen des Tisches wurde bei Raumtemperatur interferometrisch vermessen und beträgt bei einer bipolaren Ansteuerung der lateralen Achsen mit $\pm 120 \text{ V}$ $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ in $x \times y \times z$ -Richtung. Zur weiteren Charakterisierung wurden die mechanischen Resonanzen des Tisches bestimmt (siehe Abbildung 3.16). Dazu wurde für jede Achse einzeln eine Elektrode sinusförmig angeregt und das transmittierte Signal durch die Verbiegung, auf der gegenüberliegenden Elektrode detektiert. Die senkrecht angeordneten Elektroden wurden auf Masse gelegt, um elektrische Induktionseffekte²⁹ zu verhindern. Der Scanner wurde für diese Messungen mit dem x, y -Schrittmotor (Masse ca. 80 g) beschwert, wie er für die folgenden Experimente benutzt wurde. Die Ergebnisse der Messungen für die x - und y -Achse sind in

²⁸Blei-Zirkonat-Titanat-Keramik hergestellt von PI Ceramic, Lederhose.

²⁹Diese würden zu Spiegelladungen auf den senkrecht angeordneten Elektroden führen und dadurch zu einer nicht geraden Auslenkung.

Abbildung 3.16 dargestellt.

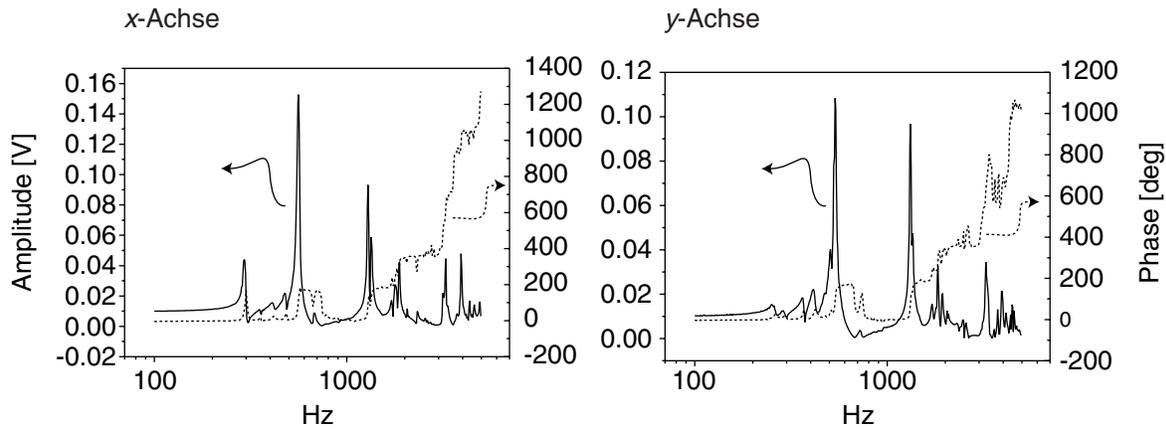


Abbildung 3.16: Resonanzspektren der einzelnen Achsen des Tisches bei Anregung mit sinusförmiger Spannung.

In den Kurven ist die Amplitude (durchgezogene Linie) an der Detektionselektrode und die Phasenverschiebung (gestrichelte Linie) zwischen Anregungs- und Detektionselektrode dargestellt. Angeregt wurde mit 1 Vpp von 100 Hz bis 6 kHz. Die Spektren zeigen eine Vielzahl von Resonanzen. Die erste stark auftretende, mechanische Resonanz des Tisches ist bei der x - und y -Achse etwas unterschiedlich:

$$\begin{aligned} x\text{-Achse: erste Resonanz: } f_{res} &= 292 \text{ Hz, Güte: } Q = 29,2 \\ x\text{-Achse: Hauptresonanz: } f_{res} &= 561 \text{ Hz, Güte: } Q = 21,25 \\ y\text{-Achse: Hauptresonanz: } f_{res} &= 535 \text{ Hz, Güte: } Q = 25,5 \end{aligned}$$

Die mechanische Güte Q wurde nach $f/\Delta f_{1/2}$ bestimmt, wobei $\Delta f_{1/2}$ gleich der Halbwertsbreite der Amplitudenkurve ist. Diese Resonanzen liegen weit entfernt von den typischen Ansteuerfrequenzen (1 Hz) bei der Rasterung einer Probe. Zusätzlich werden diese bei Richtungswechsel während dem zeilenweise Rastern, durch die recht geringe mechanische Güte nicht sonderlich stark angeregt. Der Piezoversteller ist daher bestens für Untersuchungen bei kleinen Rasterbereichen und hoher Auflösung geeignet.

3.4.4 Geregelter Drei-Achsen-Piezoversteller

Um die piezointrinsischen Eigenschaften wie das Kriechen und die Hysterese zu verhindern, wurde im Rahmen der Arbeit, in Zusammenarbeit mit der Firma PI in Waldbronn, eine zusätzliche Rastereinheit für große Verfahrbereiche bei tiefen Temperaturen entwickelt (siehe Abbildung 3.22). Für eine stabile und reproduzierbare Positionierung wurden für alle drei Achsen kapazitive Sensoren implementiert. Für das typische Auflösungsvermögen bei optischen Experimenten im Fernfeld der Probe ist ein Verstellbereich notwendig, der durch den Röhrenversteller vor allem bei tiefen Temperaturen nicht gegeben ist. Ein sinnvoller Verstellbereich für diese Experimente ist etwa $10 \mu\text{m}$. Der Aufbau und die Charakterisierung bzgl. der statischen und dynamischen Eigenschaften werden im Folgenden genauer beschrieben.

Piezoeigenschaften bei unterschiedlichen Temperaturen

In der Literatur wird von Materialien berichtet, die einen deutlich geringeren Temperatureffekt zeigen als das bei Standard-Piezokeramiken der Fall ist [137]. In der Arbeit von Grupp und Goldman wird bei Untersuchungen an SrTiO_3 sogar von einer deutlichen Zunahme des piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} bei Temperaturen unterhalb 50 K als im Vergleich zu Werten bei Raumtemperatur berichtet [138]. Um einen möglichst großen Verstellbereich zu ermöglichen wurden zunächst verschiedene Keramiken in Bezug auf ihre Auslenkung bei tiefen Temperaturen untersucht. Dabei wurde bei Einzelscheiben aus derzeit neu entwickelten Keramiken, sowie bei Hoch- und Niedervolt-Stapeln aus Standard-Piezokeramiken die elektrisch induzierte Verzerrung gemessen. Die Arbeiten zu diesem Abschnitt wurden in [139] veröffentlicht. In Abbildung 3.17 ist der Aufbau der untersuchten Hoch- und Niedervolt-Piezostapel dargestellt. Hochvolt-Stapel sind aus einzelnen Piezoscheiben mit Dicken von etwa 500 - 750 μm zusammengeklebt und werden durch Metallelektroden (Plättchen mit Dicke 100 μm) kontaktiert. Die Stapel können mit bis zu 1000 V angesteuert werden. Durch die Verwendung eines nicht leitenden Klebstoffes müssen die einzelnen Scheiben während des Klebevorgangs stark aneinandergespresst werden. Im Unterschied zu den Hochvoltstapel werden Niedervoltstapel in aufwendiger Dünnschichttechnologie hergestellt. Dies führt zu einer Schichtdicke der einzelnen Scheiben von 60-100 μm . Die Elektroden werden dabei ebenfalls in Dünnschichttechnologie aufgetragen, was zu einem deutlich höheren Materialanteil der aktiven Keramik führt. Durch die deutlich dünneren Schichten im Vergleich zu den Hochvolt-Piezostapeln reichen niedrigere Spannungen (typischerweise um 100 V) aus, um dieselben Feldstärken in der Keramik zu erzeugen. Die maximal zulässigen Feldstärken liegen in der Größenordnung von 1-2 kV/mm. Daher bestimmt die Dicke der einzelnen Piezokeramiksichten die maximale Betriebsspannung für den Aktuator. Die Auslenkung der Stapel ist im Wesentlichen von dem angelegten Feld in der Keramik abhängig. Dadurch haben die verschiedenen Piezostapel-Typen vergleichbare Auslenkungen. Eine Einführung in die verschiedenen Piezokeramiken und ihre Eigenschaften ist in [140] zu finden.

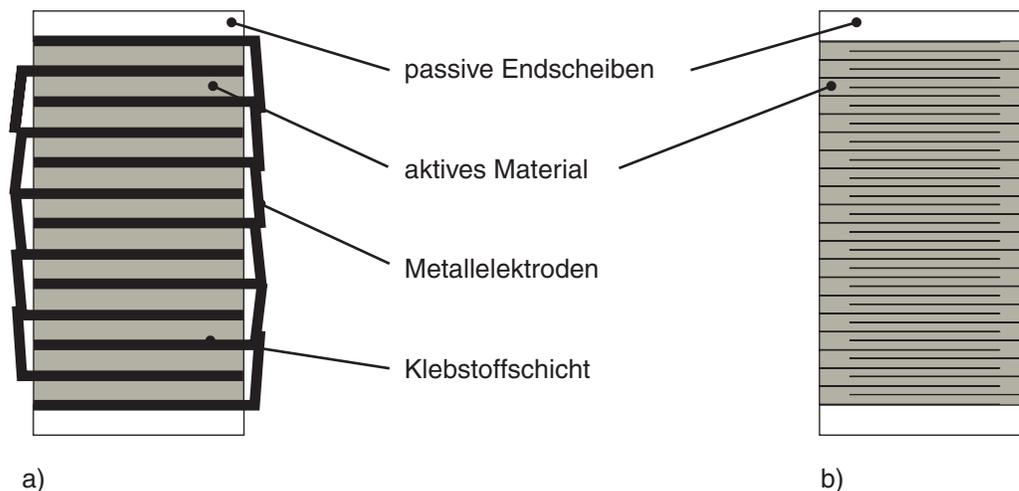


Abbildung 3.17: Piezostapel; a) geklebte Hochvolt-Stapel, b) mit Dünnschichttechnologie gefertigte Niedervolt-Stapel.

Durch die niedrigeren Spannungen sind diese Stapel hervorragend für Anwendungen bei Raumtemperatur geeignet. Derzeit sind diese allerdings nicht UHV-tauglich erhältlich. Die Größe

der Stapel ist in beiden Varianten (L/B/H) 5 mm / 5 mm / 20 mm.

Die Temperaturabhängigkeit der Längenänderung der Stapel wurde mit Hilfe des in Abbildung 3.18 dargestellten Aufbaus vermessen. Bestandteile sind im Wesentlichen ein Helium-Durchflusskryostat³⁰ und ein Laservibrometer³¹, das die Verschiebung des Laserspots auf der Probenoberfläche durch ein Fenster in der Vakuumkammer detektiert. Das Laservibrometer basiert auf einem modifizierten Mach-Zehnder-Interferometer, um bewegte Proben vermessen zu können. Um die Wärmeeinstrahlung durch die Kammerwand weitgehend abzuschirmen, wurden die Proben mit einem Kupfergehäuse ummantelt. Dadurch wurde ein möglichst geringer Temperaturgradient in den Stapeln erreicht und es ließ sich eine Endtemperatur von 10 K am Stapel erreichen. Weiterhin konnten die Stapel durch einen Temperaturregler³² auf verschiedene Temperaturen eingestellt und im thermischen Gleichgewicht vermessen werden. Die Stapel wurden quasi-statisch mit einer sinusförmigen Spannung von 10 Hz angesteuert.

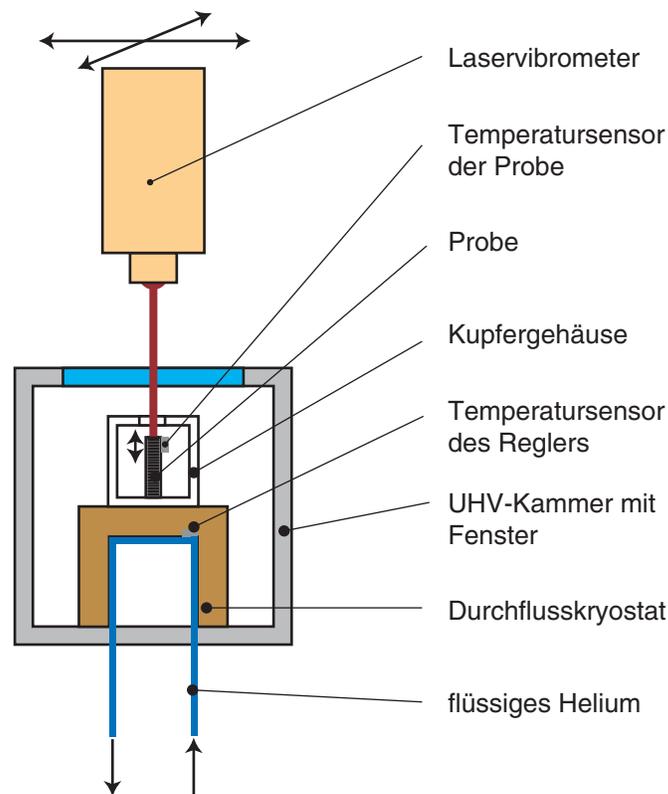


Abbildung 3.18: Aufbau zur Vermessung der Längenänderung von Piezostapeln bei tiefen Temperaturen. Die Stapel werden unter Hochvakuum mit Hilfe eines Helium Durchflusskryostaten gekühlt und die Längenänderung mit Hilfe eines Laservibrometers gemessen.

In einer zweiten Messreihe wurden einzelne Piezoscheiben aus speziellen Keramiken bei 5 K, 77 K und Raumtemperatur untersucht. Dazu wurde ein kommerziell erhältliches UHV-Tiefemperatur-Rastertunnel-Mikroskop³³ [141] verwendet (siehe Abbildung 3.19 a). Der Bad-

³⁰Bezugsquelle: Leybold

³¹OFV 3001, Polytec GmbH, Waldbromm

³²Lakeshore, TC 330

³³Multiprobe LT, Omicron NanoTechnology GmbH, Taunusstein

kryostat des Mikroskops garantiert eine sehr homogene Temperaturverteilung im thermischen Gleichgewicht der drei Messtemperaturen innerhalb der Kupferummantelungen (3). Das Erreichen des thermischen Gleichgewichts erfordert allerdings Wartezeiten von mehreren Stunden zwischen den einzelnen Messungen. Die Piezoscheiben (9) wurden mit Tantalelektroden (8) kontaktiert und zwischen zwei Aluminiumoxid-Plättchen (7) geklebt. Diese sollten die Klemmung der aktiven Keramikscheiben im Stapelaufbau simulieren (siehe Abbildung 3.19 b). Als Abschluss der Probe wurde eine mit Gold bedampfte Glimmerschicht (10) geklebt, die wegen ihrer atomar glatten Oberfläche gut für Tunnelexperimente geeignet ist. Die Keramikscheibe hatte eine Größe von (B/L/H) 5 mm / 5 mm / 1 mm und wurde mit einer sinusförmigen Spannung bei 4 Hz angesteuert. Die Veränderung der Probendicke wurde mit Hilfe einer Tunnelspitze (11) nachgeregelt und das Regelsignal ausgemessen. Durch die atomar glatte Oberfläche und eine für Tunnelexperimente „runde“ Spitze konnte eine Messgenauigkeit der Höhenveränderung von 0,1 nm erreicht werden. Die maximale Dickenvariation der Probe war im Bereich von etwa 200 nm. Die Keramikscheiben bei den Messungen wurden mit einer sinusförmigen Spannung bei einer Frequenz von 4 Hz angesteuert.

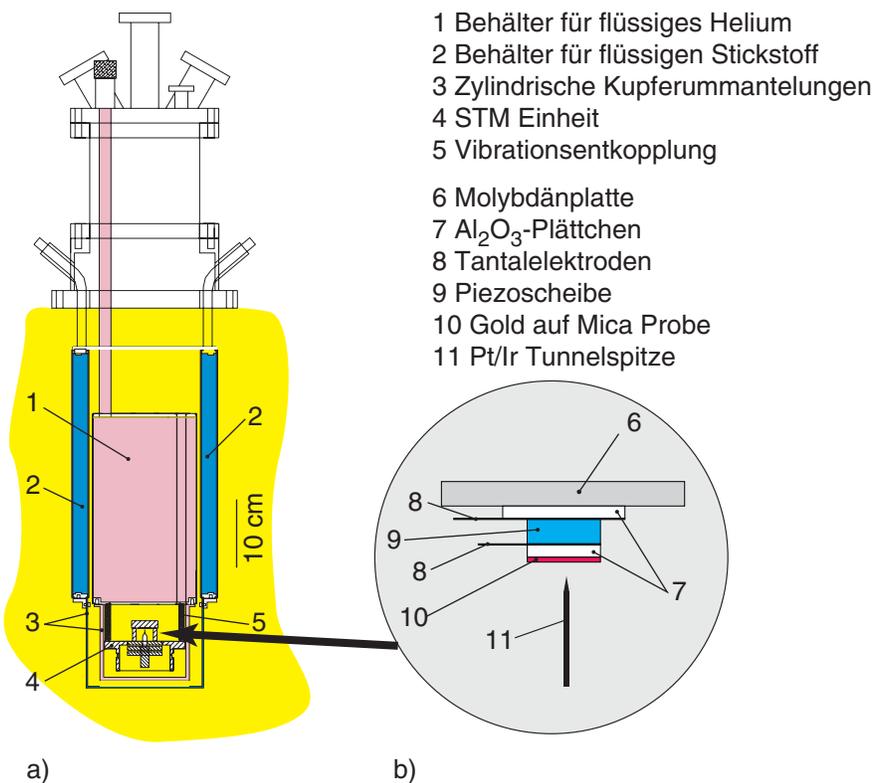


Abbildung 3.19: Aufbau des Tieftemperatur-Systems zur Vermessung einzelner Piezoscheiben. a) Der Aufbau besteht aus einem Helium-Bad-Kryostat mit im Vakuum befindlichen STM. 2 - flüssig Stickstoff; 1 - flüssig Helium. b) zeigt den Aufbau der Probenanordnung.

In der STM Anordnung wurden zwei verschiedene Piezokeramiktypen vermessen: Eine Einzelscheibe aus einer speziellen Cryo PLZT³⁴ Keramik und ein PZN-8PT³⁵ Einkristall [137]. Die

³⁴Blei-Zirkonat-Titanat-Keramik, $PB(Zr,Ti)O_3$.

³⁵ $Pb(Zn_{1/3},Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$.

Ergebnisse sind in Abbildung 3.20 dargestellt.

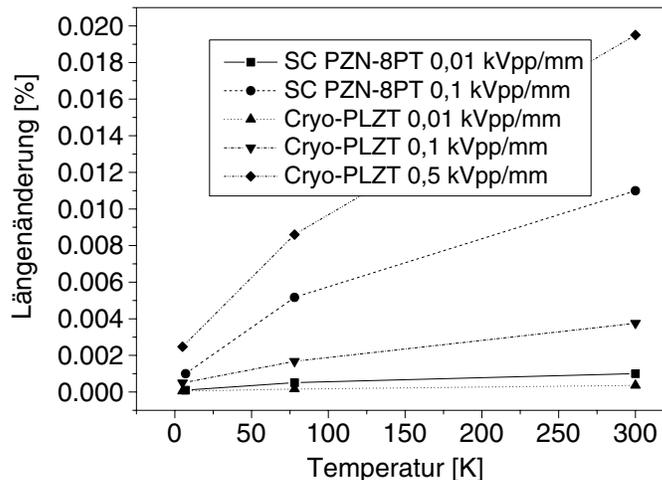


Abbildung 3.20: Induzierte Auslenkung der einzelnen Scheiben bei unterschiedlichen Temperaturen. Zum besseren Vergleich wurde die Längenänderung in % angegeben.

Im Vergleich zur induzierten Auslenkung bei 300 K sind die Werte bei 6 K nur noch $(13,3 \pm 0,6)\%$ für die Cryo PLZT Scheibe und $(10,0 \pm 0,3)\%$ für den PZN-8PT Einkristall der Auslenkung bei Raumtemperatur. Die Ergebnisse sind unabhängig von der angelegten, elektrischen Feldstärke. Dies entspricht einem piezoelektrischem Koeffizient³⁶ d_{33} von $51 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ und $100 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ bei 6 K und $E = 0,1 \text{ kV}_{pp} / \text{mm}$ für die Cryo PLZT - Scheibe bzw. den PZN-8PT Einkristall. Um die Werte zu interpretieren, muss man den Klemmeffekt, der durch das Probedesign zustande kommt, mit berücksichtigen. Der Effekt dieser Klemmung lässt sich durch den Vergleich des in der Literatur angegebenen Wertes bei Raumtemperatur des d_{33} von $2500 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ für eine „frei bewegliche Probe“ mit dem tatsächlich gemessenen d_{33} von $1000 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ abschätzen. Im Vergleich dazu wurden verbreitete Standard-Keramiken mit dem Laservibrometer auf einem Durchflusskryostaten untersucht.

In Abbildung 3.21 ist die erste Harmonische der relativen Auslenkungsänderung und die dazugehörige Phasenverschiebung der Hin- und Rückrichtung dargestellt. Die beiden Keramiken (Hochvolt-Stapel) PIC 151 und PIC 255 zeigen nur sehr geringe Unterschiede in ihren Eigenschaften. Der d_{33} Koeffizient ist bei beiden Proben $120 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ bei 20 K. Das entspricht einem Fünftel des Wertes bei Raumtemperatur. Das Verhalten der Phase, die aus der Auslenkungshysterese ermittelt wurde, ist dabei besonders interessant. Das Abkühlen der Proben führt zunächst zu einer Zunahme der Hysterese, bis etwa 150 K für PIC 151 bzw. 100 K für PIC 255. Bei tiefen Temperaturen $< 20 \text{ K}$ verschwindet die Hysterese nahezu komplett. Es wird daher eine lineare Feld-Auslenkungskurve erwartet, da die Anteile der Auslenkung in höheren Harmonischen deutlich reduziert sind. Dieses Verhalten wird dem Einfrieren des Domänenbeitrages zugeschrieben. Es bleibt der intrinsische Piezoeffekt übrig [142]. Das führt zusätzlich zu einer höheren Steifigkeit der Keramik und zu der Möglichkeit, mit höheren Feldstärken zu arbeiten. Zwischen den beiden Piezokeramiken besteht ein deutlicher Unterschied im Verhalten der Hyste-

³⁶Der piezoelektrische Koeffizient d ist ein Tensor $[\text{m/V}]$. Die gebräuchlichsten Werte des Tensors sind d_{33} und d_{31} . Ersterer gibt die Dehnung parallel und Zweiterer senkrecht zur Polarisierung des Piezokristalls an.

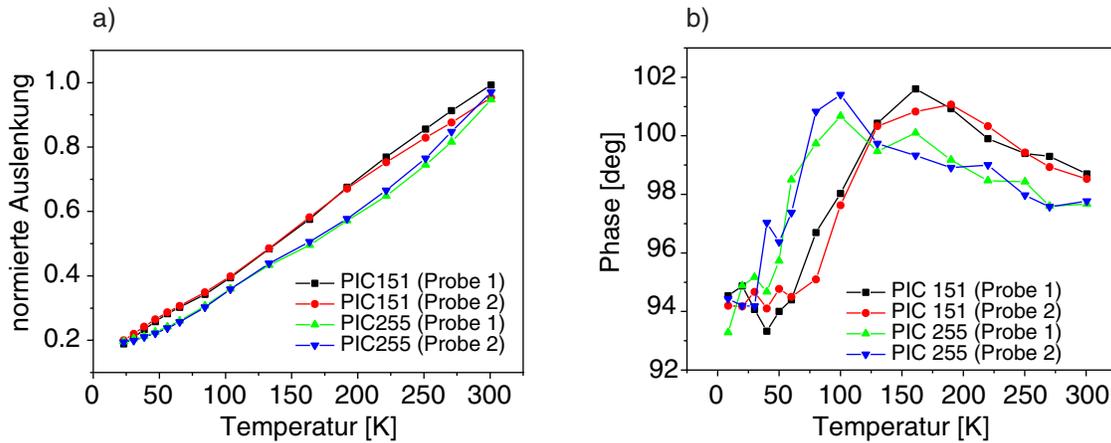


Abbildung 3.21: Verhalten verschiedener Piezokeramiken bei unterschiedlichen Temperaturen. a) zeigt die relative Längenänderung der Stapel und b) die Phasenverschiebung.

rese. Die PIC 255 Keramik mit der höheren Curie-Temperatur³⁷ (350° C) zeigt einen Abfall der Hysterese bei niedrigeren Temperaturen als die PIC 151 Keramik, dieses dürfte dadurch eher für Messungen bei Stickstofftemperatur (77 K) geeignet sein, da die Hysterese bei 77 K schon nahezu verschwunden ist. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse werden die Piezostapel, um einen möglichst großen Verstellbereich zu erzielen, aus PIC 151 gefertigt.

Aufbau

Die Ergebnisse (Hystereseverhalten und Auslenkung) aus den Experimenten bei tiefen Temperaturen der einzelnen Keramiktypen und der Wunsch bei UHV-Bedingungen und tiefen Temperaturen (5 K) einen Verstellbereich von 20 μm in lateraler Richtung und etwa 2 μm in horizontaler Richtung zu ermöglichen, dienten als Ausgangspunkt für den Aufbau eines geregelten dreiachsigen Rastertisches. Zusätzlich sollte der Tisch komplett unmagnetisch aufgebaut und daher für Experimente in magnetischer Umgebung geeignet sein (siehe Abbildung: 3.22). Die Höhe des Tisches beträgt 55 mm mit einem Außendurchmesser von 48 mm. Für die optischen Messungen mit dem Parabolspiegel bleibt im Innern des Tisches ein Freiraum mit einem Durchmesser von 25 mm.

Das Design sieht für die beiden lateralen Richtungen jeweils zwei Festkörpergelenke vor, die gegenüberliegend und um 180° gegeneinander verdreht angebracht sind (siehe Abbildung 3.23). Die beiden Hochvoltstapel (je Richtung) werden dabei so angesteuert, dass sich einer der beiden ausdehnt, wenn sich der gegenüberliegende zusammenzieht. Dies wird dadurch erreicht, dass der eine Stapel zwischen Masse und der Ansteuerspannung (0 bis -1000 V³⁸.) angesteuert wird und der gegenüberliegende Stapel zwischen der Ansteuerspannung und -1000 V betrieben wird. Die so zustande kommende Kippbewegung wird über eine Titanfeder an die Rasterplattform übertragen. Um die Auslenkung der Hochvolt-Stapel zu vergrößern, wurde, ausgehend von der gemessenen Auslenkung der Hochvolt-Stapel, das Hebelverhältnis der Festkörpergelenke angepasst. Durch diese differenzielle Ansteuerung soll die thermische Drift des Tisches beim Abkühlen minimiert werden. Getragen wird die Rasterplattform von vier Piezostapeln, die die

³⁷Zusammenbruch der Ordnung der Domänen aufgrund thermischer Bewegung.

³⁸Die maximale zulässige Spannung ist von der Temperatur abhängig

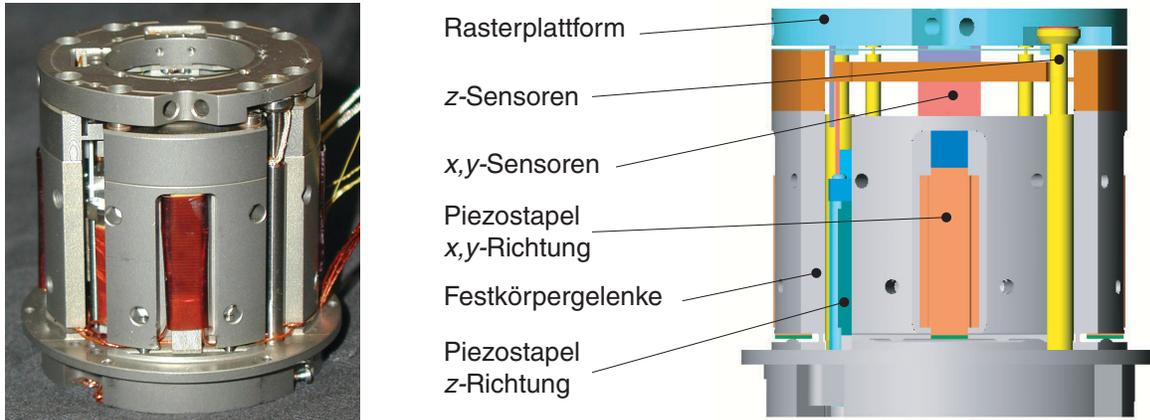


Abbildung 3.22: Skizze und Aufbau der Dreiachsen-Rastereinheit. Zur Linearisierung der Piezostapel werden die Auslenkungen der einzelnen Achsen mit Hilfe von kapazitiven Sensoren geregelt. Der Verfahrbereich der horizontalen x - und y -Achsen beträgt $130\ \mu\text{m}$ bei Raumtemperatur (RT) und $25\ \mu\text{m}$ bei 4 K. Die senkrechte z -Achse macht entsprechend $15,5\ \mu\text{m}$ bei RT und $2,9\ \mu\text{m}$ bei 4 K.

Auslenkung in der vertikalen, z -Richtung machen. Die z -Stapel werden zwischen Masse und der Ansteuerspannung (0 bis $-1000\ \text{V}$) betrieben.

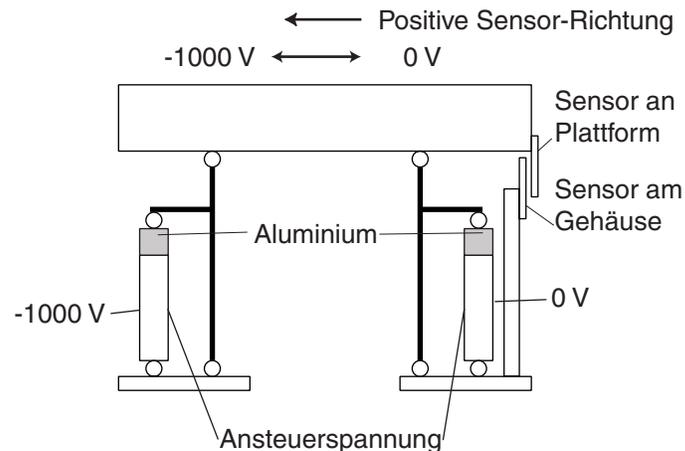


Abbildung 3.23: Schematischer Aufbau der differentiellen Anordnung der Festkörpergelenke der geregelten Rastereinheit. Der Aufbau einer lateralen Verstellachse ist dargestellt.

Um den Tisch drift- und kriechfrei positionieren zu können, wird die Verschiebung der drei Achsen jeweils mit kapazitiven Sensoren³⁹ vermessen. Die Sensoren bestehen jeweils aus zwei Kondensatorplatten, von denen eine an der Plattform und die Zweite am Gehäuse fixiert ist. Durch die Öffnung im Innern der Plattform, sind für die z -Achse zwei Sensoren vorgesehen. Diese sind diagonal angebracht und werden differentiell ausgelesen. Dadurch lässt sich ein Verkippung der Plattform herausmitteln. Die Kapazität des Sensors ändert sich mit dem Plattenabstand und wird mit einem $10\ \text{pF}$ Referenzkondensator verglichen [143]. Die Größe der Platten wird so

³⁹Capacitive Sensors PZ63E, der Firma Physik Instrumente, Waldbronn.

gewählt, dass der Sensor in Mittelstellung gerade 10 pF hat und der Abstand der Platten dabei gleich dem gewünschten Verstellbereich ist. Die lateralen Achsen werden mit einem Sensor mit nominal 50 μm Verfahrbereich und einer aktiven Fläche von 67,7 mm^2 vermessen und die z -Achse mit zwei Sensoren mit nominal 15 μm Verfahrbereich und einer aktiven Fläche von 16,6 mm^2 . Die Kondensatorplatten werden mit einer sinusförmigen Spannung mit 100 kHz angesteuert. Zur Vermessung des Abstandes der beiden Kondensatorplatten wird der Strom konstant gehalten. Dadurch ist die angelegte Spannung ein direktes Maß für den Abstand der beiden Platten. Für die Ausgangsspannung nach dem Vergleich mit der internen Referenzkapazität von 10 pF gilt:

$$U_{out} = 10 \text{ V} \cdot \left(\frac{d}{d_0} - 1 \right).$$

Wenn sich der Abstand der zwei Platten verringert, wird das Sensorsignal negativ. Der Sensor erreicht bei -5 V seinen kleinsten Abstand, was einer Auslenkung von 50 % der nominellen Auslenkung ($d = 0,5 d_0$) entspricht. Vergrößert sich der Abstand der beiden Platten wird das Signal positiv und erreicht bei einer Auslenkung von 150 % des nominellen Wertes ($d = 1,5 d_0$) seinen maximalen Wert von $+5 \text{ V}$. Das Auflösungsvermögen der kapazitiven Sensoren wird im Wesentlichen durch elektronisches Rauschen in der signalverarbeitenden Elektronik limitiert. Ein zusätzlichen Beitrag zum Rauschen kann durch die Verlegung und Länge der Ansteuerkabel zustande kommen (kapazitives Übersprechen auf die Sensor-Leitungen). Ein nicht exakt paralleler Einbau der beiden Platten bzw. eine Krümmung durch Verspannungen der beiden Platten hat auf die Auflösung keinen merklichen Einfluss. Dies führt allerdings zu einem nicht linearen Verhalten des Sensors. Die Regelelektronik des Piezoverstellers lässt zwei Betriebsweisen zu:

open loop: Die Ansteuerspannung der Regelelektronik wird im Hochspannungsverstärker des Tisches direkt verstärkt und die Piezokeramiken angesteuert. Der Tisch wird dabei nicht geregelt und das intrinsische Piezoverhalten bestimmt die Eigenschaften des Verstellers. Die Spannung an den Keramiken kann über lange Zeit konstant gehalten und so das Driftverhalten des Tisches durch das Sensor Monitorsignal beobachtet werden. Durch das direkte Ansteuern der Piezostapel lässt sich der Tisch schnell positionieren, es können dabei allerdings mechanische Resonanzen angeregt werden.

closed loop: Die Ansteuerlektronik der Regelelektronik wird als Sollwert den Sensoren vorgegeben und eine zusätzliche Regelschleife steuert die Piezostapel des Tisches an. Damit lässt sich dieser linear verfahren und über längere Messzeiten, wie in der orts aufgelösten Spektroskopie notwendig, an einem Punkt halten. Die Verfahrensgeschwindigkeit wird durch die Regelung reduziert, um das Anschwingen von mechanischen Resonanzen zu vermeiden.

Statische Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen

Um den Verstellbereich bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, wurde die Elektronik des Tisches zunächst im unreguliertem Zustand (open loop) betrieben. In diesem Zustand wurde der Rastertisch in den Messkopf integriert und anschließend abgekühlt. Bei drei Temperaturen (Raumtemperatur, 77 K und 8,5 K) wurde die Auslenkung anhand des Sensorsignals vermessen. Dabei wurde die Piezospaltung in Schritten von 100 V variiert und zwischen den einzelnen Messwerten wurde etwa 1 min gewartet. Dadurch geht das Kriechverhalten des Tisches in die Messung mit ein. Die Auslenkung der x - und y -Achse ist in Abbildung 3.24 dargestellt.

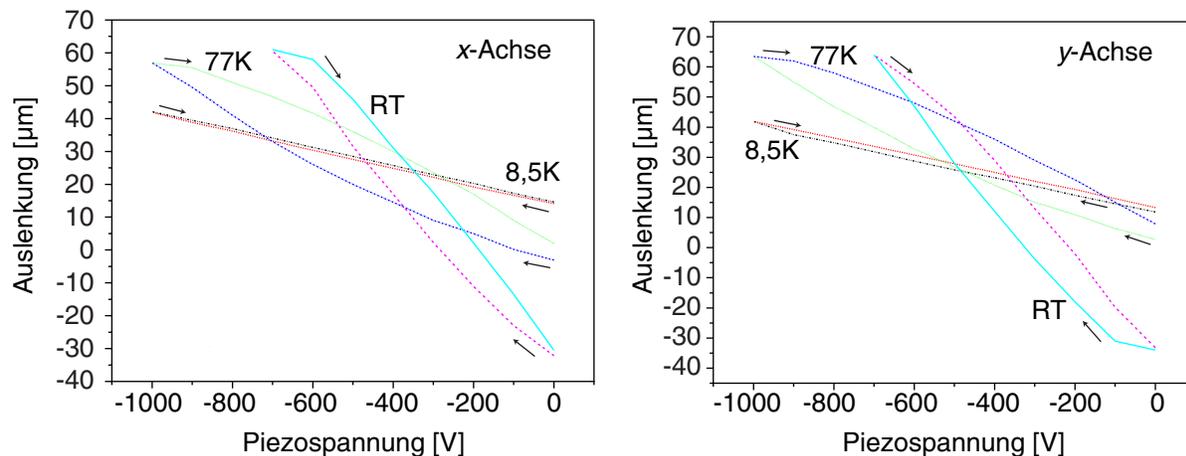


Abbildung 3.24: Auslenkung der x - und y -Achse bei den Temperaturen: RT, 77 K und 8,5 K für die Hin- und Rückrichtung (mit Pfeilen markiert). Die beiden Achsen können bei Raumtemperatur nicht bis auf -1000 V ausgelenkt werden, da sich die kapazitiven Sensoren sonst berühren würden. Die Kurven sind im unregelmäßigen Betrieb aufgenommen und zwischen den Messpunkten wurde etwa 1 min gewartet, um die Drift der Piezostapel abzuwarten.

Die beiden Achsen konnten bei Raumtemperatur nur bis -700 V angesteuert werden. Bei negativeren Spannungen kam es zur Berührung der Kondensatorplatten und dadurch zum Kurzschluss des Sensors. Deutlich erkennt man in beiden Achsen bei Raumtemperatur ein nicht lineares Verhalten, das auf Hysterese und Piezokriechen zurückzuführen ist. Der vermessbare Rasterbereich beträgt etwa $100 \mu\text{m}$ bei beiden Achsen. Der Knick der Kurven beider Achsen oberhalb $60 \mu\text{m}$ rührt von der oberen Messgrenze des Sensors, genauso wie der Verlauf unterhalb $-30 \mu\text{m}$. Am oberen Grenzwert berühren sich die Sensorplatten. Der untere Grenzwert, wenn sich die Kondensatorplatten weit auseinander bewegt haben, wird durch die Elektronik vorgegeben.

Nach dem Abkühlen des Kryostaten auf 77 K wurde erneut eine statische Vermessung der Auslenkung für die beiden Achsen durchgeführt. Man erkennt die Reduzierung des Verfahrbereichs auf etwa $60 \mu\text{m}$. Das nicht lineare Verhalten der Piezostapel ist immer noch deutlich erkennbar, allerdings schon geringer. Erst beim weiteren Abkühlen auf 8,5 K verhalten sich die Achsen nahezu linear. Die Auslenkung reduziert sich hierbei auf etwa $26 \mu\text{m}$.

In [Abbildung 3.25](#) ist die statische Auslenkung der z -Achse des Tisches bei unterschiedlichen Temperaturen [siehe [Abbildung 3.25 a\)](#)] und die Drift des Verstellers [siehe [Abbildung 3.25 b\)](#)] aller drei Achsen anhand zweier Spannungen (0 V und 600 V) dargestellt. Auch bei der z -Achse verschwindet die Hysterese des Verstellbereiches mit abnehmender Temperatur. Bei 8,5 K verhält sich die z -Verstellung nahezu linear mit der Ansteuerspannung. Die statische Auslenkung der z -Achse variiert von $12,5 \mu\text{m}$ bei Raumtemperatur über $4,9 \mu\text{m}$ bei 77 K zu $2,5 \mu\text{m}$ bei 8,5 K. Die Drift der einzelnen Achsen ist weitgehend kompensiert, wie anhand [Abbildung 3.25](#) zu sehen ist. Der Verstellbereich der lateralen Achsen bei tiefen Temperaturen liegt vollständig im Verstellbereich bei Raumtemperatur, was eine Verwendung der Sensoren ohne Einschränkungen zulässt. Durch die deutlich geringere Auslenkung der Einheit bei tiefen Temperaturen lassen sich die lateralen Achsen bei 8,5 K mit der maximalen Ansteuerspannung (-1000 V) betreiben. Die Kondensatorplatten des z -Sensors driften etwas zusammen, lassen sich aber dennoch vollständig ansteuern.

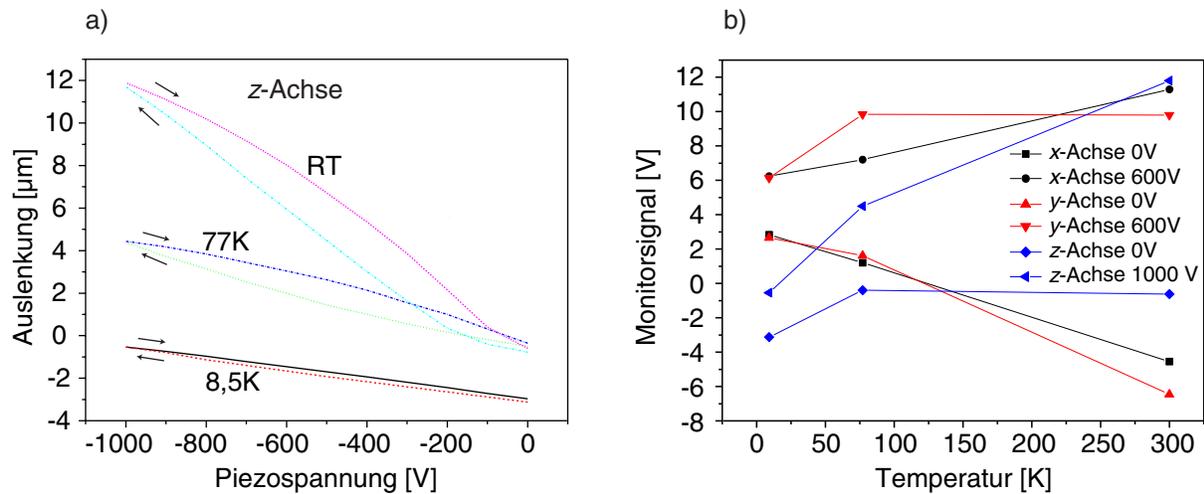


Abbildung 3.25: a) Auslenkung der z -Achse bei unterschiedlichen Temperaturen (RT, 77 K und 8,5 K). Die Kurven sind im unregulierten Betrieb aufgenommen und zwischen den Messpunkten wurde etwa 1 min gewartet, um die Drift der Piezostapel abzuwarten. b) Drift des Verstellbereichs innerhalb der Sensoreinstellung aller drei Achsen.

Dynamik des Verstellers

Um den Rastertisch in Bezug auf seine dynamischen Fähigkeiten zu untersuchen, wurde der Tisch mit einer Rechteckspannung, mit einer Frequenz von 2 Hz angesteuert und die Sprungantwort des Verstellers ausgewertet. Interessant hierbei sind die mechanischen Resonanzen des Tisches bei unterschiedlichen Temperaturen und die maximale Geschwindigkeit im geregelten Betrieb. Die Daten sind in den Tabellen 3.1 und 3.2 zusammengefasst.

Achse	Totzeit [ms]	Grenzfrequenz [Hz]
x -Achse	1,3	18,3
y -Achse	1,26	23,4
z -Achse	0,5	202,3

Tabelle 3.1: Dynamisches Verhalten des Scanners bei Raumtemperatur und im geregelten Betrieb. Ermittelt wurden die Daten aus einer Sprungantwort auf ein Rechtecksignal mit 50 mVpp Amplitude (entspricht 250 nm Auslenkung) und einer Frequenz von 2 Hz.

Das Verhalten bei geregelterm Betrieb des Tisches ist von der Temperatur unabhängig, da die Geschwindigkeit des Tisches durch die Regelparameter der Elektronik bestimmt ist und nicht durch die Mechanik des Tisches. Um ein mechanisches Anschwingen des Verstellers zu verhindern, wird die erste Resonanz durch einen Bandfilter in der Elektronik herausgefiltert. Die mechanische Resonanzen der einzelnen Achsen wandern beim Abkühlen von Raumtemperatur auf tiefe Temperaturen nicht aus dem Filterbereich heraus, so dass sich an der Dynamik im geregelten Betrieb nichts ändert. Die Sprungantworten bei 77 K des Tisches bei geregelter Ansteuerung sind in den Abbildungen 3.26 a) und 3.27 a) dargestellt. Im SNOM-Betrieb sind Rasterfrequenzen von 0,5 Hz in lateraler Richtung üblich, was bei geregelter Ansteuerung des Tisches kein Problem darstellt. Für die z -Achse sind allerdings 202,3 Hz Regelbandbreite zu langsam. Da die Regelung des Spitzen - Probenabstandes ohne geregelten Betrieb deutlich schneller möglich ist, wurde bei SNOM-Messungen darauf verzichtet. Im konfokalen Betrieb ist die Grenz-

frequenz jedoch nicht entscheidend, da der Tisch in einer konstanten Ebene bewegt werden soll und nicht schnell die Proben topographie nachstellen muss.

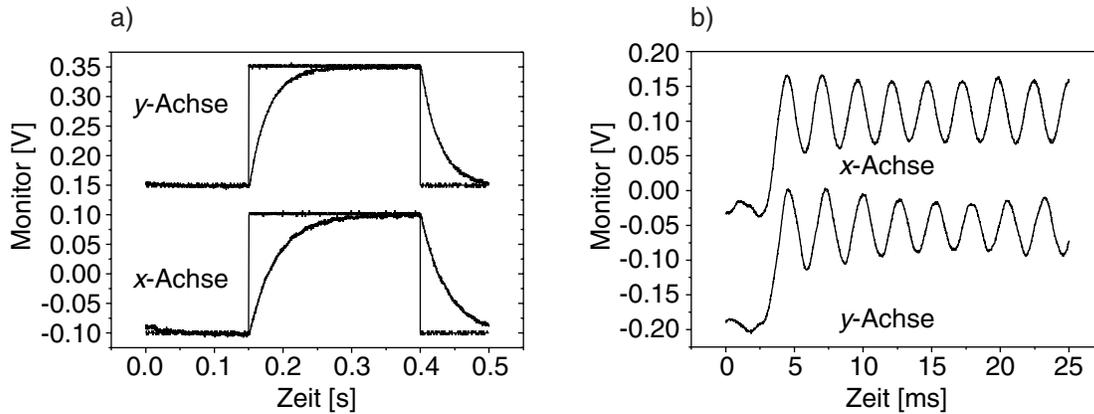


Abbildung 3.26: Sprungsantwort der x, y -Achse des Tisches bei a) geregelter Ansteuerung mit einer $0,2\text{ Vpp}$ Rechteckspannung und b) bei unregelter Ansteuerung bei 77 K . Durch die deutlich schnellere Dynamik im unregulierten Betrieb wurde eine kleinere Zeitskalierung verwendet.

In Abbildung 3.26 a) und b) ist die Sprungantwort der x, y -Achse des Rastertisches bei 77 K auf einen Sprung der Amplitude $0,2\text{ Vpp}$ dargestellt. Dies entspricht einer Auslenkung von $1\text{ }\mu\text{m}$. Die Diagramme zeigen das Sensorsignal der jeweiligen kapazitiven Sensoren und die Eingangsspannung (Rechtecksignal) in die Regelung. Nach etwa $100\text{ ms} - 150\text{ ms}$ hat der Tisch die Position ohne Überschwinger erreicht. Diese Dynamik ist für die geforderten Messbedingungen ausreichend. Wird der Tisch jedoch unreguliert angesteuert [siehe Abbildung 3.26 c) und d)], fängt dieser an zu schwingen. Die Amplitude beträgt $0,1\text{ Vpp}$, was einer Auslenkung von 500 nm entspricht. Ein sinnvolles Rastern ist dadurch nicht möglich. Der Tisch muss daher immer geregelt betrieben werden. Allerdings stellt eine Rechteckansteuerung keine normale Rasteransteuerung dar. Die verwendete Dreieckspannung beim Rastern würde ein Anschwingen des Tisches verhindern, wenn am Umkehrpunkt die Rasterichtung langsam geändert würde.

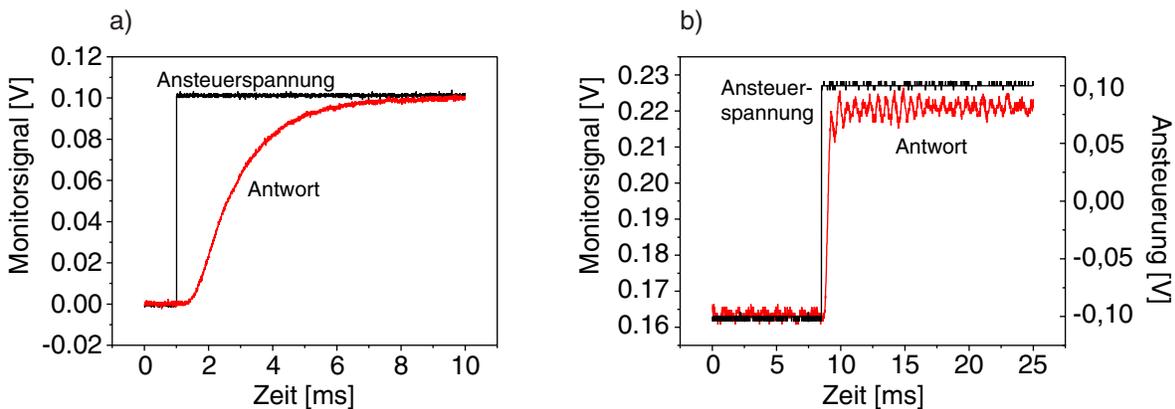


Abbildung 3.27: Sprungantwort der z -Achse des Tisches bei a) geregelter Ansteuerung mit einer $0,1\text{ Vpp}$ Rechteckspannung und b) bei unregelter Ansteuerung bei 77 K mit einer $0,2\text{ Vpp}$ Rechteckspannung.

Das Verhalten der z -Achse im geregelten Betrieb des Tisches ist in Abbildung 3.27 dargestellt. Das Rauschen des z -Sensors beträgt 0,8 mV, was einer Ungenauigkeit in der z -Position von 0,8 nm entspricht.

Achse	Resonanz @ RT	Resonanz @ 77 K	Resonanz @ 13 K
x -Achse	346,2 Hz	381 Hz	383,4 Hz
y -Achse	343,3 Hz	368 Hz	371,5 Hz
z -Achse	1602 Hz	1420 Hz	1407 Hz

Tabelle 3.2: Mechanische Resonanzen des Scanners bei unterschiedlichen Temperaturen (RT, 77 K und 13 K) im unregelmäßigen Betrieb. Ermittelt wurden die Daten aus einer Sprungantwort auf ein Rechtecksignal mit 0,2 Vpp Amplitude und einer Frequenz von 2 Hz.

3.5 Abstandsregelung und Sondenmodul

Um eine möglichst gute optische Auflösung zu erreichen, muss die Nahfeldsonde in sehr kleinem Abstand (wenige nm) über der Probenoberfläche gerastert werden. In Verbindung mit Glasfaserstippen hat sich für die Abstandsregelung die Verwendung der Scherkraftdetektion bewährt. Für diese Aufgabe musste während dieser Arbeit ein Scherkraftmodul entwickelt werden, das bei den geforderten Messbedingungen zuverlässig arbeitet und reproduzierbar ist. Das Modul soll so aufgebaut sein, dass die Faser resonant angeregt und die Dämpfung dieser Faserresonanz bei Annäherung an die Probenoberfläche detektiert wird. Zur Dimensionierung des Scherkraftmoduls wurde zunächst der Einfluss der Geometrie auf die Resonanzlage der Faser untersucht.

3.5.1 Biegeschwingung der Nahfeldsonde

Um den Einfluss der Geometrie der Faser auf die Resonanzlage und die Schwingungsmoden zu untersuchen, kann die Nahfeldsonde durch ein Kontinuumsmechanisches Modell als einseitig eingespannter, elastischer Balken beschrieben werden. Die Sondenspitze kann dabei frei schwingen und wird vom eingespannten Ende angeregt. Setzt man eine kleine Schwingungsamplitude gegenüber der Balkenlänge voraus, was bei einer Faserlänge von etwa 1,6 mm und einer Amplitude von etwa 10-20 nm gegeben ist, so lässt sich das zeitliche und räumliche Schwingungsverhalten durch die folgende Differentialgleichung beschreiben [144]:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(EI \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} \right) + \rho \pi R^2 \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = 0. \quad (3.9)$$

Die Dämpfung der Glasfaser ist hierbei nicht berücksichtigt und das Koordinatensystem wurde so gewählt, dass die z -Achse in Richtung der Faser liegt und die Auslenkung in x -Richtung stattfindet. E ist das Elastizitätsmodul in Längsrichtung des Balkens (65 GPa), ρ ist die Faserdichte (2,2 g/cm³), R ist der Radius des Balkens und I ist das Flächenträgheitsmoment. Für Letzteres gilt bei der Annahme eines zylindrischen Balkens:

$$I = \frac{1}{4} \pi R^4. \quad (3.10)$$

Die Gleichung 3.9 ist auch für Balken mit variablen Querschnitten gültig $R = R(z)$, wie sie die sich verjüngenden Nahfeldsonden darstellen. Zunächst soll zur Vereinfachung eine ungezogene

Faser mit $R(z) = R_0$ angenommen werden. Dadurch vereinfacht sich Gleichung 3.9 zu:

$$\frac{\partial^4 x}{\partial z^4} + \frac{4\rho}{ER_0^2} \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = 0. \quad (3.11)$$

Auch in dieser Gleichung ist die Dämpfung vernachlässigt, die im frei schwingenden Fall in zwei Anteile getrennt werden kann. Der eine Anteil der Dämpfung wird durch intrinsische Verluste verursacht⁴⁰ und der zweite Anteil durch Reibungsverluste in der umgebenden Luft. Wie sich bei Experimenten mit dem aufgebauten Scherkraftmodul herausgestellt hat, ist der zweite Anteil zu vernachlässigen. Im Gegensatz zu Berichten von Rasterkraftmikroskopen, in denen ein Cantilever zum Einsatz kommt, ändert sich die Schwingungsgüte der Faser im Vakuum in Vergleich zu Luft kaum. Die allgemeine, komplexe Lösung dieser Gleichung hat die Form:

$$x(z, t) = x(z)e^{i\omega t} = (a_1 e^{kz} + a_2 e^{-kz} + a_3 e^{ikz} + a_4 e^{-ikz})e^{i\omega t}. \quad (3.12)$$

Setzt man diese allgemeine Lösung in Gleichung 3.11 ein, erhält man:

$$\frac{\partial^4 x}{\partial z^4} = k^4 x, \quad \text{mit } k^4 = \frac{4\rho\omega^2}{ER_0^2}. \quad (3.13)$$

Die Parameter $a_1 - a_4$ müssen durch Einsetzen der Anfangs- und Randbedingungen ermittelt werden. Es wird angenommen, dass die Faser mit der Gesamtlänge L bei der Koordinate $z = 0$ fest eingespannt ist und dort sowohl Auslenkung als auch Steigung verschwinden. Zusätzlich dürfen am freien Ende weder Kräfte noch Momente auftreten. Durch Einsetzen dieser Bedingungen und Wechseln von exponentieller- auf trigonometrische Darstellung, erhält man die Eigenwertgleichung für die Moden des einseitig eingespannten Federbalkens der Länge L :

$$\cos k_n L \cosh k_n L + 1 = 0. \quad (3.14)$$

Darin bezeichnen k_n eine unendliche Anzahl von Wellenzahlen der Biegemoden n . Die ersten drei Werte von $k_n L$ sind:

$$k_n L = 1,875, \quad 4,694, \quad 7,855. \quad (3.15)$$

Durch Umformen der Gleichung 3.13 lässt sich die Beziehung der Resonanzfrequenzen der Schwingungsmoden ableiten:

$$\omega_n = (k_n L)^2 \frac{R_0}{2L} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \Rightarrow f_n = (k_n L)^2 \frac{R_0}{4\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}}. \quad (3.16)$$

Für eine nicht gezogene Singlemode-Faser ($R_0 = 62,5 \mu\text{m}$) mit einer Länge von 1,6 mm ergeben sich daraus folgende Resonanzfrequenzen:

n	1	2	3
f_n [kHz]	37,1	232,7	651,6

⁴⁰Zu den intrinsischen Verlusten tragen Reibungsverluste in der Faser und an der Klebestelle durch nicht vollständig harten Kleber bei.

Die Nahfeldsonden zeigen experimentell bei gleicher Einspannlänge eine deutlich höhere erste Resonanzfrequenz (80 - 90 kHz), was leicht verständlich auf die geänderte Geometrie des Faseresendes zurückzuführen ist. Um das dynamische Verhalten der Nahfeldsonde realistischer zu beschreiben, wird nun ein Balken betrachtet, der aus einem zylindrischen Teil und aus einem parabolischen Teil zusammengesetzt ist (siehe Abbildung 3.28). Das Koordinatensystem soll nun so gewählt werden, dass die Faser bei $z = L$ eingespannt ist und das freie Ende sich bei $z = 0$ befindet.

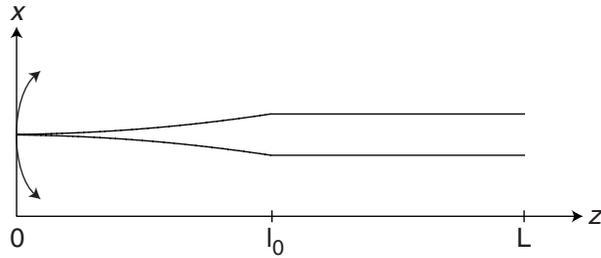


Abbildung 3.28: Das Profil einer gezogenen Nahfeldsonde wird zur theoretischen Betrachtung aus zwei Teilen bei $z = l_0$ zusammengesetzt. Das vordere, frei schwingende Ende wird parabolisch angenommen und der hintere Teil zylindrisch.

Durch den veränderlichen Querschnitt der Nahfeldsonde muss die Gleichung 3.9 verwendet werden. Zusätzlich verlangt die reale Situation einen Dämpfungsterm [144]. Wie vorhin beschrieben müssen zwei Dämpfungsanteile (intrinsische Dämpfung im Material und externes Medium) berücksichtigt werden. Der intrinsische Anteil, der durch inneren Reibungsverlust der Faser zustande kommt, wird dadurch berücksichtigt, dass das Elastizitätsmodul E durch den Term $E(1 + \alpha d/dt)$ ersetzt wird. Hierbei ist α der intrinsische Verlustfaktor. Für die externen Verluste kann angenommen werden, dass die dämpfende Kraft F proportional zum Querschnitt der Faser und zur Geschwindigkeit ist:

$$F = 2\eta R \frac{dx}{dt}. \quad (3.17)$$

Hierbei ist η der Dämpfungskoeffizient. Die Schwingungsgleichung lautet dann:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[EI \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(x + \alpha \frac{\partial x}{\partial t} \right) \right] + 2\eta R \frac{\partial x}{\partial t} + \rho\pi R^2 \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = 0. \quad (3.18)$$

Um die beiden Dämpfungsanteile voneinander zu trennen, kann man Resonanzspektren der Fasern an Luft und in Vakuum miteinander vergleichen. Wie weiter oben schon beschrieben, verändert sich die Güte der Resonanz zwischen Vakuum und Luft unmerklich. Diese Beobachtung wurde unabhängig von Brunner [145] und Yang et al. [144] bestätigt. Sie beobachteten Güteänderungen von weniger als 20% zwischen Vakuum und Luft⁴¹. Es ist also zulässig, diesen Anteil der Dämpfung zu vernachlässigen. Daraus ergibt sich die folgende zu lösende Schwingungsgleichung:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[EI \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(x + \alpha \frac{\partial x}{\partial t} \right) \right] + \rho\pi R^2 \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = 0. \quad (3.19)$$

⁴¹An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass bei AFM Cantilevern von dramatischen Gütenänderungen zwischen Vakuum $Q_{\text{Vak}} = 50000$ ($p < 10^{-3}$ Torr) und Luft $Q_{\text{Luft}} = 100$ berichtet wird [146].

Zur Lösung dieser Gleichung muss nun berücksichtigt werden, dass sich der Querschnitt der Faser verändert. Im Bereich von $l_0 < z < L$ wird die Faser als Zylinder beschrieben und zwischen $0 < z < l_0$ verjüngt sich die Faser parabelförmig:

$$R(z) = R_0 \frac{(z+p)^2}{q} \quad \text{für } z < l_0, \quad (3.20)$$

mit:

$$p = l_0 \sqrt{\frac{r_0}{R_0}} \left(1 - \sqrt{\frac{r_0}{R_0}}\right)^{-1}, \quad q = l_0 \left(1 - \sqrt{\frac{r_0}{R_0}}\right)^{-1}. \quad (3.21)$$

Hierbei ist r_0 der Spitzenradius der Faser am freien Ende. Bei Annahme einer harmonischen Zeitabhängigkeit $x(z, t) = x(z)e^{i\omega t}$ lässt sich Gleichung 3.19 umformen zu:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[EI \frac{\partial^2}{\partial z^2} x(1 + i\alpha\omega) \right] - \rho\pi R^2 \omega^2 x = 0. \quad (3.22)$$

Zur Lösung dieser Gleichung trennt man die unterschiedlich geformten Bereiche der Faser. Dabei kann für den zylindrisch geformten Teil wieder Gleichung 3.13 benutzt werden. Allerdings muss man die Dämpfung in k mit

$$k^4 = \frac{4\rho\omega^4}{ER_0^2(1 + i\alpha\omega)} \quad (3.23)$$

berücksichtigen. Die Lösungen dieser Gleichung sind analog zu den ungezogenen Fasern (siehe oben). Um die Lösungen des parabelförmigen Teils der Faser zu berechnen, müssen die Gleichungen 3.20 und 3.10 in die Gleichung 3.22 eingesetzt werden:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} (z+p)^8 \frac{\partial^2}{\partial z^2} x = k^4 q^4 (z+p)^4 x. \quad (3.24)$$

Durch Substitution mit $\bar{z} = (z+p)$ erhält man:

$$\bar{z}^8 \frac{\partial^4 x}{\partial \bar{z}^4} + 16\bar{z}^7 \frac{\partial^3 x}{\partial \bar{z}^3} + 56\bar{z}^6 \frac{\partial^2 x}{\partial \bar{z}^2} = k^4 q^4 \bar{z}^4 x. \quad (3.25)$$

Man erhält eine Eulersche Gleichung, die sich analytisch berechnen lässt. Die Lösungen dieser Gleichung lauten:

$$x(z) = d_1(z+p)^{n_1} + d_2(z+p)^{n_2} + d_3(z+p)^{n_3} + d_4(z+p)^{n_4}. \quad (3.26)$$

Die Exponenten n_1, n_2, n_3 und n_4 sind gegeben durch:

$$n(n-1)(n+5)(n+6) = \beta \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{4\rho\omega^2 q^2}{ER_0^2(1 + i\alpha\omega)}. \quad (3.27)$$

Als Resultat erhält man für die verschiedenen n_i :

$$n_1 = \frac{-5 + \sqrt{37 + 4\sqrt{9 + \beta}}}{2}, \quad n_2 = \frac{-5 - \sqrt{37 + 4\sqrt{9 + \beta}}}{2},$$

$$n_3 = \frac{-5 + \sqrt{37 - 4\sqrt{9 + \beta}}}{2}, \quad n_4 = \frac{-5 - \sqrt{37 - 4\sqrt{9 + \beta}}}{2}.$$

Die komplette Lösung erhält man, indem die Lösungen des zylindrischen Teils mit dem parabelförmigen Teil kombiniert und die Parameter a_i und d_i mit den bestehenden Randbedingungen berechnet werden. Für die Randbedingungen des freien Endes gilt ebenfalls, dass keine Kräfte und Momente angreifen dürfen. Am eingespannten Ende soll wieder die Auslenkung und die Steigung verschwinden. Am Übergang l_0 der Faser vom zylindrischen Teil in den parabelförmigen Teil muss die Steigung stetig und die Auslenkung gleich, sowie ein stetiger Verlauf von zweiter und dritter Ableitung gegeben sein. Beim Vergleich des Schwingungsverhaltens einer verjüngten Glasfaser mit dem einer zylindrischen Faser gleicher Länge, sind zwei Unterschiede besonders zu beachten [144]:

- Die verjüngte Faser zeigt bei gleicher Anregung an ihrer Spitze eine wesentlich höhere Schwingungsamplitude als die zylindrische Faser. Als Beispiel zeigten Yang et al. [144], dass bei einer gezogenen Glasfaser mit einer Gesamtlänge von 2,2 mm und einer verjüngten Länge von 0,78 mm eine ca. doppelt so große Auslenkung am Ende der Spitze auftritt, als bei einer durchlaufend zylindrischen Faser.
- Die Resonanzfrequenz einer zylindrischen Nahfeldsonde ist niedriger als die einer gezogenen Faser. Für die oben genannte Geometrie (Faserlänge 2,2 mm und Verjüngungslänge 0,78 mm) erhöht sich die Resonanzfrequenz der Faser im Vergleich zu der zylindrischen Faser um den Faktor 2,4. Die Anpassung der Faserlänge an die Resonanz des Sondenmoduls erfordert also eine gleichbleibende Geometrie der Fasern.

In Hinblick auf genügend Justagemöglichkeit musste auf diese zwei Punkte, beim Aufbau der Halterung des Scherkraftmoduls, besonders geachtet werden. Bei einer Faserlänge von 1,6 mm liegt die Faserresonanz bei etwa 89 kHz. Insbesondere ist die Faserlänge der Nahfeldsonden wichtig, um eine Anpassung der Faserresonanz an die Modulresonanz zu erreichen. Die Halterung des Sondenmoduls im Mikroskop, sowie die Justage des Scherkraftmoduls im Parabolspiegel wird im Folgenden genauer beschrieben.

3.5.2 Aufbau und Halterung des Sondenmoduls

Durch den Aufbau müssen die folgenden Funktionalitäten erfüllt sein: Ein Spitzenwechsel sollte im Vakuum durchführbar sein, ohne die Faser durch das ganze System fädeln zu müssen. Das bedingt, dass die Kontakte des Sondenmoduls implementiert werden müssen und eine Lichteinkopplung in die Faser realisiert werden muss. Des Weiteren muss eine Justagemöglichkeit der Nahfeldsonde im Parabolspiegel ermöglicht werden und eine dauerhafte, UHV-taugliche Vakuumdurchführung für die Glasfaser durch das System zur Verfügung stehen. Die Halterung des Sondenmoduls ist in Abbildung 3.29 dargestellt.

Da eine in-situ-Justage der Spitze im Parabolspiegel sehr aufwendig und aus Gründen der Stabilität mit Risiken verbunden ist, wurde eine Lösung gewählt, bei der der Spiegel an Luft außerhalb des Systems fixiert wird und nach dem Einbau in den Kopf nicht mehr verstellt werden kann. Daraus ergibt sich die Forderung, den Spiegel mit jeder neuen Spitze aus- und wieder einzubauen. Aufgrund des großen Temperaturbereichs musste ein Aufbau gewählt werden, der möglichst wenig thermische Drift zwischen Spitze und Brennpunkt des Spiegels aufweist. Das Sondenmodul wird über Vorführungsstifte in die Halterung eingefädelt und ist in der Endlage von den Stiften entkoppelt und mit zwei Blattfedern fixiert. Die Lage des Moduls wird durch eine kinematische Dreipunktlagerung definiert, die aus zwei um 90° zueinander gedrehten Prismen und einer Gleitplatte aufgebaut ist. Durch die zwei Prismen und der Gleitplatte lässt sich

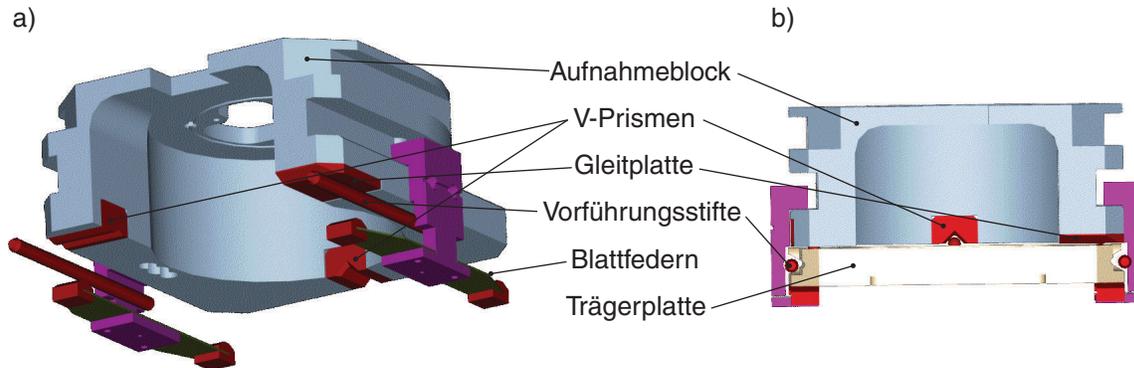


Abbildung 3.29: Darstellung der Sondenaufnahme am z -Schrittmotor mit b) und ohne a) Trägerplatte des Sondenmoduls. Zur besseren Darstellung wurde nur die Trägerplatte des Sondenmoduls eingezeichnet. Das Sondenmodul wird über Vorführungsstifte in die Halterung eingefädelt und in der Halterung nur noch durch zwei Blattfedern gehalten. Die Lage des Moduls wird durch eine kinematische Dreipunktlagerung mit zwei um 90° zueinander gedrehten Prismen und einer Gleitplatte festgelegt.

das Sondenmodul leicht in der Halterung bewegen. Dabei verliert das Modul seine definierte Dreipunktlage nicht. Das ist insbesondere deshalb wichtig, da in das Modul die Systemfaser eingeführt wird, um Licht in die Nahfeldsonde einzukoppeln.

Die Lichtankopplung im System ist in Abbildung 3.30 a) dargestellt. Die Abbildung zeigt einen Schnitt durch das Modul entlang der Längsachse des Mikroskopkopfs. Zur besseren Darstellung wurden verschiedene Teile weggelassen. Man erkennt die Lage der beiden Ferrulen im Kopf und auch den Koppelmechanismus. Die hohe Lagegenauigkeit der Ferrulen gegeneinander ($\pm 1 \mu\text{m}$) wird durch ein V-Prisma gewährleistet, in das beide Ferrulen über Federn gedrückt werden. Das Scherkräftmodul sitzt permanent in diesem Prisma. Hingegen kann die Systemferrule aus dem Prisma (ZrO_2) im Kopf herausgezogen und eingefädelt werden. Der dazu notwendige Hebemechanismus wird mit einem Schieber und zwei Anschlägen, die an der Systemferrule⁴² angebracht sind, realisiert. Der Schieber hat soviel Spiel, dass die Lage der Ferrule im Prisma durch das Prisma selber definiert wird und nicht durch den Schieber. Die Lage des Scherkräftmoduls im Prisma wird durch einen unteren Anschlag im Prismenträger realisiert. In der Systemferrule kommt eine Singlemode-Faser mit 800 nm cut-off Wellenlänge zum Einsatz und im Scherkräftmodul werden Gradientenindex-Fasern mit einem Kerndurchmesser von $62,5 \mu\text{m}$ verwendet, was zu einer Einkoppeleffizienz von 80 % führt. In der Nahfeldmikroskopie sind zwar SNOM-Spitzen aus Singlemode-Fasern wünschenswert, allerdings ist die Koppeleffizienz von Singlemode in Singlemode deutlich geringer.

In Abbildung 3.30 b) wird eine ISO-Ansicht der Führung des Schiebers und die elektrische Ankopplung des Scherkräftmoduls gezeigt. Auch in dieser Darstellung sind zur besseren Übersicht Teile des Kopfes weggelassen. Am Schieber (Ti) sind Führungsstifte (ZrO_2) befestigt, die durch Buchsen (Polyimid) an einer Führung gehalten sind. Die Reibung zwischen den Stiften und den Buchsen ist so groß, dass der Schieber, wenn er nach oben geschoben wird, in dieser Position bleibt. Durch diese Führungsstifte wird ein reproduzierbares Positionieren gewährleistet. In der Darstellung nicht sichtbar sind zwei Führungsstifte auf dem Prismenträger, die das

⁴²Die Anschläge werden durch den Hubring nach oben und durch das Anlaufteil nach unten realisiert [siehe Abbildung 3.30 a)].

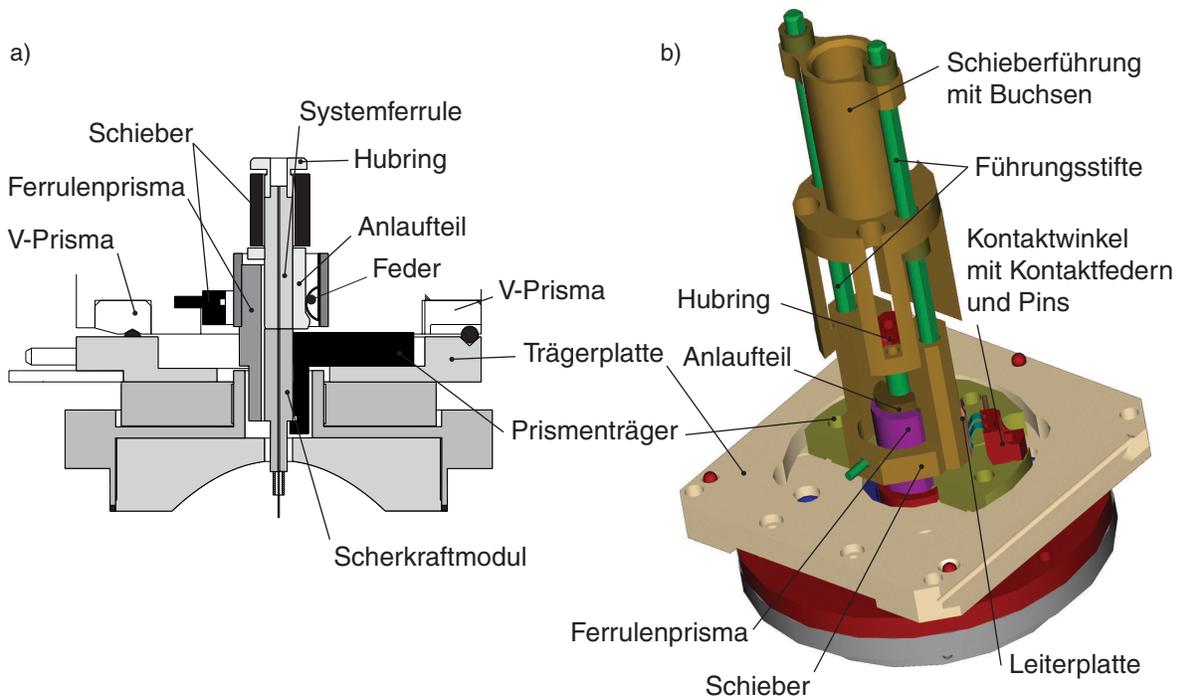


Abbildung 3.30: Darstellung der Lichtankopplung an das Sondenmodul. Um eine bessere Übersicht der Ankopplung zu erhalten, sind Teile weggelassen. Ein Schnitt durch die Längsachse des Sondenmoduls ist in a) gezeigt. Man erkennt die beiden Ferrulen, die durch das Ferrulenprisma gegeneinander positioniert werden. An der Systemferrule wurde zusätzlich noch ein Anlauftteil und ein Hubring befestigt. Dadurch wird mit Hilfe eines Schiebers das Ankoppeln und Trennen der beiden Ferrulen im Kopf ermöglicht. Um eine definierte Lage der Systemferrule im Prisma zu erreichen, wird diese über das Anlauftteil mit einer Feder in das Prisma gedrückt. Die Darstellung b) zeigt die Führung des Schiebers im Kopf (Sondenaufnahme wurde zur besseren Darstellung weggelassen) und die elektrische Ankopplung (Kontaktwinkel auf dem Sondenmodul) des Scherkraftmoduls an das System über die Leiterplatte am Schieber.

Ausrichten des Schiebers in Bezug auf das Prisma (ZrO_2) übernehmen. Am hinteren Teil des Schiebers sind zwei Leiterplatten mit jeweils zwei Kontakten befestigt, die je nach Messmethode, für das Scherkraftsignal bzw. für die Tunnelspannung verwendet werden. Die Kontakte werden über Winkel mit Federn⁴³ hergestellt. In den Winkeln sind Goldstifte eingeklebt, auf die Stecker des Scherkraftmoduls gesteckt werden können.

3.5.3 Scherkraftmodul

In erster Linie musste ein Aufbau gewählt werden der möglichst rotationssymmetrisch ist, um eine laterale Drift der Sonde in Bezug auf die optische Achse des Parabolspiegels zu minimieren. Zur Realisierung eines Scherkraftsensors wurde daher das von Barenz et al. eingeführte Konzept [88] für die Anforderungen des Mikroskops zu Grunde gelegt. Dieses Konzept sieht eine Piezoröhre vor, mit der die Faser resonant angeregt und die Dämpfung der Wechselwirkung zwischen

⁴³contact strips 97-221, Instrument Specialities, Bad Camberg

Faser und Probe detektiert wird. Um Licht in die Nahfeldsonde einkoppeln zu können, müssen die Faserenden der Sonde und der Faser im Mikroskopkopf mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \mu\text{m}$ voneinander positioniert werden. Dies wird durch die Verwendung von Faserhülsen (Keramikferrule⁴⁴) aus Standard-Fasersteckern ermöglicht. Das Modul besteht daher aus einer segmentierten Piezoröhre⁴⁵, die auf einer Keramikferrule fixiert ist und einer Faser, die durch einen Deckel an die Röhre angekoppelt ist (siehe Abbildung 3.31). Das Piezoröhrchen besitzt vier Elektroden, von denen eine Elektrode sinusförmig angeregt wird. Die daraus resultierende Verbiegung wird mit der gegenüberliegenden Elektrode detektiert. Das gemessene Signal besteht aus zwei Anteilen: Zum einen aus direktem mechanischem Übersprechen der Anregung und zum anderen aus einer zusätzlichen mechanischen Verbiegung, die durch die Glasfaser zustande kommt. Die Verwendung einer Glasfaserferrule ermöglicht das Einkoppeln von Licht direkt am Scherkraftmodul in die Nahfeldsonde und ist dadurch ein im Vakuum wechselbares Sondenmodul.

Resonanzverhalten des Scherkraftmoduls

Das mechanische Resonanzverhalten dieses Aufbaus wurde bei unterschiedlichen Halterungen untersucht. Da die Piezoröhre mechanisch nicht von der Ferrule entkoppelt ist, kann das Modul als Einheit betrachtet werden. Die mechanischen Resonanzen beinhalten demnach bei Anregung durch die Piezoröhre das Mitschwingen der Ferrule. Durch die mechanische Halterung der Einheit kommt es zu einem Energieübertrag auf die Umgebung und zur Halterung, was zur Verschiebung und unterschiedlicher Dämpfung der Resonanzen des Scherkraftmoduls führt. Des Weiteren können zusätzlich mechanische Resonanzen auftreten, die durch die Umgebung verursacht werden. Der Aufbau des Moduls ist in Abbildung 3.31 dargestellt.

Zunächst soll die Form des Signals der Faser an der Detektionselektrode im frei schwingenden Fall hergeleitet werden. Das detektierte Signal besteht aus einer Überlagerung zweier Schwingungen. Der erste Anteil ist das direkte Übersprechen der Antwort des Piezo auf die sinusförmige Anregungsspannung. Durch die Verbiegung des Piezoröhrchens wird in der gegenüberliegenden Elektrode eine messbare Spannung erzeugt. Der Piezo lässt sich als schwingungsfähiges System mit einer Resonanzfrequenz von $\omega_{0,Piezo}$ auffassen. Dies führt zu folgendem Signalanteil A_{Piezo} :

$$A_{Piezo} = a \cdot \sin(\omega t - \delta_1), \quad (3.28)$$

$$\text{mit } a = \frac{a_0}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{0,piezo}^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{Q_{Piezo}^2 \omega_{0,piezo}^2}}} \quad (3.29)$$

$$\text{und } \delta_1 = \arctan \frac{1}{Q_{Piezo}} \frac{\omega \omega_{0,piezo}}{\omega_{0,Piezo}^2 - \omega^2}. \quad (3.30)$$

Dieselben Formeln gelten für die Faser, die durch den Piezo zur Schwingung angeregt wird.

$$A_{Faser} = b \cdot \sin(\omega t - \delta_2), \quad (3.31)$$

$$\text{mit } b = \frac{A_{Piezo}/K}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{0,Faser}^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{Q_{Faser}^2 \omega_{0,Faser}^2}}} \quad (3.32)$$

$$\text{und } \delta_2 = \arctan \frac{1}{Q_{Faser}} \frac{\omega \cdot \omega_{0,Faser}}{\omega_{0,Faser}^2 - \omega^2}. \quad (3.33)$$

⁴⁴ZrO₂ - Ferrule, Euromicron AG, Deutschland

⁴⁵PIC 255, PI Ceramic, Lederhose, Deutschland

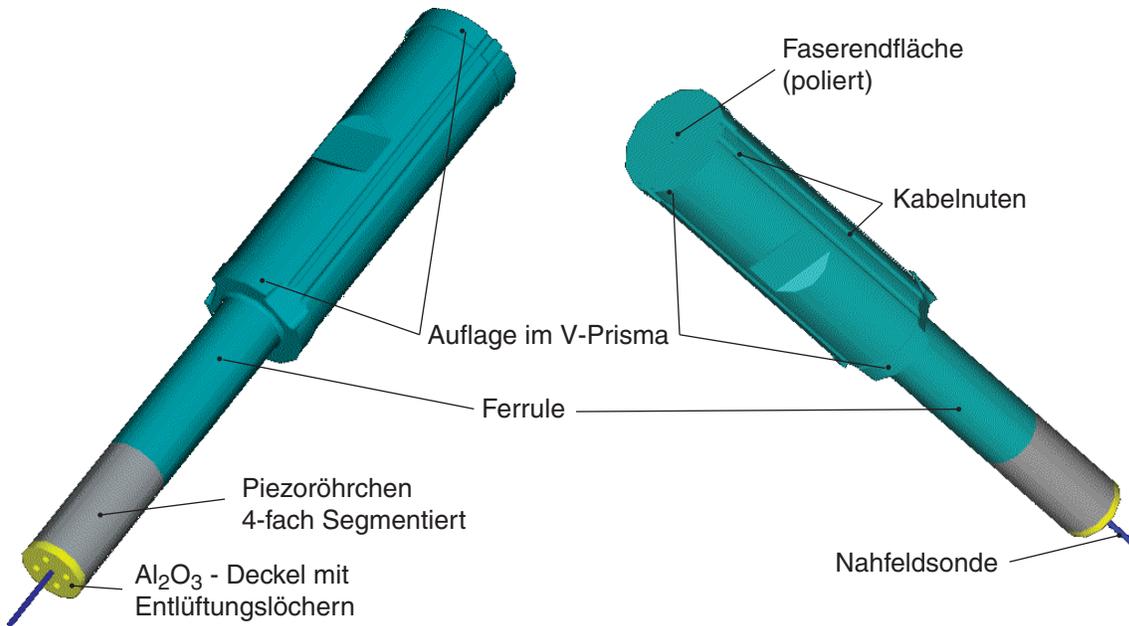


Abbildung 3.31: ISO-Ansicht des Scherkraftmoduls mit Ferrule, Piezoröhrchen, Al_2O_3 -Deckel und Nahfeldsonde. Die Piezoröhre ist 4-fach segmentiert. Eine der Elektroden wird mit einer sinusförmigen Spannung angeregt und mit der gegenüberliegenden Elektrode detektiert. Die zwei senkrechten Elektroden und die innere Elektrode werden dabei auf Masse gelegt. Die Nahfeldsonde wird über einen Deckel an die Piezoröhre angekoppelt. Am hinteren Ferruleneende wird die Faserendfläche poliert. Für die Kabel der Piezoelektroden sind Nuten in die Ferrule geschliffen. Die Ferrule ist vorne (Piezoende) auf 1,5 mm Durchmesser verjüngt.

Hierbei sind Q_{Faser} und Q_{Piezo} die mechanischen Güten der Faser respektive der Piezoresonanz und $\omega_{0,Faser}$ die Resonanzfrequenz der Faser. δ_1 und δ_2 sind Phasenverschiebungen der Piezo bzw. der Faserantwort bezüglich der Phasennulllage des externen Anregungssignals (Kreisfrequenz ω). Die Größe K setzt die Faserauslenkung und die Piezoauslenkung in Beziehung zueinander und stellt ein Maß für die Kopplung zwischen den beiden Schwingern dar. Ein kleines K erzeugt eine starke Kopplung zwischen Faser und Piezo und ermöglicht eine Detektion kleiner Faserauslenkungen. Das Signal an der Detektionselektrode erhält man aus der Überlagerung der beiden Schwingungen [147]:

$$S(\omega) = s(\omega) \cdot \sin(\omega t - \delta) = a \cdot \sin(\omega t - \delta_1) + b \cdot \sin(\omega t - \delta_2), \quad (3.34)$$

$$\text{mit } s(\omega) = \sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos(\delta_1 - \delta_2)} \quad (3.35)$$

$$\text{und } \delta(\omega) = \arctan \frac{a \sin \delta_1 + b \sin \delta_2}{a \cos \delta_1 + b \cos \delta_2}. \quad (3.36)$$

Die Resonanzkurve des Sondenmoduls mit eingeklebter Faser ist in Abbildung 3.32 dargestellt. Zusätzlich wurde die oben beschriebene Beziehung (Gleichung 3.35) an die Kurve angepasst.

Die Anpassung an die Messkurve ergab folgende Modulparameter: die Resonanzfrequenzen der Faser und des Moduls liegen bei 81,58 kHz und 91,4 kHz respektive. Die Kopplungskonstante K zwischen Faseramplitude und Signalamplitude wurde mit 340 ermittelt. Für die Güten von Modul und Faser ergaben sich Werte von $Q_{Piezo} = 80$ und $Q_{Faser} = 350$. Bei Dämpfung des Faserendes durch einen Wassertropfen verschwindet der Faseranteil im Signal der Detektions-

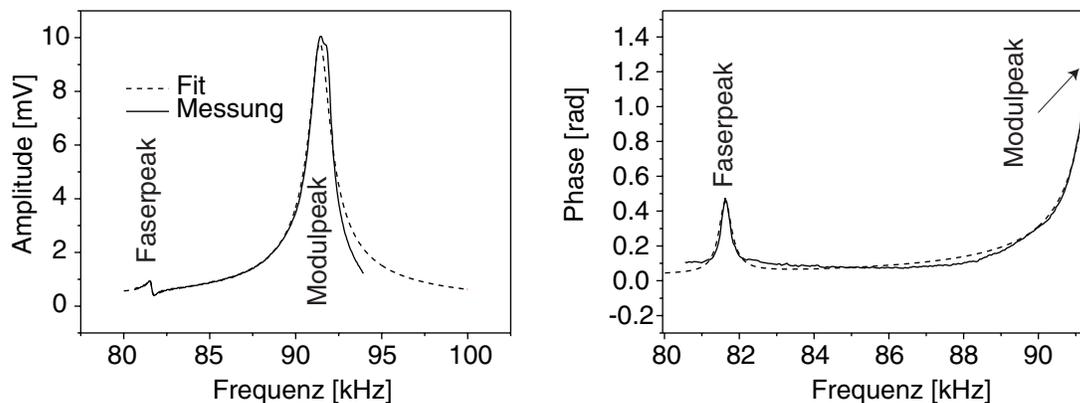


Abbildung 3.32: Messung des Resonanzverhaltens des frei schwingenden Sondenmoduls bei Raumtemperatur an Luft (durchgezogene Linie) und an die Messkurve angepasste theoretische Kurve (gestrichelte Linie).

elektrode vollständig. Auf diese Weise lässt sich der Faserpeak eindeutig von dem Modulpeak unterscheiden und zuordnen. Um eine gute Kopplung zwischen Faser und Modul zu erreichen, wurde beim Einkleben der Nahfeldsonden in die Scherkraftmodule versucht, die Resonanz der Faser möglichst in die Nähe der Modulresonanz zu bringen. Bei einer Länge von $(1,60 \pm 0,05)$ mm der überstehenden Faser wurden Resonanzfrequenzen von 80 kHz - 95 kHz erreicht. Das Signal der Faserresonanz hängt deutlich von der Klebung ab. Es wurde darauf geachtet, nur einen kleinen Tropfen Cyanoacrylat zu verwenden. Unsymmetrische Klebestellen führen zu zwei benachbarten Faserresonanzen, die unterschiedlichen Schwingungsrichtungen zugeordnet werden können. Zur Einstellung der Faserlänge wurde ein Zeiss Axiotech mit einem Epiplan $5 \times$ Objektiv (NA 0,13) und einem Okular mit Strichkreuzmikrometer 10:100 verwendet. Dadurch ließ sich die Faserlänge auf $\pm 20 \mu\text{m}$ einstellen. Durch die Menge des verwendeten Klebetropfens kommen nochmals etwa $20 - 30 \mu\text{m}$ an Unsicherheit dazu.

Nach dem Fixieren des Scherkraftmoduls in einem V-Prisma verändert sich das Resonanzspektrum signifikant. Diese Veränderung hängt im Wesentlichen damit zusammen, dass die Piezoröhre nicht alleine betrachtet werden darf, sondern das Modul als mechanische Einheit zu sehen ist. Dadurch werden Resonanzen der Halterung durch das Scherkraftmodul mit angeregt und sind im Resonanzspektrum zu sehen. Um die Resonanzen des Scherkraftmoduls zu berechnen und die Schwingungsmoden zu bestimmen, wurde eine Finite-Elemente-Analyse durchgeführt.

Die ersten beiden, mittels einer Finite-Elemente-Analyse (FEM) berechneten, Schwingungsmoden des Moduls ohne Faser sind in Abbildung 3.33 dargestellt. Zur Simulation wurde in Abbildung 3.33 a) ein frei bewegliches, nicht gehaltertes Modul angenommen. Die Rechnungen zeigen eine Grundresonanz der Gesamtheit aus Piezo und Ferrule bei etwa 33,1 kHz und die erste Harmonische bei 85,8 kHz. Zur besseren Darstellung wurden die Amplituden der Modulschwingungen in Abbildung 3.33 stark überhöht gezeichnet. Diese Werte konnten experimentell bestätigt werden. Durch die Halterung des Moduls wird allerdings die mechanische Grundschwingung sehr stark gedämpft⁴⁶ und eignet sich deshalb nicht für Scherkraftmessungen. Durch die höhere Frequenz der ersten Harmonischen und die deutlich kleinere Dämpfung, wurde die Faserlänge auf diese Resonanz angepasst. Die Simulationen zeigen bei dieser Schwingungsmoden des

⁴⁶Diese Dämpfung zeigte sich bei Vorexperimenten zum Schwingungsverhalten des Scherkraftmoduls.

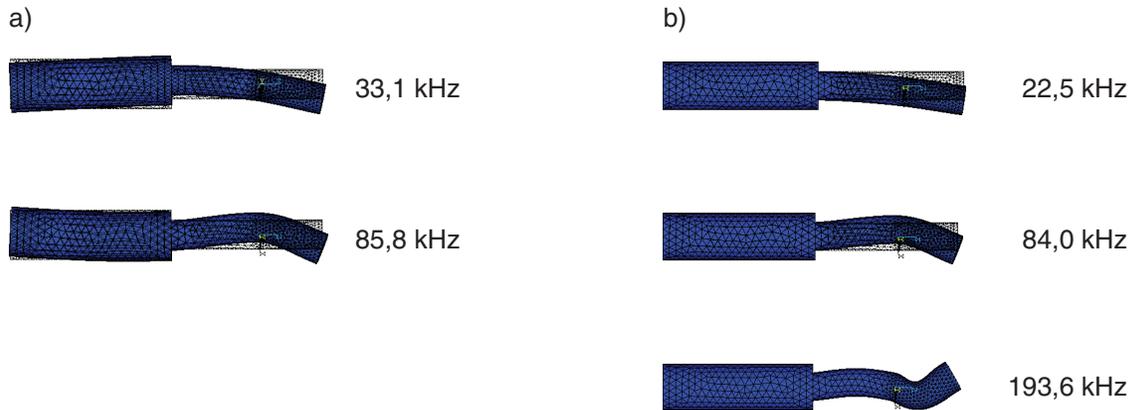


Abbildung 3.33: Schwingungsmoden des ersten Scherkraftmoduls. Die Moden wurden mit einer Finite-Elemente-Analyse (FEM) berechnet. Dabei wurde der hintere, dicke Teil der Ferrule ein Mal als frei schwingend a) und als fest eingespannt b) angenommen. Die zur jeweiligen Mode gehörende Resonanzfrequenz ist angegeben.

Modul einen Bauch in der Mitte des Piezoröhrchens und einen Knoten bei etwa $1/3$ des breiten Ferrulenteils. Durch das Mitschwingen des hinteren (nicht veränderten) Ferrulenteils, lässt sich der Einfluss der Halterung auf die Resonanzlage und Dämpfung verstehen. Bei einer zweiten FEM Simulation [siehe Abbildung 3.33 b)] wurde das Resonanzverhalten des Moduls für einen vollständig fixierten hinteren Teil der Ferrule berechnet. Dabei ergaben sich für die mechanische Grundschiwingung eine Frequenz von 22,5 kHz und für die erste Harmonische eine Frequenz von 84,0 kHz. Die Resonanzen verschieben sich also leicht zu niedrigeren Frequenzen.

Um die Halterung derart zu gestalten, dass die mechanische Resonanz des Moduls möglichst von ihrer Umgebung entkoppelt ist, wurden umfangreiche Experimente durchgeführt. Bei Modul Typ 1 wurde die Ferrule nur am vorderen (Piezoende) Ende nachbearbeitet. Das Herunterschleifen der Ferrule ist nötig, da eine möglichst kleine Durchführung durch den Parabolspiegel erreicht werden soll. Dadurch wird eine geringe Abschattung des parabolspiegels und ein großer, lateraler Justierbereich ermöglicht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.34 präsentiert.

Im Mikroskop kommt eine Halterung des Moduls durch ein V-Prisma zum Einsatz, das eine definierte Lage des Moduls in Bezug auf eine zweite Ferrule realisieren soll. Die beiden Ferrulen müssen zueinander eine Lagegenauigkeit von etwa $\pm 1 \mu\text{m}$ haben. Daher wurde das Modul zunächst in ein V-Prisma gelegt und das Resonanzverhalten im Hinblick auf verschiedene Andruckmöglichkeiten untersucht. In Diagramm 3.34 a) ist das Modul zunächst nicht befestigt, sondern liegt unbefestigt im Prisma. In diesem Fall kann das Modul ungestört schwingen und das Prisma hat keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Deutlich erkennt man im Phasensignal den Modul- und den Faserpeak. Letzterer lässt sich durch das Eintauchen des Faserendes in einen Wassertropfen komplett dämpfen und dadurch eindeutig zuordnen. Wird das Modul nun durch eine Feder in das Prisma gedrückt, werden beide Resonanzen sehr stark gedämpft.

Diese Art der Halterung ist für eine reproduzierbare Scherkraftregelung unbrauchbar. In Abbildung 3.34 b) wird die Ferrule nun durch eine Keramikkugel in das Prisma gedrückt und der Druck auf das Modul variiert. Die Resonanzlage des Moduls ändert sich dramatisch durch ein „leichtes Andrücken“ der Kugel. Das Resonanzmaximum des Moduls wird mit steigendem Anpressdruck zu tieferen Frequenzen verschoben und der Faserpeak verschwindet vollständig.

Das Spektrum weist Ähnlichkeiten zu dem federnd gehaltenen Fall auf. Allerdings wird diese im federnd gehaltenen Fall deutlich stärker gedämpft. Drückt man nun das Modul mit der Kugel sehr stark in das Prisma, verschiebt sich die Resonanz des Moduls wieder zu höheren Frequenzen, ohne allerdings in die Lage des frei schwingenden Falls zurückzukehren. Dieser Zustand kann mit dem vollständig fixierten, hinteren Ende der Ferrule verglichen werden.

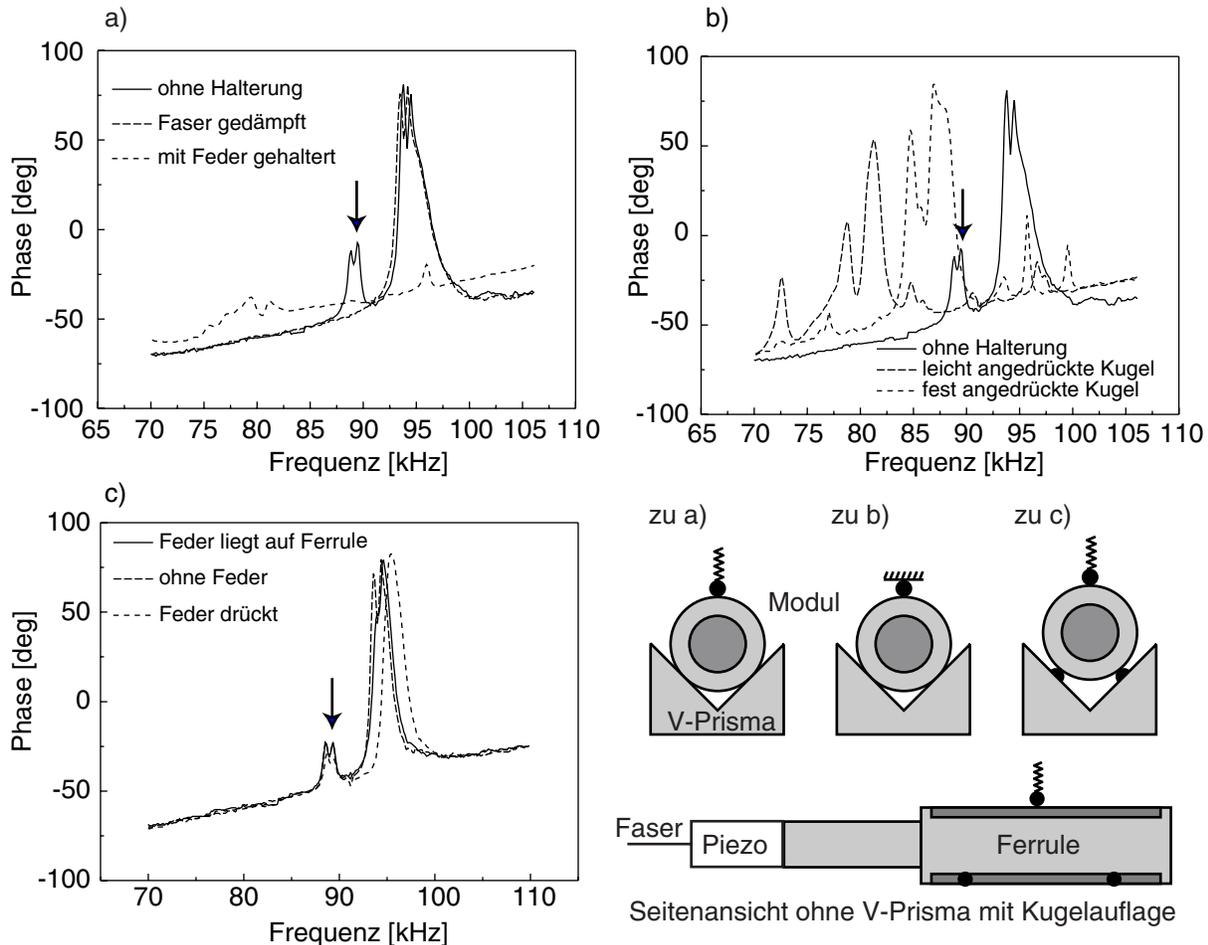


Abbildung 3.34: Resonanzverhalten des Scherkraftmoduls bei unterschiedlicher Lagerung. Der Faserpeak ist in den Diagrammen durch einen Pfeil markiert. a) Die Ferrule wird durch eine Feder in das Prisma gedrückt. b) Das Modul wird starr durch eine Keramikkugel in das Prisma gedrückt und c) das Modul liegt definiert auf Keramikkugeln auf und wird durch eine Feder angedrückt. Die Seitenansicht zeigt das zusätzliche Verkleinern des hinteren Teils bei Modul Typ 2 der Ferrule zur Realisierung einer definierten Auflage im Prisma.

Das Anpassen der Faserlänge und damit der Faserresonanz an den Modulpeak, der sich etwa um 10 kHz verschiebt, ist in der Praxis nicht verwendbar. Da sich die Verschiebung der Resonanzen von Modul zu Modul ändert und so kein reproduzierbares Verhalten erreicht werden kann, muss das Modul von seiner Umgebung weitgehend mechanisch entkoppelt sein. Um dieses zu erreichen, wurden in das Prisma vier Kugeln eingeklebt. Der hintere Teil der Ferrule liegt nun definiert auf vier Punkten und wird über eine Feder in die Kugelaufgabe gedrückt. Das Resonanzverhalten ist in [Abbildung 3.34 c\)](#) dargestellt. Der Anpressdruck der Feder hat nahezu keinen

Einfluss auf die Resonanzlage der beiden Peaks. Die Resonanzfrequenz des Moduls verschiebt sich leicht, um etwa 2 kHz zu höheren Frequenzen.

Da sich die Kugelaufgabe im Mikroskop nicht oder nur sehr aufwendig realisieren lässt, wurde die Form der Ferrule dahingehend verändert, dass diese nur noch auf den Enden des hinteren, nicht nachbearbeiteten Teils aufliegt. Dies wurde dadurch erreicht, dass der Radius des hinteren Teils um etwa 0,5 mm heruntergeschliffen wurde, so dass am hinteren Ende und kurz vor der Verjüngung der Ferrule ein kleiner Ring mit 0,5 mm Breite stehen blieb. Die endgültige Form (Typ 2) des Scherkraftmoduls ist in Abbildung 3.31 und in der Seitenansicht in Abbildung 3.34, durch die dunkelgrauen Bereiche im hinteren Teil der Ferrule markiert, dargestellt. Durch das Herunterschleifen des hinteren Teils der Ferrule wurde eine ähnliche Situation geschaffen, wie es bei einer Kugelaufgabe der Fall ist, ohne auf die Lagedefinition des Prisma zu verzichten. Die Ferrulen zeichnen sich durch eine hohe Fertigungspräzision aus, die an dieser Stelle erforderlich ist. Das Resonanzverhalten des Moduls Typ 2 wurde im Mikroskop untersucht und ist in Abbildung 3.35 dargestellt.

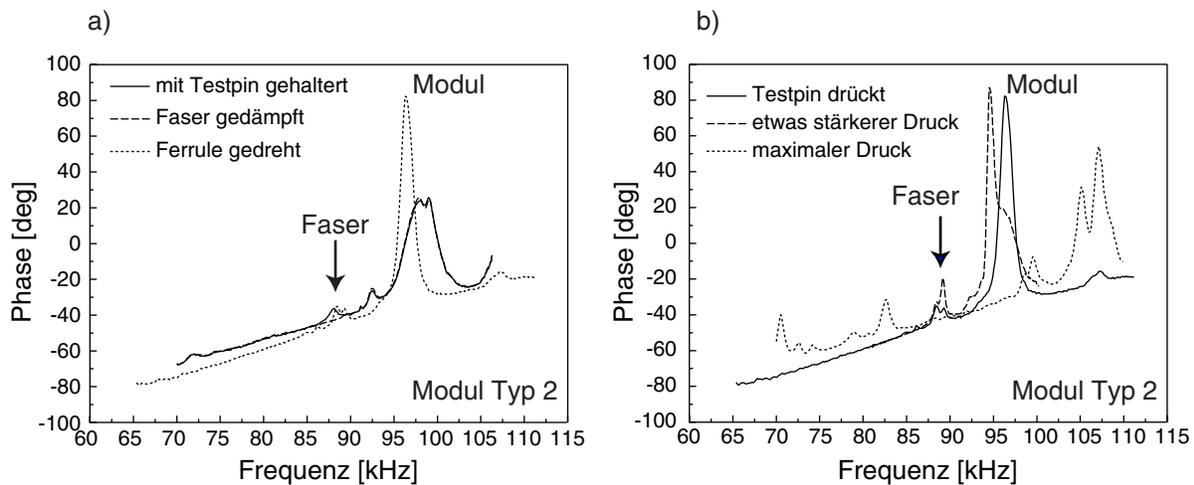


Abbildung 3.35: Resonanzverhalten des veränderten Scherkraftmoduls im Mikroskop. Das Verhalten des Moduls wird von der Schwingungsrichtung des Piezo beeinflusst. Die Halterung des Moduls hat einen deutlichen Einfluss auf die Dämpfung und Lage der Resonanzen. Bei fest angeschraubtem Pin ist die Feder im Anschlag (starre Ankopplung) und daraus resultierend ist ein undefiniertes, mechanisches Verhalten beobachtbar. a) Drehung der Schwingungsrichtung. b) unterschiedliche Andruckkräfte. Der Pfeil markiert die Faserresonanz.

Im Mikroskop wird die Halterung des Moduls, zusätzlich zum Prisma, durch einen unteren Anschlag ergänzt. Dieser Anschlag ermöglicht eine stabile z -Justage der Ferrule. Das Modul wird durch einen schräg von oben angreifenden, federnden Pin in dem Prisma gehalten. Wie in Abbildung 3.35 a) zu sehen ist, ist die Resonanzlage des Modulpeaks von der Schwingungsrichtung des Piezo abhängig. Durch Asymmetrien im Aufbau des Moduls kommt es zu Doppelpicks des Moduls, die durch geeignete Drehung der Schwingungsrichtung beseitigt werden können. Die Lage des Faserpeak wird dadurch nicht beeinflusst. Durch die etwas niedrigere Modulresonanz in der gepunkteten Kurve liegen die beiden Resonanzen (Faser und Modul) näher beieinander und der Faserpeak ist ausgeprägter. Die Lage der Modulresonanz kann durch erhöhten Anpressdruck mit dem Pin weiter zu niedrigeren Frequenzen verschoben und damit der Faserpeak weiter verstärkt werden. Dieses Verhalten führt zu einer definiert beobachtbaren Faserresonanz und eignet sich

daher sehr gut für die Scherkraftregelung.

Die Temperaturänderungen beim Abkühlen des Mikroskops beeinflussen die mechanischen Eigenschaften des Mikroskops und dadurch auch das Resonanzverhalten des Scherkraftmoduls nachhaltig. Durch die veränderten Materialeigenschaften bei tiefen Temperaturen kann die Halterung als eher starr angenommen werden. Erwartungsgemäß erhöhen sich die Schwingungsgüten der Resonanzen zu tieferen Temperaturen hin. Die Resonanzkurven von Raumtemperatur und bei 77 K sind in Abbildung 3.36 dargestellt.

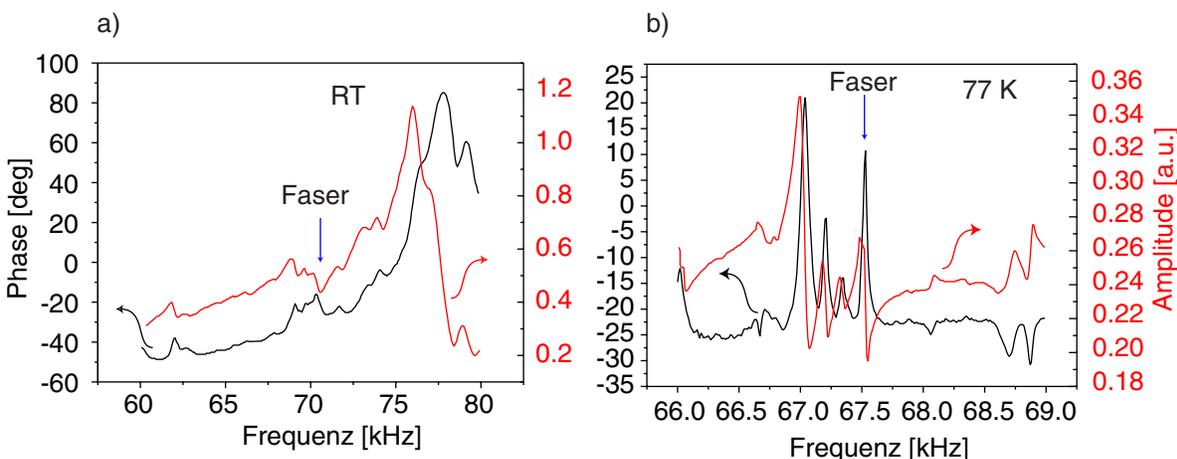


Abbildung 3.36: Resonanzverhalten des in das Mikroskop eingebauten Scherkraftmoduls bei unterschiedlichen Temperaturen. a) Resonanzkurve bei Raumtemperatur, b) bei 77 K. Die Resonanzfrequenz der Faser ist durch den Pfeil markiert.

Die Kurve zeigt bei Raumtemperatur breite Resonanzpeaks des Moduls und der Faser. Andeutungsweise lassen sich zusätzliche Resonanzen erkennen, die auf eine nicht vollständige Entkopplung des Moduls von der Mikroskopumgebung hinweisen. Die Resonanz der Faser lässt sich gut erkennen (70,2 kHz). Nach dem Einkühlen mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von 77 K hat sich das Resonanzspektrum drastisch verändert. In einem deutlich kleineren Frequenzbereich erscheinen nun eine Vielzahl verschiedener, sehr diskreter Resonanzpeaks, die nicht auf die Faser zurückgeführt werden können. Um aus der Vielzahl der Resonanzen den Faserpeak auszumachen, kann die Faser nun nicht wie bei Raumtemperatur mit Wasser gedämpft werden. Durch den optischen Aufbau lässt sich allerdings das in Rückwärtsrichtung gestreute Licht des Faserendes durch den Parabolspiegel einsammeln und mit der externen Optik auf eine CCD-Kamera abbilden (siehe auch Kapitel 4.1). Durch eine erhöhte Anregungsamplitude des Piezoröhrchens am Modul und die Wahl der richtigen Resonanzfrequenz, lässt sich die Amplitude der Faser am Zittern der Spotabbildung sichtbar machen. Diese zusätzliche optische Kontrolle des Faserendes erlaubt so eine eindeutige Zuordnung der Faserresonanz. In Abbildung 3.37 sind Spotbilder, die mit der CCD-Kamera bei zwei verschiedenen Resonanzfrequenzen beobachtet wurden, dargestellt. Das Scherkraftmodul wurde dabei mit einer sinusförmigen Spannungen mit einer Amplitude von 5 Vpp angesteuert. Die Faserresonanz lässt sich eindeutig zuordnen.

Das Verhalten der Faser und das Resonanzspektrum bei 9 K sind in Abbildung 3.37 dargestellt. Beim Einkühlen von 77 K auf 9 K werden die Phasenpeaks zunehmend schärfer und die Lage und Anzahl der Peaks verändert sich nochmals (siehe Abbildung 3.37 a)). Durch die Resonanzspektren alleine lässt sich die Faserresonanz nur sehr schwer lokalisieren. In Abbildung

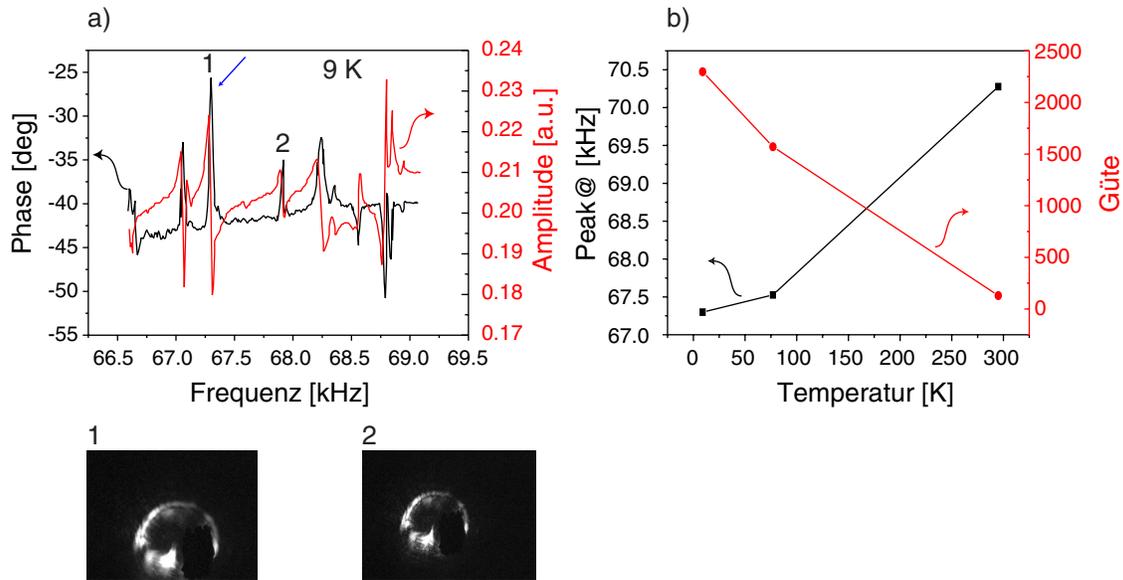


Abbildung 3.37: a) Phasenverlauf des Scherkraftmoduls bei 9 K. Die Resonanzfrequenz der Faser ist durch den Pfeil markiert. b) zeigt den Verlauf der Faserresonanz und der Schwingungsgüte beim Einkühlen. Die Faserresonanz ist durch den Pfeil markiert. Zur Zuordnung der Resonanzen sind Spotbilder (CCD-Kamera-Ausgang der externen Optik) der Nahfeldsonde im Parabolspiegel bei zwei Frequenzen dargestellt.

3.37 b) ist die Abhängigkeit der Resonanzlage der Faser von der Temperatur und die Änderung der Güte dargestellt. Die Lage der Faserresonanz verschiebt sich im Gegensatz zur Erwartung zu niedrigeren Frequenzen. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass sich die Länge der Faser verändert. Die thermische Differenzbewegung zwischen Piezoröhre und Faser führt offensichtlich zu einer Verschiebung der Faser aus der Röhre heraus und dadurch zu einer Zunahme der Faserlänge. Erwartungsgemäß nimmt die mechanische Güte mit abnehmender Temperatur zu. Im Vergleich zu Messungen bei Raumtemperatur nimmt die mechanische Güte beim Abkühlen auf 9 K um eine Größenordnung zu. Durch die voneinander getrennten, diskreten Resonanzpeaks und die hohe Güte der Faserschwingung ist die Wahrscheinlichkeit einer Zerstörung der Sondenspitze beim Annähern und Regeln auf der Probenoberfläche geringer.

3.5.4 Positioniereinheit zur externen Justage des Sondenmoduls

Zur Justage der Nahfeldsonde im Parabolspiegel wurde eine externe Positioniereinheit aufgebaut. Dadurch werden hohe Anforderungen an die Stabilität der Position der Nahfeldsonde während des Transfers durch das System (Mechanik) und während des Abkühlprozesses (thermische Ausdehnung) gestellt.

Der Aufbau der Positioniereinheit ist in Abbildung 3.38 skizziert und ein Photo des Aufbaus ist in Abbildung 3.39 zu sehen. Zur Justage wird die Trägerplatte an einem 3-achsigen Linearversteller fixiert und der Spiegel über einen Halter direkt mit der optischen Bank verbunden. In das Scherkraftmodul wird mit Hilfe einer Ferrule Licht in die Nahfeldsonde eingekoppelt. Anschließend wird die Spiegelklemmplatte, die mit der Trägerplatte fixiert ist, gelockert, so dass sich diese gegen die Trägerplatte lateral verschieben lässt. Der Prismenträger und das V-Prisma mit

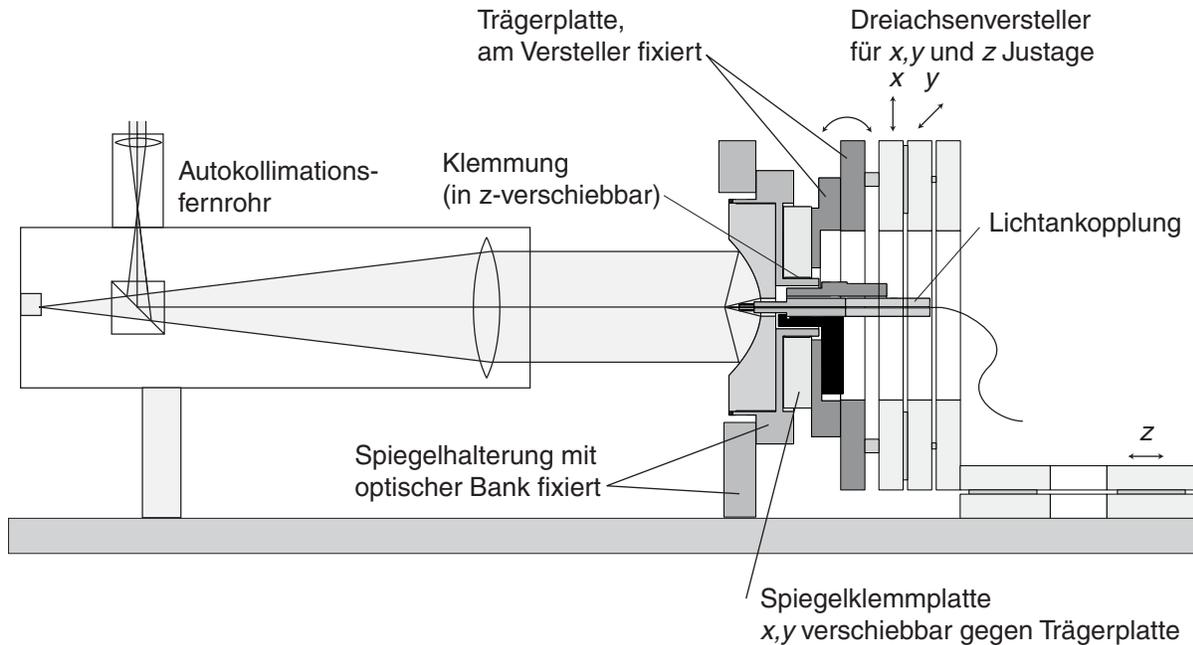


Abbildung 3.38: Skizze der Positioniereinheit des Sondenmoduls. Das Sondenmodul wird an einem 3-achsigen Linearversteller befestigt und der Parabolspiegel direkt auf der optischen Bank fixiert. Mit Hilfe des Linearverstellers kann man die Trägerplatte bezüglich des Parabolspiegels in x -, y - und z -Richtung verstellen.

dem Scherkraftmodul sind fest mit der Trägerplatte verbunden und können nun in lateraler Richtung mit einem 3-achsigen Linearversteller positioniert werden. Die Fixierung in Richtung der optischen Achse wird durch eine Klemmung zwischen Spiegelklemmplatte und Spiegelhalterung realisiert. Diese Klemmung kann über zusätzliche Schrauben in der Klemmplatte gelöst werden. Die Trägerplatte kann einschließlich Sonde in Richtung der optischen Achse gegen den Spiegel verschoben werden. Zur optischen Kontrolle der Sondenposition wird nun das rückwärts gestreute Licht der Nahfeldsonde mit dem Spiegel eingesammelt und mit Hilfe eines Autokollimators⁴⁷ abgebildet. Aufgrund der Abbildungseigenschaften des Spiegels ist die Sonde im Brennpunkt des Spiegels, wenn der abgebildete Spot minimale Größe hat. Diese Positionierung lässt sich sehr genau durchführen. Wenn die Sonde im Brennpunkt des Parabolspiegels positioniert ist, wird die Spiegelklemmplatte an die Trägerplatte fixiert und die zusätzlichen Schrauben zur Lockerung der Klemmung entfernt. Dadurch wird die Position der Nahfeldsonde fixiert. Um die Lage der Spitze beim Entnehmen aus der Positioniereinheit nicht mehr zu verändern, wird nun der Spiegel gelöst und das Modul mit dem 3-achsigen Linearversteller aus der Spiegelfixierung herausgezogen. Das Modul kann dann abgeschraubt und in das Mikroskop eingesetzt werden.

Bei einer sehr kleinen Apertur wird von der Sondenspitze nur sehr wenig Licht abgestrahlt. Durch die Abbildungseigenschaften des Parabolspiegels bedingt, lässt sich die Position der Spitze (bei großer Entfernung vom Brennpunkt) nicht lokalisieren. Eine Positionierung ist erst in einer Entfernung nahe dem Brennpunkt des Spiegels möglich. In diesem Fall lässt sich die Spitze mit Hilfe des Autokollimators (AK) beleuchten. Durch den Aufbau des AK bedingt, erzeugt dieser einen parallelen Strahl, der durch den Spiegel fokussiert wird. Zur Positionierung der Spitze wird

⁴⁷ACM 300-38, 90°-Einblick, Trioptics GmbH, Wedel

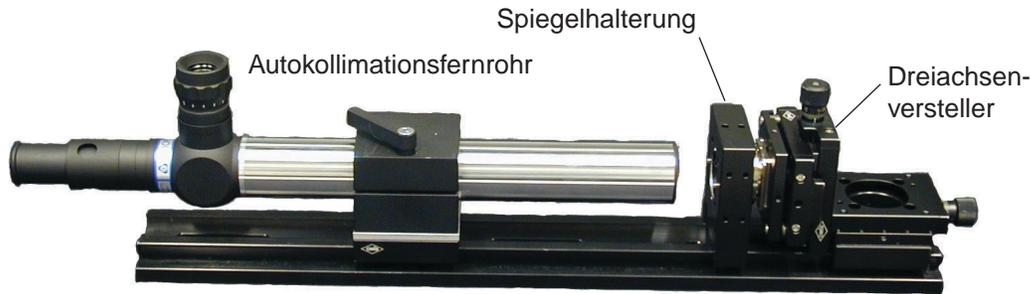


Abbildung 3.39: Photo der Positioniereinheit.

diese nun soweit wie möglich aus dem Spiegel heraus gefahren und der Spiegelrand mit einer Blende (in der Abbildung 3.38 nicht dargestellt) abgeschattet. Im Okular des AK erkennt man nun einen Spot, der durch das reflektierte Licht an der Spitze eine Bestimmung der Lage der Sondenspitze zulässt. Die Sonde kann nun im Spiegel zentriert und in den Spiegel hinein gefahren werden. Sobald der Reflex der Spitze im Okular minimale Ausdehnung besitzt und beim weiteren Zurückfahren verschwindet, ist die Spitze im Fokus positioniert. In dieser Lage kann die Spitze auch bei kleiner Apertur, durch das zurückgestreute, eingekoppelte Licht beobachtet werden. Das Sondenmodul kann nun fixiert werden, d.h. die zusätzlichen Schrauben für die z -Klemmung entfernt und die Klemmplatte mit der Trägerplatte verschraubt werden.

3.6 Elektronik und Ansteuerung des Mikroskopkopfes

Zur Steuerung des Mikroskops kommt die von Omicron NanoTechnology entwickelte und für die benötigten Zwecke optimierte Steuerelektronik „Scala“ zum Einsatz. Die Elektronik ist modular aufgebaut und kann den jeweiligen Messaufgaben entsprechend angepasst werden. Die Hardware-Architektur basiert auf einem Multiprozessoren-Design mit einem „Real-Time Measurement Controller“ (RTMC), der mit einem Motorola 68040 Prozessor ausgestattet die Kontrolle über das Experiment übernimmt. Mit Hilfe eines Computers⁴⁸ werden die Daten angezeigt, die Messparameter eingestellt und an den RTMC übergeben. Dadurch arbeiten die beiden Prozessoren unabhängig voneinander und ein Synchronisieren der beiden Prozessoren ist überflüssig. Die Datenübertragung wird über eine Firewire-Schnittstelle realisiert. Mit einer zusätzlichen seriellen Schnittstelle lassen sich Einstellungen und Status der Elektronik überprüfen. Durch die unabhängig arbeitenden Prozessoren lassen sich Bildverarbeitung und Messung parallel durchführen, ohne dass Einschränkungen bemerkbar sind. Ein Blockdiagramm der Kontrollelektronik ist in Abbildung 3.40 dargestellt.

Der verwendete Aufbau der Elektronik lässt im Wesentlichen zwei Betriebsweisen des Kopfes zu: optional kann das Mikroskop als Tunnel- oder als Scherkraftmikroskop eingesetzt werden. Bei diesen Betriebsweisen wird der Tunnelstrom bzw. die Phasenverschiebung der Faserresonanz durch einen Vorverstärker (Preamp) an der Verteilerkammer verstärkt und an einen Analogregler weitergegeben. Der Reglerausgang (SPM Regler) wird in den Piezotreiber umgeleitet und übernimmt so die Ansteuerung der z -Achse des Tisches. Bei konfokalen Experimenten wird die z -Achse konstant gehalten⁴⁹ und die Regler kommen nicht zum Einsatz. In Abbildung 3.40 ist

⁴⁸Pentium II mit 400 MHz

⁴⁹Der Piezoversteller wird im geregelten Betrieb angesteuert und die z -Ansteuerung kann über einen Regler am

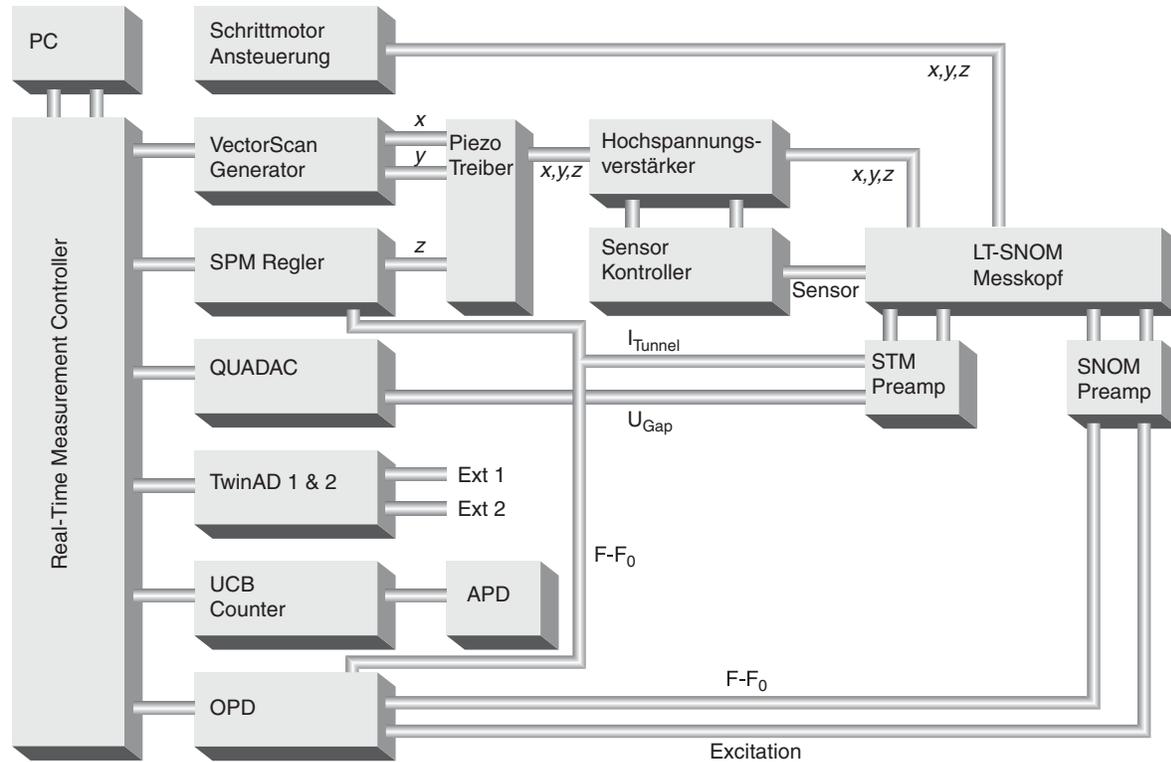


Abbildung 3.40: Blockdiagramm der Regel- und Steuerelektronik. Details siehe Text.

ebenfalls die Elektronik des zusammen mit PI entwickelten Rastertisches berücksichtigt. Der Piezotreiber schiebt das Signal in den Bereich 0 - 10 V und gibt dieses an die Hochspannungsverstärker des Tisches weiter. Je nach Betriebsmodus des Tisches, wird diese Spannung direkt um den Faktor 100 verstärkt und an die Piezostapel des Tisches angelegt⁵⁰ oder als Sollwert für die kapazitiven Sensoren der Kontrolleinheit (Sensor Controller) vorgegeben⁵¹. Für die laterale Bewegung des Tisches (x, y -Achse) wird ein analoger Vektorscanner verwendet, der die Rasterbewegung in Geschwindigkeit und Richtung zerlegt und an die Hochspannungsverstärker weitergibt. Dadurch wird die Anregung von mechanischen Tischresonanzen, wie es bei digitalen Elektroniken auftritt, verhindert und die Auflösung bei kleinen Rasterbereichen deutlich verbessert. Um die Probe unter der Spitze oder dem Fokus des Spiegels grob zu verfahren, können die Schrittmotoren über eine Fernsteuerung angesprochen werden. Die Schrittweite und die Schrittzahl/Zeit ist variabel einstellbar. Zusätzlich ist in der Elektronik eine automatische Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche implementiert. Die Signalmessung wird über vier 16 Bit ADC (TwinAD) und einer Zählerkarte (UCB mit 4 Eingängen) realisiert, die auf das Signalniveau und die zeitliche Pulsbreite der APDs optimiert wurde. Die Zählerkarte erlaubt verschiedenste Betriebsweisen, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Allerdings soll die in den Experimenten verwendete Betriebsweise kurz vorgestellt werden (siehe Abbildung 3.41).

Der Vektorscangenerator erzeugt keine komplette Bildzeile mehr, sondern die Vektoren sind in die einzelnen Messpunkte aufgeteilt. Während der Rastertisch einen neuen Punkt anfährt,

Hochspannungsverstärker eingestellt werden.

⁵⁰open loop - mit Piezodrift.

⁵¹closed loop - ohne Piezodrift.

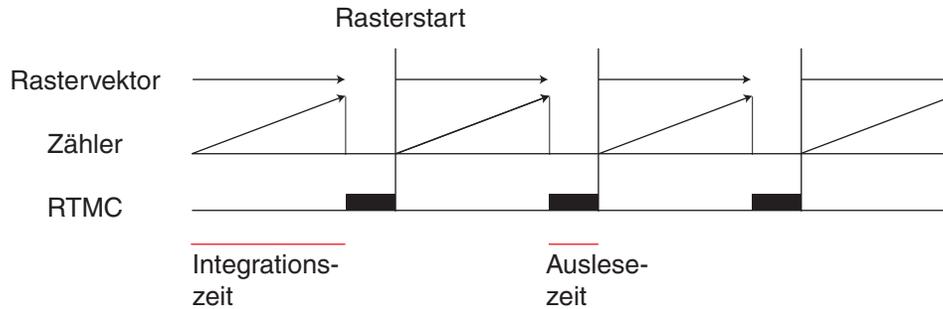


Abbildung 3.41: Zeitablauf Diagramm einer Messung mit APD im benutzten Betriebsmode der Zählerkarte (UCB).

wird der Zähler (zur Messung der Intensität auf die APD) aktiviert und zählt die ankommenden TTL-Pulse des Detektors. Im verwendeten Messmodus ist die Zeit der Rasterbewegung synchronisiert mit der Integrationszeit. Nach dem Ende der Integrationszeit wird der Zählerstand von dem RTMC ausgelesen und zurückgesetzt. Danach wird die Rasterung der Probe fortgesetzt und der Zähler erneut aktiviert. Falls die Integrationszeit länger als die Rasterzeit sein sollte, wartet der RTMC bis die Integration beendet ist, liest den Zähler aus und startet danach beides erneut. Dadurch wird nicht exakt auf einem Punkt gemessen. Durch die deutlich kleinere optische Auflösung im Verhältnis zum Punktabstand kann aber die Verschiebung während der aktiven Zeit der APD vernachlässigt werden.

3.6.1 Phasendetektion der Faserresonanz

Die Steuerelektronik besitzt eine Oszillator-Phasen-Detektor-Karte (OPD), mit der die Phasendifferenz zwischen der Anregungselektrode des Scherkraftmoduls und der Detektionselektrode bestimmt wird (vergleiche Abbildung 3.40). Um daraus ein sinnvolles Regelsignal zu erzeugen, sind zwei phasenstarr gekoppelte Frequenzgeneratoren implementiert. Ein Blockdiagramm ist in Abbildung 3.42 dargestellt.

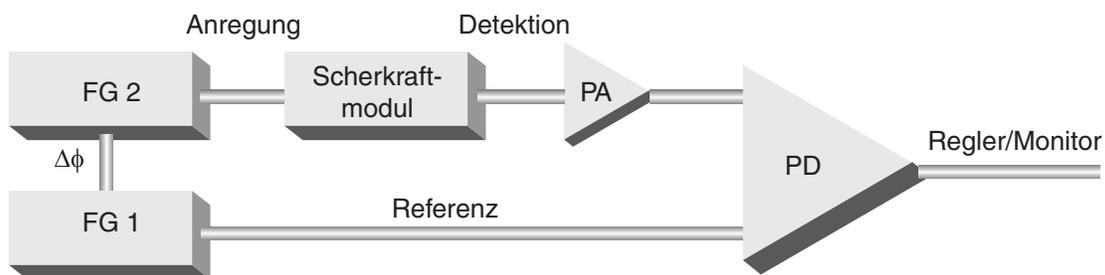


Abbildung 3.42: Blockdiagramm der Phasendetektion des Scherkraftmoduls. Zwei gleich getaktete Frequenzgeneratoren (FG 1 und FG 2) werden phasenstarr gekoppelt, wobei einer als Referenzquelle dient und der zweite die Anregung des Moduls übernimmt. Der Sollwert der Phasenverschiebung $\Delta\phi$ der beiden FG kann über die Software eingestellt und dadurch die Regelbedingungen vorgegeben werden. Das Signal des Scherkraftmoduls (Detektion) wird nachverstärkt (PA) und die Phasenverschiebung zur Referenzfrequenz mit einem Phasendetektor (PD) vermessen. Die Phasenverschiebung wird dann dem Analogregler übergeben.

Die Phasenbeziehung zwischen den beiden gleich getakteten Frequenzgeneratoren kann mit

Hilfe der Software eingestellt werden. Dadurch lässt sich die Phase zwischen dem anregenden Signal und dem Referenzsignal so einstellen, dass vor dem Annähern der Faser an die Probenoberfläche die Phasendifferenz gleich null ist. Dies ist erforderlich, da der Analogregler (SPM Regler) um den Sollwert Null regelt. Die Phasenpeaks werden so eingestellt, dass die Phase beim Annähern an die Oberfläche kleiner (negativ) und beim Rückzug größer (positiv) wird. Vor dem Scherkraftmodul ist noch ein Vorverstärker implementiert, der das Detektionssignal verstärkt und die Phasendetektion übernimmt. Die so ermittelte Phase kann nun von der gewünschten Regelabweichung noch subtrahiert und an den Regler weitergegeben werden. Die Regelabweichung und Regelparameter lassen sich über die Software während der Messung einstellen. Die Frequenzauflösung der OPD ist bei einer Bandbreite von 1 kHz und über einen Bereich von 30 kHz bis 1 MHz ungefähr 0,1 Hz. Die verwendeten Scherkraftmodule haben Faserresonanzen zwischen 80 kHz und 100 kHz.

3.6.2 Spektrometeransteuerung

Die Ansteuerung des Spektrometers arbeitet vollständig unabhängig von der Messelektronik. Sie besteht aus einer kommerziellen Lösung von Roper Scientific mit PC und dazugehöriger Software⁵². Zur Ansteuerung der CCD-Kamera⁵³ und des Monochromators⁵⁴ werden die seriellen Schnittstellen des PC verwendet. Um allerdings an einzelnen interessanten Punkten auf der Probenoberfläche Spektren aufnehmen zu können, wurde der Spektroskopiemodus der Scala-Software verwendet. Dieser Modus erlaubt interaktiv die gewünschte Stelle auf der Probe anzufahren und dort je nach Vorgabe an dem Messpunkt zu verweilen. Durch den geregelt angesteuerten Piezoversteller, lässt sich die Positionierung der Messpunkte auch über lange Zeiträume hinaus stabil halten und ohne Drift des Messbereichs wieder an der gleichen Stelle weiter messen. Je nach Intensität der Probe wurden Spektren mit Integrationszeiten zwischen 1 s und 2 min aufgenommen.

⁵²WinSpec Ver. 2.4.7.5, Princeton Instruments.

⁵³Controller: ST 133/4, Princeton Instruments

⁵⁴SP 300i, Acton Research

Kapitel 4

Experimente zur Charakterisierung des Mikroskops

Das aufgebaute Mikroskop wurde hinsichtlich seiner Abbildungseigenschaften, der mechanischen Stabilität und dem Rasterverhalten im gewünschten Temperaturbereich mit verschiedenen Experimenten charakterisiert. Um den Einfluss des Gesamtaufbaus auf den Messkopf zu bestimmen, fanden die Messungen zum Teil außerhalb und zum Teil im System statt. Zunächst soll auf die Charakterisierung der Optik eingegangen werden, da sie einen entscheidenden Einfluss auf die Funktion der Nahfeldmikroskopie hat.

4.1 Abbildung einer Punktlichtquelle

Die Charakterisierung der Optik lässt sich durch das definierte Rastern einer Punktlichtquelle im fokalen Bereich des Spiegels und das Abbilden selbiger durch die Optik durchführen. Hierfür kommen Nahfeldsonden in Frage, da sie durch ihre kleine Apertur (Lochdurchmesser ≈ 100 nm) als nahezu ideale Punktlichtquellen aufgefasst werden können. Die von der Nahfeldsonde ausgehende Wellenfront hängt von der Größe der verwendeten Apertur ab und kann nicht als Kugelwelle angenommen werden [148]. Die Sonde wird so vor dem Spiegel positioniert, dass sie in den Spiegel hineinleuchtet und mit Hilfe eines Piezoverstellers (siehe oben) in allen drei Raumrichtungen definiert positioniert werden kann. Zur Abbildung der Spitze wurde der Strahlteilerwürfel (1) in Abbildung 3.1 in den Strahlengang gebracht und mit Hilfe eines $20\times$ Mikroskopobjektivs zusammen mit einer Linse ($f = 150$ mm) auf eine Stickstoff-gekühlte CCD-Kamera¹ abgebildet. Der Gesamtvergrößerungsmaßstab, der dadurch erreicht wurde, beträgt $\approx 710:1$. Die Stickstoff-gekühlte CCD-Kamera ist aufgrund ihres hohen Dynamikbereichs von 16 Bit und des quadratischen Chips mit 512×512 Pixel sehr gut für Abbildungen der lichtschwachen höheren Ordnungen des Spots geeignet. Die charakteristische Größe hierbei ist die so genannte Punktverteilungsfunktion (point spread function - PSF) der Optik bzw. die integrale eingeschlossene Energie in bestimmten Radien.

In Abbildung 4.1 ist die Intensität innerhalb einer Kreisfläche in Abhängigkeit vom Radius r um den Fokus, für den idealen und realen Fall (ohne Probenabschattung), berechnet (durchgezogene Linien) und die gemessene Intensität durch eine Nahfeldsonde im Brennpunkt des Spiegels dargestellt. Die Rechnungen basieren auf Arbeiten von Lieb [114]. Beim gemessenen Spot muss

¹LN/CCD-512TKB/1 mit ST 130S, Princeton Instruments Inc., Trenton, USA

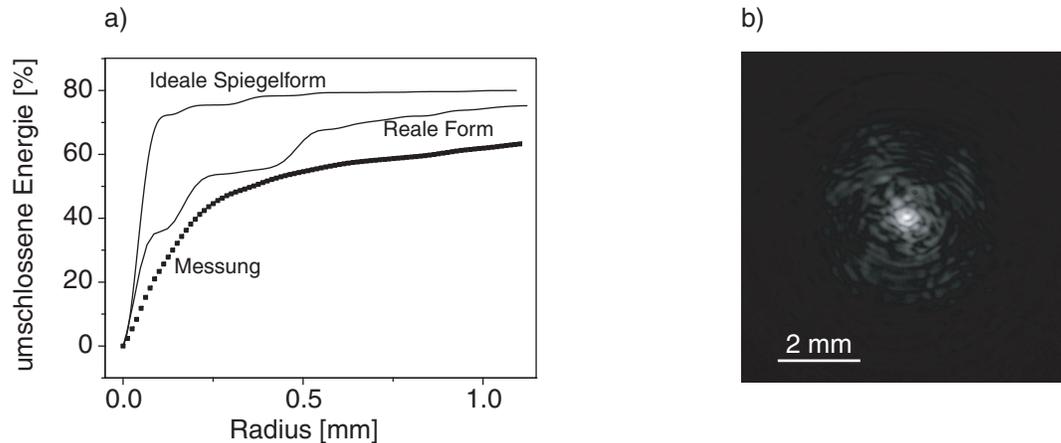


Abbildung 4.1: a) Radialer Energieinhalt, berechnet mit einer Punktlichtquelle für einen idealen Parabolspiegel und mit der realen Abweichung von der idealen Parabel. Die gemessene Energie (gepunktete Linie) wurde aus dem Spotbild b) berechnet. b) zeigt das Spotbild (Messwellenlänge $\lambda = 532$ nm) der im Fokus positionierten Nahfeldsonde in logarithmischer Skalierung.

die Abschattung durch den Probenhalter mit berücksichtigt werden. Betrachtet man die berechneten Kurven, dann fällt auf dass im idealen Fall über 70 % der Intensität einer Punktlichtquelle im zentralen Maximum der PSF enthalten sind. Für den Spiegel mit Abweichungen von der idealen Form verliert man im nullten Maximum der Airy-Scheibe etwa die Hälfte im Vergleich zur idealen Form. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass der Fokus des Spiegels durch die rotationssymmetrischen Formabweichungen nicht auf einen Punkt fokussiert, sondern in z -Richtung (entlang der optischen Achse) auch noch zwei ausgeprägt Nebenmaxima aufweist (siehe Kapitel 3.2 Abbildung 3.5). Die gemessene Kurve in Abbildung 4.1 a) ist deutlich glatter als die berechneten und zeigt auch einen flacheren Anstieg. Dieses Verhalten lässt sich zum einen durch die Abschattung des Lichts durch den Probenhalter erklären und zum anderen durch die Nahfeldsonde. Die Abstrahlcharakteristik entspricht nicht exakt der einer Punktlichtquelle. Eine weitere Ursache können Formabweichungen der Spiegeloberfläche sein, die nicht rotationssymmetrisch sind. Die Abbildung 4.1 b) zeigt die Nahfeldsonde im Brennpunkt des Spiegels in logarithmischer Graustufenskalerung.

Als weiteres Experiment wurde untersucht, wie hoch die Sammeleffizienz des Spiegels und der nachkommenden Optik ist, wenn die Nahfeldsonde aus dem Brennpunkt herauswandert. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, da die Sonde im Spiegel nicht in situ positioniert werden kann. Dazu wurde die Nahfeldsonde mit Hilfe des Piezoverstellers definiert aus dem Brennpunkt herausgefahren und der Spot durch die externe Optik auf eine Avalanche Photodiode (APD) abgebildet. Nach dem Positionieren wurde die Optik so eingestellt, dass der Detektor maximale Intensität anzeigt. Die Abhängigkeiten zwischen Dejustage und Intensität ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Wie man anhand der beiden Graphiken deutlich erkennen kann, ist die Sammeleffizienz stärker durch den lateralen Versatz beeinflusst als durch den Versatz entlang der optischen Achse. Dieses etwas unkritischere Verhalten entlang der optischen Achse ist im Wesentlichen darin begründet, dass durch die Verschiebung der Sonde entlang der optischen Achse ein rotationssymmetrischer Spot entsteht, der durch den verschiebbaren 3-Linser im optischen Aufbau fokussiert

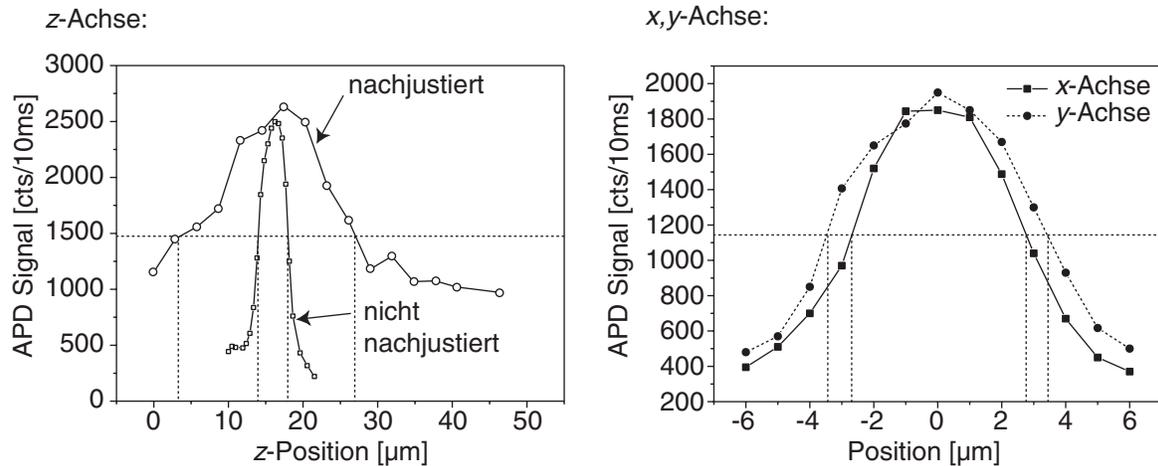


Abbildung 4.2: Charakterisierung der Sammeleffizienz des optischen Aufbaus. Zur Vermessung wurde eine Nahfeldsonde so vor dem Parabolspiegel positioniert, dass sie in den Spiegel hineinleuchtet und mit Hilfe eines Piezoverstellers und Schrittmotoren in allen drei Raumrichtungen definiert verfahren werden konnte. Bei der Vermessung der z -Achse wurde die Optik einmal nachfokussiert (durchgezogene Linie) und einmal nicht (durchgezogen-punktierte Linie).

werden kann. Beim Wegfall dieser Justage ist die Sammeleffizienz entlang der optischen Achse vergleichbar empfindlich wie bei der lateralen Verschiebung. Die Halbwertsbreiten der Kurven entlang der lateralen Achsen liegen im Bereich von $3\text{--}4\ \mu\text{m}$. Die Halbwertsbreite entlang der optischen Achse hängt davon ab, ob mit dem 3-Linser nachfokussiert wird oder nicht. Mit einer Nachjustage des 3-Linsers ist die Halbwertsbreite $\approx 15\ \mu\text{m}$ und ohne eine Nachjustage etwa $3\ \mu\text{m}$. Dieser Punkt ist insbesondere dahingehend wichtig, da für die Nahfeldmikroskopie eine Sonde in den Brennpunkt des Parabolspiegels positioniert werden muss und durch den Spiegel das Licht der Probe eingesammelt wird. Um eine möglichst hohe Einsammeleffizienz zu ermöglichen, sollte die Nahfeldsonde also in den oben bestimmten Bereichen gehalten werden. Dieser Bereich ist durch den Abbildungsmaßstab der Optik beeinflusst. Dieser beträgt $\times 65$ -fach und ist somit in Verbindung mit der Benutzung einer APD (aktive Fläche $\approx 150\ \mu\text{m}$ Durchmesser und Spotdurchmesser von etwa $26\ \mu\text{m}$ bei perfekt positionierter Nahfeldsonde) ein Kompromiss aus möglichst großem Driftbereich und möglichst geringer Streulichtempfindlichkeit.

Des Weiteren soll der Bereich in der fokalen Region bestimmt werden, aus dem Licht einer Nahfeldsonde durch die Parabolspiegeloptik auf die aktive Fläche der verwendeten APD abgebildet wird. Daraus lässt sich der Abbildungsmaßstab der verwendeten Parabolspiegeloptik bestimmen. Die Nahfeldsonde wird dazu in den Messkopf als Probe auf den Rastertisch eingebaut und der Spiegel durch die Faser beleuchtet.

In Abbildung 4.3 ist der Sammelbereich der APD dargestellt. Mit Hilfe der Schrittmotoren wurde die Faser in den Brennpunkt des Spiegels positioniert und anschließend mit dem Röhren-Rastertisch in der fokalen Ebene gerastert. Der Ausschnitt beträgt $8 \times 8\ \mu\text{m}^2$ und es wurden 100×100 Pixel mit einer Integrationszeit pro Punkt von $10\ \text{ms}$ aufgenommen. Die Messung zeigt, wie erwartet wurde, einen kreisförmigen Bereich mit einem Durchmesser von $2,3\ \mu\text{m}$. Dieser Bereich kann als unterste Grenze des optischen Auflösungsvermögens bei konfokaler Betriebsweise verstanden werden. Dieses ist allerdings noch vom Beleuchtungsstrahlengang abhän-

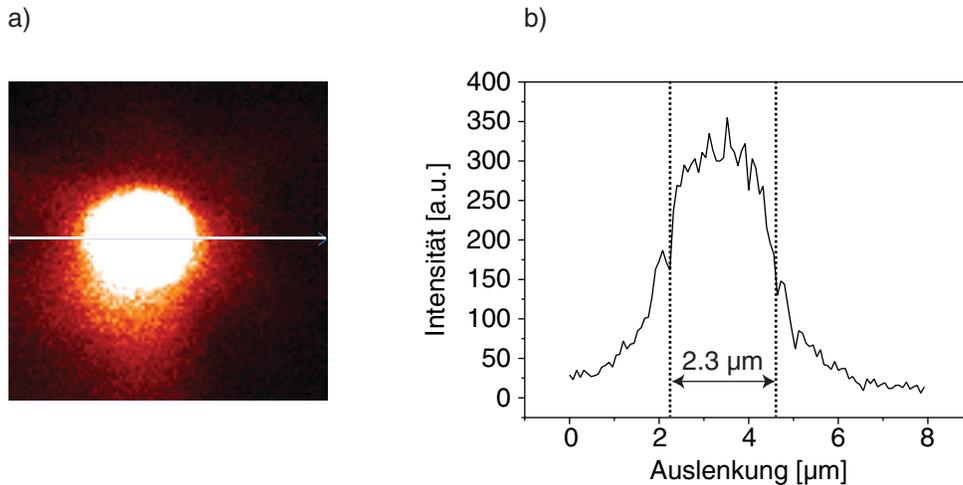


Abbildung 4.3: a) Bild einer gerasterten Nahfeldsonde, die als Probe so in den Messkopf eingebaut wurde, dass sie in den Spiegel hineinstrahlt. Als Detektor wurde eine APD mit einer aktiven Fläche mit $150\ \mu\text{m}$ Durchmesser verwendet. Der Rasterbereich beträgt $8 \times 8\ \mu\text{m}^2$ und 100×100 Pixel. In b) ist ein Schnitt durch a) (durch Balken markiert) dargestellt. Die Halbwertsbreite beträgt $2,3\ \mu\text{m}$.

gig. Bei Verwendung einer Singlemode-Faser an der Einkopplung der externen Optik und einem optimal justierten optischen Aufbau wird ein kleinerer Bereich der Probe beleuchtet als die bestimmten $2,3\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Daraus resultiert ein besseres optisches Auflösungsvermögen. Aus dem Sammelbereich der APD lässt sich der Abbildungsmaßstab der Optik bestimmen, da die aktive Fläche quasi in die Probenebene abgebildet wird. Durch eine aktive Fläche von etwa $150\ \mu\text{m}$ Durchmesser und einem Bild von $2,3\ \mu\text{m}$ Durchmesser ergibt sich eine Vergrößerung der Probenoberfläche von ungefähr 65-fach. Da die Optik allerdings keine Abbildung im Sinne eines Gesichtsfeldes macht, sondern nur einen Punkt abbildet, ist dieser Wert von eher untergeordneter Bedeutung.

Um die Drift der Nahfeldsonde beim Abkühlen innerhalb des Moduls zu bestimmen, wurden an Luft die Abbildungseigenschaften des Spiegels bei einer Punktlichtquelle in der Objektebene genauer untersucht. Zu diesem Zweck wurde die als Probe eingebaute Nahfeldsonde unter dem Spiegel, mit Hilfe des geregelten Rastertisches, definiert in der fokalen Region positioniert. Die dadurch zu Stande kommenden Spotbilder wurden am CCD-Kamera-Ausgang aufgenommen.

Die verwendete Nahfeldspitze ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Es wurde eine kommerziell erhältliche Nahfeldsonde² an der Ruhr Universität in Bochum in der Arbeitsgruppe von Prof. Wiek mit einem Ionenstrahl (focused ion beam - FIB) nachbearbeitet. Durch das Aufschneiden der Apertur der Sonde wurde die Transmission stark erhöht. Die Spitze hatte nach der Bearbeitung einen Aperturdurchmesser von etwa $200\ \text{nm}$ und lässt sich als ideale Punktlichtquelle verstehen (hohe Transmission und kleinere Ausdehnung als $\lambda/2$). Durch den geregelten Betrieb des Rastertisches lässt sich die Spitze reproduzierbar und linear verfahren. In Abbildung 4.5 sind die Spotprofile bei unterschiedlicher Position der Sonde abgebildet.

Die Spitze wurde dabei in einem Raumbereich um den Fokus von $\pm 20\ \mu\text{m}$ senkrecht zur optischen Achse und $+10\ \mu\text{m}$ in den Spiegel hinein und $-17,5\ \mu\text{m}$ aus dem Spiegel heraus po-

²Nanonics, Israel, Sonde hat eine spezifizierte Apertur von $50\ \text{nm}$.

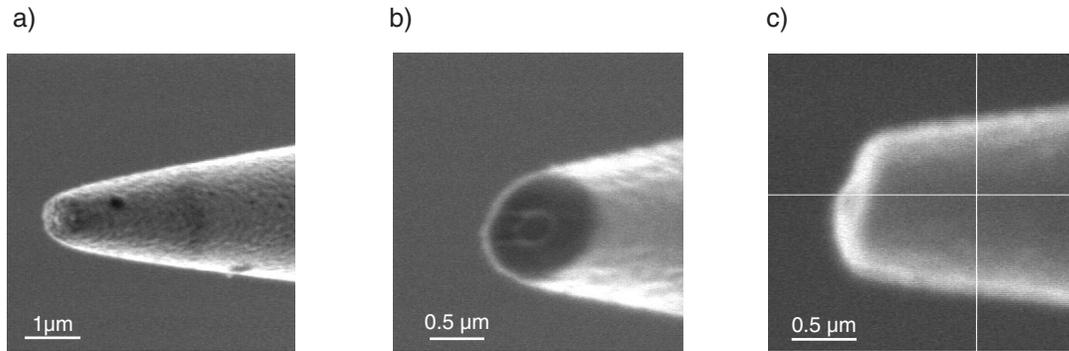


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen der Nahfeldsonde a) vor dem Schneiden mit der FIB (mit 60° Neigung aufgenommen), b) nach dem Schneiden und c) nach dem Schneiden senkrecht von oben.

sitioniert. In der Abbildung wird nur die Auslenkung in der positiven Auslenkungsrichtung der lateralen Achsen dargestellt. Die negative Auslenkung der lateralen Achsen ergab symmetrische Spotbilder, die um 180° verdreht sind. Der „schwarze Fleck“ in der Mitte der Bilder entsteht durch das verwendete Lochprisma, das Bestandteil der Detektionsoptik ist. Nur dieser Bereich des Prismas kann durch Totalreflexion auf die Detektoren abgebildet werden. Man erkennt, dass der Parabolspiegel im Gegensatz zu einer optischen Linse kein Gesichtsfeld hat, sondern nur einen Punkt, den Brennpunkt, ideal abbildet. Wird die Nahfeldsonde aus dem Brennpunkt herausgefahren, so treten sofort Abbildungsfehler auf, die sich in Form von insbesondere Koma bemerkbar machen. Weiterhin fällt auf, dass Verschiebungen im oben erwähnten Bereich schon zu Spotgrößen führen, die nicht mehr vollständig auf die Detektoren abgebildet werden können. Diese Messung zeigt, dass eine genaue Positionierung der Sondenspitze im Brennpunkt des Parabolspiegels unabdingbar ist.

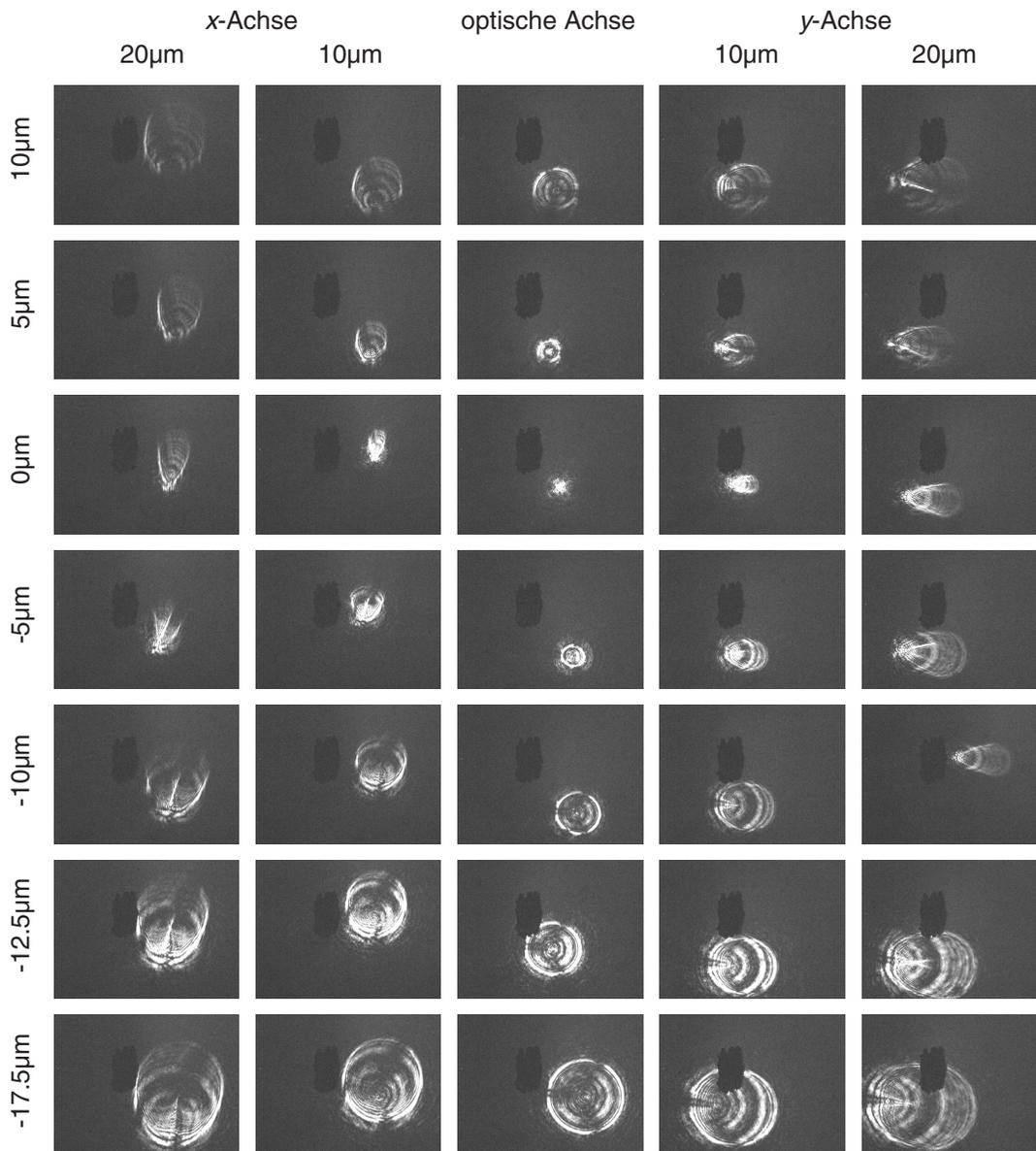


Abbildung 4.5: Spotprofile bei Abbildung einer Nahfeldsonde am CCD-Kamera-Ausgang der externen Optik. Der schwarze Fleck in der Mitte der Bilder stellt den Bereich des Lochprismas dar, in dem Totalreflexion stattfindet und der auf die Detektoren abgebildet werden kann. + bedeutet eine Bewegung in den Spiegel hinein (oberhalb des Brennpunkts) und – eine Bewegung aus dem Spiegel heraus (unterhalb des Brennpunkts).

4.2 Drift während des Abkühlens

Die Positionsempfindlichkeit der Nahfeldsonde im Spiegel spielt bei der Konstruktion des Sondenmoduls ohne in situ-Positionierung eine entscheidende Rolle. Da auf die in situ-Spitzenjustage verzichtet wird, wurde versucht durch geeigneten Aufbau des Sondenmoduls (Materialien und rotationssymmetrischer Aufbau) die Drift zwischen Nahfeldsonde und Spiegel so gering wie möglich zu halten. Bei dem so entstandenen Aufbau soll eine einfache Abschätzung der Differenzbewegung zwischen Spiegel und Spitze durchgeführt werden. Dabei soll sich die Form des Spiegels als solche nicht ändern, d.h. der Spiegel soll auch noch nach der Temperaturveränderung parabelförmig sein, was für ein isotropes Temperaturverhalten erfüllt ist. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der im Sondenmodul verwendeten Materialien, sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Material	$\alpha [10^{-6} 1/K]$	$\Delta L_{8K}/L_{293}$
Ti	8,6	$15,1 \cdot 10^{-4}$
ZrO ₂	8,8	$13 \cdot 10^{-4}$
Piezokeramik	7,0	$15 \cdot 10^{-4}$
α - Al ₂ O ₃	5	$6,35 \cdot 10^{-4}$
Glas	0,3 -0,5	$(-0,1) - (-0,7) \cdot 10^{-4}$
Si	2,57	$2,16 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4.1: Thermische Ausdehnungskoeffizienten und relative Längenänderung $\Delta L_{8K}/L_{293}$ von den im Sondenmodul verwendeten Materialien. Die Werte für Ti, Glas und Si sind aus [118], die Werte der Piezokeramik sind aus [149] entnommen und der Wert für Al₂O₃ ist aus [119]. Der Ausdehnungskoeffizient von ZrO₂ ist aus [150] entnommen.

Da sich die Eigenschaften der einzelnen Materialien in unterschiedlichen Quellen deutlich unterscheiden und die genaue Bearbeitung der einzelnen Materialien nicht nachvollzogen werden kann, soll die folgende Abschätzung nur als grobe Richtlinie der zu erwartenden Driftbewegung dienen.

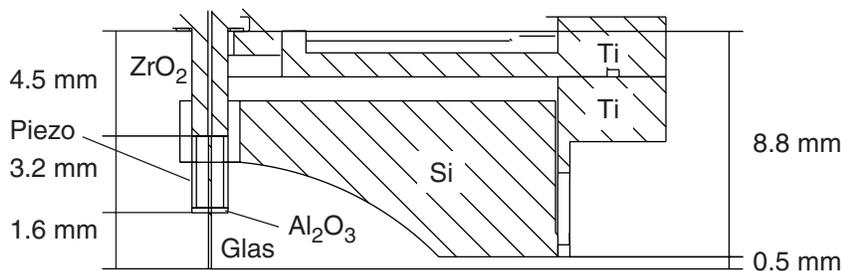


Abbildung 4.6: Abmessungen des Sondenmoduls zur Abschätzung der Drift entlang der optischen Achse während des Abkühlens, infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

In Abbildung 4.6 ist das Sondenmodul mit den Abmessungen und den verwendeten Materialien dargestellt. Da oberhalb des Anschlages für die Ferrule des Scherkraftmoduls nur noch Titan zum Einsatz kommt, ist dieser Punkt das Ende der mechanischen Schleife zwischen Spiegelhalterung und Scherkraftmodul. Beide Seiten haben eine Länge von 9,3 mm und die Drift der Spitze errechnet sich aus der thermischen Differenzbewegung der beiden Seiten.

Spiegelhalterung: Die Halterung besteht aus Titan mit einer relativen thermischen Längenänderung von $\Delta L_8/L_{293} = 15,1 \cdot 10^{-4}$. Auf einer Länge von 8,8 mm lässt sich daraus die Längenänderung zu $13,3 \mu\text{m}$ berechnen. Dazu kommt die Formveränderung des Spiegels, wodurch der Brennpunkt durch die Schrumpfung des Paraboloids nach oben wandert. Bei Annahme einer linearen Expansion und der Fixierung des Spiegels am unteren Rand, ergibt sich mit dem Wert $\alpha_{Si} = 2,57 \cdot 10^{-6}$ aus der Tabelle 4.1 beim Abkühlen auf 8 K eine relative Längenänderung von $2,16 \cdot 10^{-4}$. Der Brennpunkt des Spiegels liegt etwa 0,5 mm unterhalb des Spiegelrandes, was zu einer Verschiebung von $0,1 \mu\text{m}$ führt. Die komplette thermische Bewegung ist auf dieser Seite also $13,4 \mu\text{m}$ entlang der optischen Achse nach oben (siehe Abbildung 4.6).

Spitzenseite: Auf der Spitzenseite ergibt sich eine heterogene Materialzusammensetzung aus Ferrule (ZrO_2), Piezokeramik mit Al_2O_3 Deckel und der Glasfaser. Die thermische Längenänderung der einzelnen Materialien beim Abkühlen auf 8 K beträgt:

$$\begin{aligned}\Delta L_{\text{ZrO}_2} &= 4,5 \text{ mm} \cdot 13 \cdot 10^{-4} = 5,85 \mu\text{m} \\ \Delta L_{\text{Piezo}} &= 3 \text{ mm} \cdot 10 \cdot 15^{-4} = 4,5 \mu\text{m} \\ \Delta L_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 0,2 \text{ mm} \cdot 6,35 \cdot 10^{-4} = 0,13 \mu\text{m} \\ \Delta L_{\text{Tip}} &= 1,6 \text{ mm} \cdot 0,4 \cdot 10^{-4} = 0,064 \mu\text{m} \\ \Delta L_{\text{Gesamt}} &= \Delta L_{\text{ZrO}_2} + \Delta L_{\text{Piezo}} + \Delta L_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \Delta L_{\text{Tip}} = 10,544 \mu\text{m}\end{aligned}$$

Daraus ergibt sich eine abgeschätzte Differenzbewegung zwischen Spitze und Spiegelbrennpunkt von $-2,9 \mu\text{m}$. Die Spitze wandert demnach aus dem Spiegel heraus. Diese Verschiebung kann mit der Optik nachjustiert werden, so dass sich die Sammeleffizienz über den Temperaturbereich nicht signifikant ändern sollte. Wenn die Klebestelle zwischen Sonde und Piezo nicht als Fixpunkt betrachtet wird, sondern der Verbindungspunkt am vordersten Ende der Ferrule liegt, ist die thermische Differenzbewegung nochmals um $3 \mu\text{m}$ größer. D.h. die Sonde würde danach um $-5,9 \mu\text{m}$ aus dem Spiegel herauswandern.

In Abbildung 4.7 ist der Spot einer in das Modul eingebauten Nahfeldsonde während eines Abkühlzyklus gezeigt und mit Spotaufnahmen einer als Probe eingebauten Nahfeldsonde (siehe Abbildung 4.5) verglichen. Die Nahfeldsonde ist bei Raumtemperatur nahezu im Fokus des Spiegels positioniert und lässt einen kleinen Spot erkennen. Beim Abkühlen auf 77 K driftet die Spitze aufgrund der thermischen Ausdehnung zwischen Spiegelhalterung und Scherkraftmodul aus dem Brennpunkt heraus. Die Größe der Drift kann ungefähr mit $10 \mu\text{m}$ in lateraler Richtung und $-12,5 \mu\text{m}$ in Richtung der optischen Achse abgeschätzt werden. Die Driftrichtung der Sonde entlang der optischen Achse lässt sich durch die Richtung der Nachjustage mit der externen Optik zuordnen. Wie auch aus der Abschätzung zu erwarten war, driftet die Sonde aus dem Spiegel heraus, was sich bei weiterem Abkühlen auf 8,5 K noch weiter verstärkt. Die Driftweite kann in Bezug auf die Ausgangslage des Sondenmoduls mit $-15 \mu\text{m}$ aus dem Spiegel heraus abgeschätzt werden. Da sich die Abstrahlcharakteristik der beiden Nahfeldsonden deutlich unterscheidet und die Spotbilder demnach unterschiedlich sind, können diese Werte nur als grobe Abschätzung dienen. Des weiteren fällt die Drift bei unterschiedlichen Scherkraftmodulen anders aus, was auf einen signifikanten Beitrag der Verklebung zwischen Nahfeldsonde und Piezoröhrchen hinweist. Die Nahfeldsonde wird mit Cyanoacrylat an den Al_2O_3 -Deckel angeklebt, wobei Form und Menge des Klebers bei jeder Spitze unterschiedlich ist. Da die Endlage der Spitze nach dem Aufwärmen der Ausgangslage entspricht, kann auf eine rein thermische Bewegung gefolgert werden. Die

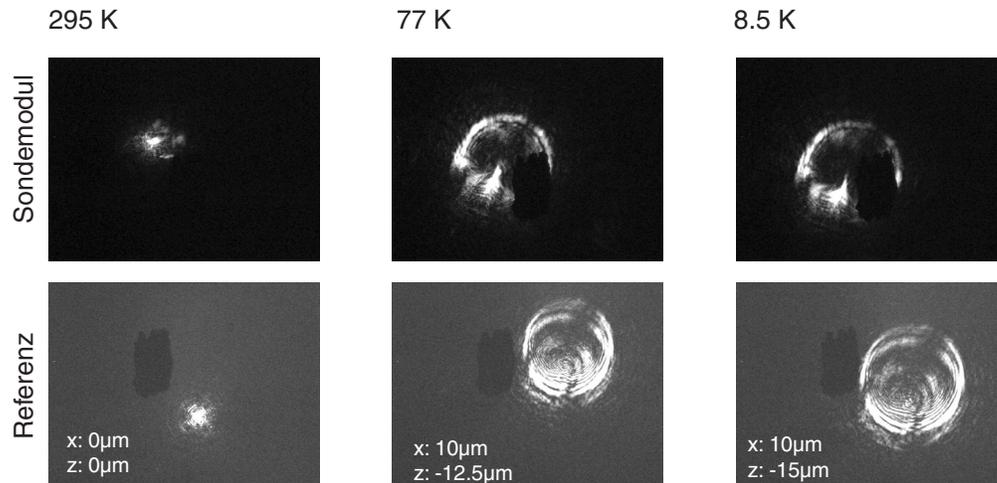


Abbildung 4.7: Drift der Nahfeldsonde beim Abkühlen im Spiegel. Die obere Reihe zeigt die Drift der Sonde bei den Temperaturen: 295 K, 77 K und 8,5 K und die untere Reihe vergleichende Spotdiagramme bei umgekehrt eingebauter Spitze. Die Drift von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen ist im Bereich von 12 - 15 μm . Diese Werte sind abhängig von der verwendeten Sonde.

berechnete Differenzbewegung stimmt mit der gemessenen nicht überein. Ein Grund hierfür könnte in der Fixierung der Glasfaser liegen. Die Faser wird im Scherkraftmodul nur an der polierten Endfläche verklebt und an dem Deckel auf dem Piezoröhrchen. Es könnte also sein, dass die Piezokeramik nicht und die Ferrule nur zum Teil an der thermischen Bewegung der Faser beteiligt sind. Durch das Abkühlen der Faser sollte auch eine Zunahme der Steifigkeit erfolgen und damit eine Erhöhung der Resonanzfrequenz der Faser einhergehen. Beobachtet wurde aber eine Verschiebung der Resonanz zu niedrigeren Frequenzen, was dafür spricht, dass sich die Faser aus dem Piezo herauschiebt.

4.3 Aufbau mit Röhren-Piezoversteller

Der mechanische Aufbau des Mikroskopkopfes mit dem eingebauten Röhrenversteller, wurde zunächst mit Hilfe eines Tunnelexperimentes getestet. Dabei wird eine sehr feine metallische (Pt/Ir) Spitze über einer leitenden Probe mit dem Abstand von etwa einem Atomdurchmesser gerastert. Zwischen Spitze und Oberfläche liegt dabei eine konstante Spannung an, so dass sich aufgrund des Tunneleffekts ein Strom einstellt, der sehr genau gemessen werden kann und exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Oberfläche abhängt. Durch eine Regelung auf konstantem Strom während dem Rastern zwischen Spitze und Probe, lässt sich nun ein Topographiebild der Probe aufnehmen. Auf die Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie³ wird in verschiedenen Übersichtsartikeln und Büchern genauer eingegangen [129]-[136].

Als Proben wurden dabei HOPG⁴ und eine mit Gold bedampfte Glimmerprobe verwendet. Beide Proben zeichnen sich, bei geeigneter Präparation, durch atomar glatte und sehr inerte Oberflächen aus. Atomare Auflösung wird nur bei sehr sauberen Oberflächen erreicht, was

³im engl. scanning tunneling microscopy - STM

⁴Hoch orientierter pyrolytischer Graphit

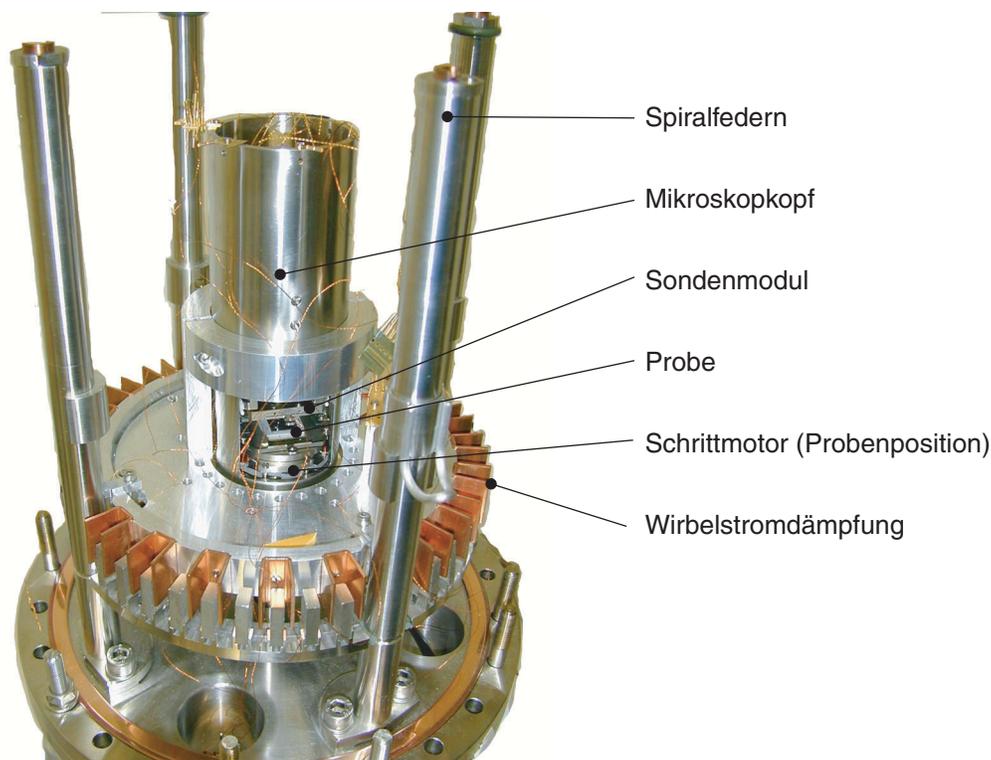


Abbildung 4.8: Experimenteller Aufbau für Tunnelexperimente mit dem Röhrenpiezoversteller. Der Mikroskopkopf wurde dabei an einer Platte fixiert, die über vier Spiralfedern in einer Wirbelstromdämpfung hängt. Zusätzlich wird zur Abschirmung von elektromagnetischen Störfrequenzen (z.B. Netzbrummen) eine geerdete Metallhaube über das Mikroskop gestellt (im Bild nicht sichtbar).

bei reaktiven Substanzen Ultrahochvakuum erfordert. Für die Messungen außerhalb der UHV-Kammer wurde der Mikroskopkopf in eine für ihn optimierte Federaufhängung (siehe Abbildung 4.8) montiert, die durch Wirbelstrombremsen gedämpft gelagert ist. Dadurch lassen sich äußere Einflüsse, wie Gebäudeschwingungen und Trittschall auf ein Minimum reduzieren und eine Charakterisierung des Mikroskopkopfes vornehmen.

In Abbildung 4.9 a), b) sind Messungen auf einer Gold auf Glimmer Oberfläche gezeigt. Auf der Oberfläche sind deutlich atomare Stufen und verschiedenen überlagerte Schichten zu erkennen. Die Stufenhöhe der Goldoberfläche beträgt $2,5 - 3 \text{ \AA}$, was in etwa dem Atomdurchmesser der Goldatome entspricht [151]. Die Spannung zwischen Spitze und Probe betrug hierbei $0,645 \text{ V}$. Geregelt wurde mit einem konstantem Tunnelstrom von 390 nA . Die Spitze wurde mit einer Frequenz von einer Zeile/sek.⁵ gerastert. Die Ausschnitte zeigen Rasterbereiche von 1500 nm (Abbildung 4.9 a)) und 500 nm (Abbildung 4.9 b)).

Der Kontrastmechanismus bei dieser Messmethode ist die Elektronendichte an der Oberfläche der Goldschicht. Die Metalle zeichnen sich nun dadurch aus, dass die Elektronendichte aufgrund ihrer Struktur stark delokalisiert ist. Die gemessene Korrugation bei atomarer Auflö-

⁵Dies entspricht einer Geschwindigkeit von $3 \mu\text{m/s}$ in Abbildung 4.9 a) und eine Geschwindigkeit von $1 \mu\text{m/s}$ in Abbildung 4.9 b).

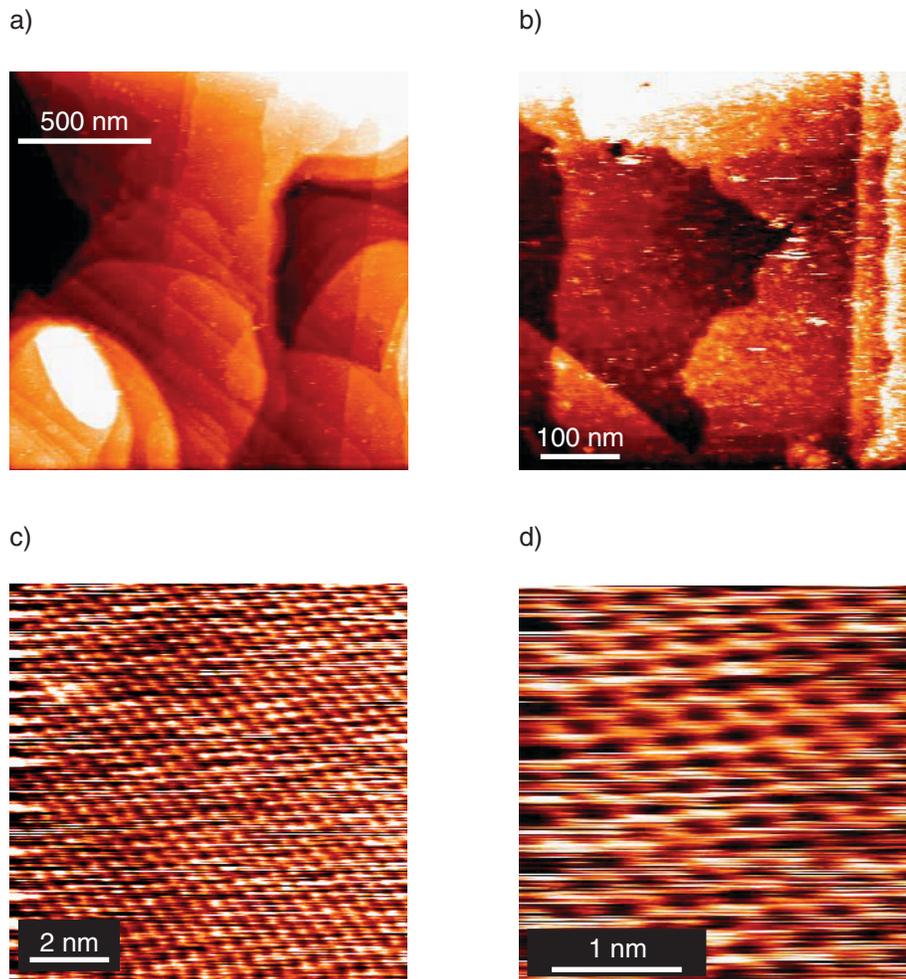


Abbildung 4.9: Rastertunnelmikroskopie auf atomar glatten Oberflächen. In a) und b) sind Messungen von einer mit Gold bedampften Glimmer-Oberfläche dargestellt. c) und d) zeigen atomare Auflösung auf HOPG.

sung auf Metallen beträgt deshalb nur etwa $0,1 \text{ \AA}$ [136]. Aufgrund von Rekonstruktionen⁶ auf der Oberfläche kann diese Korrugation zunehmen. Deshalb lässt sich atomare Auflösung nur dann erreichen, wenn der Spitzenradius sehr klein ist und der mechanische Aufbau sehr stabil und von äußeren Einflüssen entkoppelt ist. Der Aufbau zeigte bei Tunnelstromregelung auf einer Stelle ein Rauschen des z -Signals von $0,15 \text{ \AA}$. Damit ist eine atomare Auflösung auf Metallen nicht erreichbar. Die Abbildungen c) und d) zeigen Rastertunnel-Messungen auf einer präparierten HOPG Oberfläche. HOPG eignet sich besonders gut für Tunnelexperimente, da die inerte Oberfläche relativ stabil und die Präparation nicht aufwendig ist. Graphit wird daher oft zur Kalibrierung von Rastertunnel- und Rasterkraft-Mikroskopen auf atomarer Skala verwendet. Es ist aus mehreren Schichten aufgebaut, in denen die Atome in einer Honigwabenstruktur angeordnet sind. Innerhalb der Schicht sind die Atome kovalent gebunden. Die Schichten hingegen werden

⁶Rekonstruktionen entstehen an der Oberfläche durch geänderte Bindungsverhältnisse, da die nächsten Nachbaratome zum Teil fehlen. Dies bewirkt eine veränderte Kristallstruktur an der Oberfläche.

durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten und liegen derart übereinander, dass die Hälfte der Atome einen direkten Nachbarn in der Schicht darunter hat und die andere Hälfte über dem zentralen Loch der darunter liegenden Schicht liegt. Durch die stärkere Lokalisierung der Elektronendichte stellt atomare Auflösung auf Graphit keine so hohe Anforderung an die Stabilität des Aufbaus, wie das bei Metallen der Fall ist. Atomare Auflösung wurde mit einem STM in verschiedenen Umgebungen erzielt, unter anderem in UHV [152], an Luft [153], unter Wasser [154], in flüssigem Helium (4,2 K) [155] und mit einem AFM an Luft [156] und in Öl [157]. In den beiden Messungen (siehe Abbildung 4.9 c) und d) entsprechen $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ bzw. $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$) lassen sich atomare Strukturen der Graphitoberfläche erkennen. Die Korrugation der einzelnen Atome ist in der Größenordnung von $0,2 \text{ \AA}$. Die Sechseckstruktur der Graphitschichten lässt sich zeigen. Der Aufbau zeigt ein Rauschen des z -Signals von etwa $0,1 \text{ \AA}$.

Als nächstes Experiment wurde in den Mikroskopkopf das für Nahfeldmessungen aufgebaute Sondenmodul mit dem Scherkraftmodul eingesetzt und die Scherkraftdetektion getestet. Zur Abstandsregelung wurde der Phasenpeak der Faserresonanz verwendet. Die Abhängigkeit der Phase vom Abstand zwischen Sonde und Probenoberfläche ist für Raumtemperatur in der Federaufhängung in Abbildung 4.10 gezeigt.

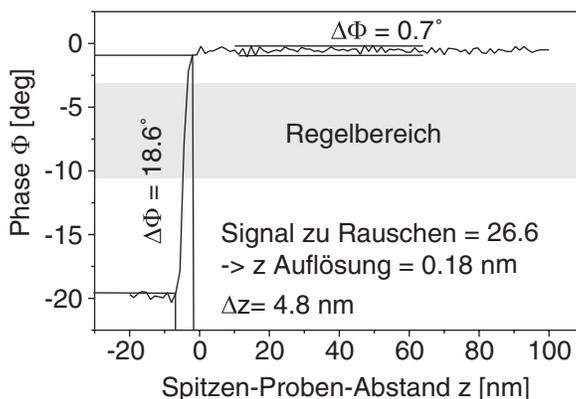


Abbildung 4.10: Annäherungskurve an eine Glasoberfläche bei Raumtemperatur an Luft. Innerhalb von $4,8 \text{ nm}$ wird die Faserschwingung gedämpft, was sich in der dargestellten Phasenverschiebung zeigt. Beim Rastern über eine Oberfläche ist die konstant eingestellte Dämpfung etwa ein Drittel der Flanke des Phasensignals.

Beim Annähern der Sondenspitze an die Probenoberfläche wird die Spitze innerhalb etwa 5 nm gedämpft und die Phasenverschiebung zwischen Anregungs- und Detektionssignal verringert sich. Sobald die Spitze die Oberfläche berührt, ändert sich die Phase nicht mehr. Die Änderung der Phase beim Annähern entspricht der Peakhöhe des Faserpeaks im Resonanzspektrum. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Spitze beim Annähern vollständig gedämpft wird. Zur Regelung der Nahfeldsonde in konstantem Abstand über der Probenoberfläche wird die Faser um etwa ein Drittel ihres Maximalwerts gedämpft gehalten. Die z -Stabilität über der Probenoberfläche lässt sich anhand der Abstand-Phasen-Kurve abschätzen. Das Signal zu Rauschen beträgt im dargestellten Fall $26,6$. Bei einem Abfall auf $4,8 \text{ nm}$ erhält man damit ein z -Rauschen von $0,18 \text{ nm}$.

Erste Scherkraftmessungen wurden mit einer Probe mit Aluminium-Inseln⁷ durchgeführt. Zur Herstellung dieser Probe werden Latexkugeln mit einem Durchmesser von 440 nm monologig

⁷Al-projection-pattern ($0.439 \mu\text{m}$), Seidel GbR UHV-Components, Münster

auf ein Deckglas aufgetragen und anschließend mit Al bedampft. Die Schichtdicke des Aluminiums beträgt etwa 20 nm. Nach dem Bedampfen werden die Kugeln wieder im Ultraschallbad abgespült und es bleibt auf der Glasoberfläche das Projektionsmuster der Kugeln übrig. Die Herstellung dieser von Fischer eingeführten Proben ist in [158] genauer beschrieben. In der Nahfeldmikroskopie werden diese Projektionsproben gerne als Standard verwendet, um die laterale optische- und Scherkraft-Auflösung zu charakterisieren [33], [159]-[161].

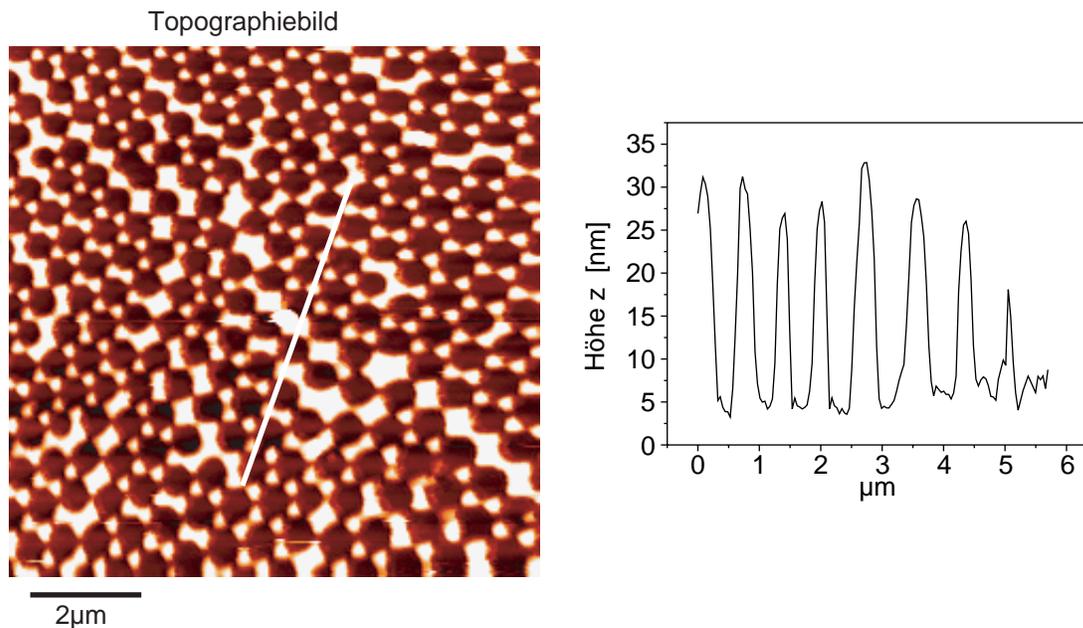


Abbildung 4.11: Scherkraftmessung auf einer Latexkugel Projektionsprobe bei Raumtemperatur und an Luft. Die Latexkugeln hatten einen Durchmesser von 440 nm und die Schichtdicke des Aluminium ist etwa 20 nm - 25 nm, wie der Schnitt durch die Messung zeigt (Stelle in der Messung durch Balken markiert). Die Messung zeigt einen Rauschpegel, der deutlich unter 1 nm ist.

In Abbildung 4.11 ist eine Scherkraftmessung auf einer Projektionsprobe dargestellt. Der Ausschnitt hat eine Größe von $9,5 \times 9,5 \mu\text{m}$ und eine Pixelgröße von 250×250 Pixel. Wie anhand des Schnittes durch die Messung gezeigt werden kann, ist das Rauschen in z -Richtung deutlich unter 1 nm und die Schicht des Aluminium ist etwa 20 nm dick. Die Verfahrensgeschwindigkeit betrug bei der Messung $4,7 \mu\text{m/s}$, was eine Messzeit von 17 min/Bild erfordert. Die Messung zeigt eine schöne Wiedergabe der dreieckigen Aluminiuminseln. Die Regelung arbeitete dabei über mehrere Messungen stabil, ohne Veränderungen des Topographiesignals zu zeigen. Das Mikroskop liefert beim Einsatz in einer Federaufhängung eine sehr gute mechanische Stabilität und eignet sich daher sehr gut für Rastersonden-Experimente.

4.4 Aufbau mit linearisiertem Piezoversteller

Um vor allem bei optischen Experimenten mehr Verstellbereich zu ermöglichen, wurde der geregelte Rastertisch in den Mikroskopkopf implementiert. Der mechanische Aufbau und das Auflösungsvermögen der Parabolspiegeloptik wurden mit diesem Tisch in der Anlage getestet.

4.4.1 Konfokale Messungen an Teststrukturen

Um das optische Auflösungsvermögen der Parabolspiegeloptik im konfokalen Betrieb zu bestimmen, wurden Messungen an unterschiedlichen Teststrukturen durchgeführt. Bei den Teststrukturen handelt es sich um ein Kohlenstoffgitter⁸ und Quadrate aus Gold auf einer Siliziumunterlage⁹. Die Quadrate sind schachbrettartig angeordnet und haben eine Kantenlänge von $1\ \mu\text{m}$. Das kleinste Schachbrett hat eine Größe von $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ und dieses wiederum erzeugt ein Schachbrett mit der Kantenlänge $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$. Durch diese Testobjekte lassen sich die Verzerrung des Rasterbereiches und das optische Auflösungsvermögen an den Kanten abschätzen.

Kohlenstoffgitter auf Kupfernetz

Die Anordnung der Gitter ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein Kohlenstoffgitter mit Kantenlänge $7\ \mu\text{m}$ und einer Stegbreite $1\ \mu\text{m}$. Dieses Gitter liegt auf einem Kupfernetz mit etwa $66\ \mu\text{m}$ Kantenlänge und einer Stegbreite von $18,5\ \mu\text{m}$. Durch die stark dreidimensionale Struktur der Probe ist die Justage des Parabolspiegels erschwert. Die Messungen wurden an Luft und außerhalb des Systems durchgeführt, d.h. der Kopf wurde direkt vor der Optik positioniert.

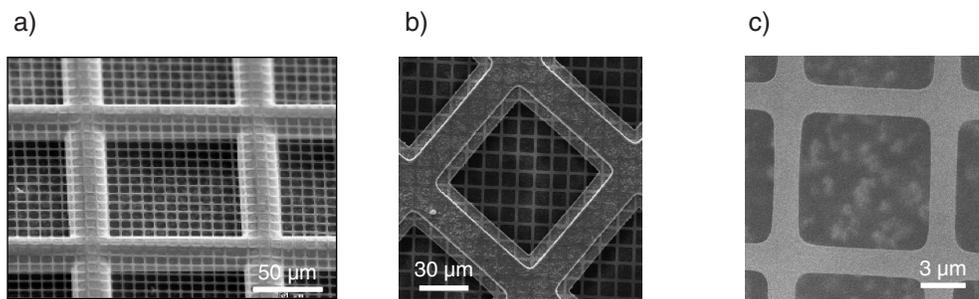


Abbildung 4.12: REM - Aufnahmen eines Kohlenstoffgitters auf Cu-Netz. Mit Stegbreite $1\ \mu\text{m}$ und Kantenlänge etwa $7\ \mu\text{m}$ des Gitters. a) gekippte Aufnahme der Probe (Katalogmessung des Herstellers Plano), b) und c) REM-Aufnahmen in der Aufsicht. Man erkennt, dass die Ausrichtung der beiden Gitter, gegeneinander gedreht ist.

Die Justage des Spiegels ist im Falle des Kohlenstoffgitters nicht einfach, da durch die dreidimensionale Struktur das Suchen der Bezugsebene sehr schwer fällt. Bei der Justage wird der Spiegel langsam an die Oberfläche angenähert, bis das rückreflektierte Licht im CCD-Kamera-Ausgang der externen Optik sichtbar wird. Diese Vorgehensweise funktioniert bei flachen, hoch reflektierenden Oberflächen sehr gut. Wenn der beobachtete Spotdurchmesser minimal ist und das in den Spiegel eingestrahelte Licht parallel, dann ist die Probe exakt im Brennpunkt des Spiegels und das zu erwartende optische Auflösungsvermögen maximal. Bei dem Kohlenstoffgitter ist die Voraussetzung einer möglichst glatten, gut reflektierenden Oberfläche nur zum Teil gegeben. Beim Annähern an die Probe muss darauf geachtet werden, dass nicht in einem Zwischenraum des Gitters angenähert wird, da sonst auf den darunter liegenden Probenhalter fokussiert wird und das Gitter nicht mehr aufgelöst werden kann.

⁸Quantifoil[®]S7/1, S117-1, Plano, W. Plannet GmbH

⁹Chessy-Testobjekt, Plano, W. Plannet GmbH

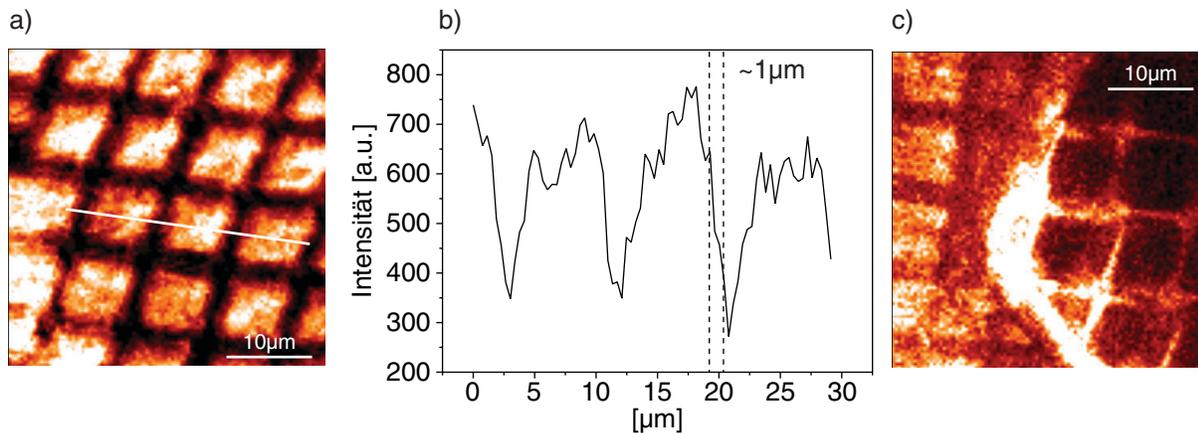


Abbildung 4.13: Konfokale Messung eines Kohlenstoffgitters. Die Größe der Ausschnitte a) und c) ist $37 \times 37 \mu\text{m}$. Zur Abschätzung der optischen Auflösung wurde ein Schnitt durch die Messung a) (durch Balken markiert) gelegt und die Kantensteilheit abgeschätzt b). Die Reflektivität des Kupfernetzes ist etwas höher, als die des darüber liegenden Kohlenstoffgitters c), dadurch kehrt sich der Kontrast auf dem Kupfernetz um.

Messungen des Kohlenstoffgitters im konfokalen Modus des Mikroskops sind in Abbildung 4.13 a) und b) dargestellt. Der Rasterbereich betrug in beiden Messungen $37 \times 37 \mu\text{m}^2$ und 100×100 Punkte mit einer Integrationszeit von 5 ms/Punkt. Je nach Lage des Ausschnittes auf der Probe verändert sich der Kontrast des Gitters zum Hintergrund. Beim Ausschnitt der Messung a) liegt das Kohlenstoffgitter auf dem Kupfernetz. Da Kupfer eine höhere Reflektivität zeigt als das Kohlenstoffgitter, erscheint der Hintergrund hell und das Gitter dunkel. Dieses lässt sich in Messung c) erkennen. Der Ausschnitt wurde so gewählt, dass eine Ecke des Kupfernetzes abgebildet wird. Auf dem Kupfernetz erscheint das Kohlenstoffgitter dunkler und an den anderen Stellen hebt es sich vom Hintergrund hell ab. Während der Messung wurde der Rastertisch in allen drei Achsen geregelt angesteuert. Dadurch kann in einer Ebene ohne Veränderung der z -Position verfahren werden, was im unregelmäßigen Betrieb nicht möglich ist. Eine leichte Verkipfung der Probe lässt sich aber dennoch nicht ganz verhindern, da die Teststruktur Unebenheiten aufweist. An den Kanten des Gitters lässt sich die optische Auflösung der Parabolspiegeloptik abschätzen. Für die Messungen wurde ein frequenzverdoppelter Nd/YVO₄-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. In Abbildung 4.13 b) ist ein Schnitt durch die Messung a) (durch Balken markiert) dargestellt, anhand dem das Auflösungsvermögen der Optik auf etwa $1 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden kann.

Dieses nicht beugungsbegrenzte optische Auflösungsvermögen hat verschiedene Gründe. Der Abbildungsmaßstab der externen Optik ist auf die nahfeldmikroskopische Betriebsweise hin optimiert und beträgt in etwa 65-fach. Dadurch entfällt eine geeignet dimensionierte zweite Blende im Detektionsstrahlengang. Die eigentliche Blende ist dabei die aktive Fläche der APD, die in einem Bereich von $2,3 \mu\text{m}$ in der fokalen Ebene des Parabolspiegels einsammelt. Die Auflösung wird daher nur durch die Form des Spiegels, die einkoppelnde Glasfaser und die Strahlaufweitung bestimmt.

Schachbrettstruktur - Gold auf Silizium

Eine deutlich bessere Teststruktur zur Bestimmung des optischen Auflösungsvermögen ist die von Plano vertriebene Schachbrettprobe. Wie schon erwähnt, handelt es sich hierbei um Goldquadrate mit $1\ \mu\text{m}$ Kantenlänge, die in einem verschachtelten Schachbrettmuster angeordnet sind. Diese Teststruktur wurde für die Bestimmung der Vergrößerung in Rasterelektronenmikroskopen entworfen. Eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Teststruktur ist in [Abbildung 4.14](#) dargestellt.

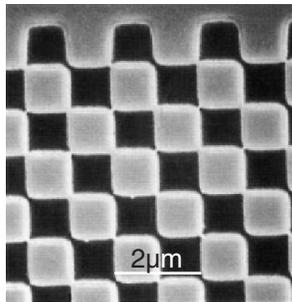


Abbildung 4.14: REM-Aufnahme der Schachbrettprobe: Goldquadrate auf einer Siliziumunterlage mit Kantenlänge $1\ \mu\text{m}$. Die Struktur besteht aus vierfach ineinander verschachtelten Schachbrettmustern mit Abmessungen $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$, $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$ und $1 \times 1\ \text{mm}^2$. Die Aufnahme ist dem Katalog der Firma Plano entnommen.

Durch die sehr glatte Oberflächenstruktur eignet sich diese Probe ausgezeichnet zu konfokalen Messungen. In [Abbildung 4.15](#) sind konfokale Messungen der Probe dargestellt.

Die Messungen der Teststruktur wurden im Kryostaten durchgeführt und statt der oben verwendeten APD kam ein Photomultiplier¹⁰ zum Einsatz. Durch die deutlich größere aktive Fläche ist die Bedingung einer zweiten Blende im Detektionsstrahlengang nicht erfüllt. Der Rastertisch wurde wie bei den vorherigen Messungen im geregelten Betrieb angesteuert, um eine lineare Auslenkung zu erreichen.

Zunächst wurde der optische Aufbau mit Hilfe eines Autokollimators so eingerichtet, dass paralleles Licht in den Kryostaten eingestrahlt werden kann. Danach wurde der Detektionsstrahlengang so justiert, dass parallel einfallendes Licht auf den Detektor fokussiert wird. Die so vorjustierte Optik wurde dann unter dem Kryostaten fixiert, der Messkopf mit der Probe in die Messposition gefahren und der Spiegel soweit an die Probe angenähert, bis der reflektierte Spotdurchmesser minimal war. Die danach entstandene Messung ist in [Abbildung 4.15 c\)](#) dargestellt. Der Rasterbereich der Messung beträgt $39 \times 39\ \mu\text{m}^2$. Die Quadrate lassen sich erahnen, werden aber nicht scharf abgebildet. Außerdem kommt es zu Mehrfachbildern, die auf eine schlechte Fokussierung hinweisen. Durch Verfahren des 3-Linsers wird der Spot auf dem Detektor so groß, dass dieser nur noch einen kleinen Teil detektiert (siehe [Abbildung 4.15 d\)](#)). Die verschachtelte Struktur lässt sich nun sehr gut erkennen, allerdings verliert man sehr viel an eingesammelter Intensität und es treten immer noch Mehrfachbilder auf. Die Abbildungsverhältnisse können als undefiniert angenommen werden. Durch das Verstellen des 3-Linsers führt man de facto eine Blende in den Strahlengang ein, bei der die Auflösung durch die oben genannten Nachteile „verbessert“ wird.

¹⁰H5783-01, Hamamatsu, Japan

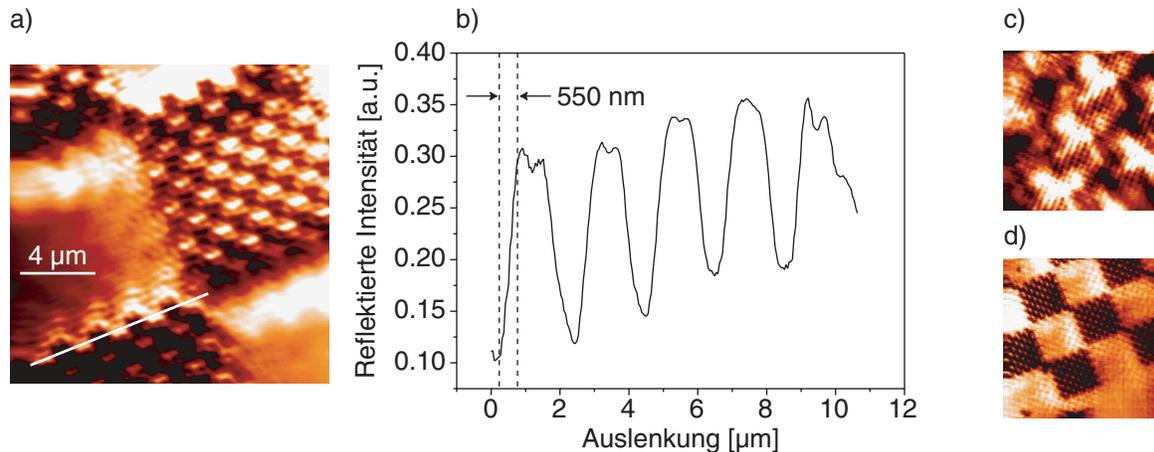


Abbildung 4.15: a) Konfokale Abbildung einer Schachbrettstruktur (Gold auf Silizium), Rasterbereich $17 \times 17 \mu\text{m}^2$. Das Reflexionsbild wurde bei einer Wellenlänge von 633 nm im Kryostaten bei Raumtemperatur aufgenommen. Zur Detektion wurde ein Photomultiplier verwendet. b) Schnitt durch die Messung a) (durch Balken markiert). Anhand der Flanke an einem Goldquadrat kann das optische Auflösungsvermögen auf etwa 550 nm abgeschätzt werden. c) konfokale Abbildung der Schachbrettstruktur ohne den Einfluss der Kryostatenfenster zu berücksichtigen. Der Rasterbereich der Teilabbildungen c) und d) betragen $39 \times 39 \mu\text{m}^2$ d) der 3-Linse wurde soweit verfahren, dass nur noch ein kleiner Teil des Spots auf den Detektor fällt. Dadurch wird nur ein kleiner Bereich der Probe detektiert. Das führt zu einem starkem Intensitätsverlust und Mehrfachbildern.

Offensichtlich haben die Fenster des Kryostaten einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Qualität der optischen Abbildung. Durch den Rand des Parabolspiegels hat man einen zusätzlichen Indikator auf die Qualität des Strahlengangs. Im nächsten Schritt wurde die externe Optik so justiert, dass der reflektierte Anteil am Spiegelrand des eingestrahlt Lichts auf den Detektor fokussiert wird. Da dieser Rand eine plane, spiegelnde Fläche darstellt, muss nun der einfallende Strahl am Spiegel parallel sein. Des Weiteren lassen sich durch die Verkippung der Prismen die Spots des Spiegelrandes und des von der Probe reflektierten Lichts auf dieselbe Stelle justieren. Dadurch gewährleistet man, dass die optischen Achsen des Spiegels und der Detektion aufeinander liegen. Diese Annahme gilt, wenn der Spiegelrand exakt senkrecht zur optischen Achse gefertigt ist. Durch eine zusätzliche Translation der Prismen lässt sich nun gewährleisten, dass die beiden Achsen keinen Parallelversatz aufweisen und maximal viel Licht von der Probe eingesammelt wird. Nach der so durchgeführten Justage wird durch eine Blende der Spiegelrand abgeschattet und dadurch nur noch die Fläche des Paraboloids beleuchtet. Dies hat den Zweck, den Untergrund, der durch das vom Rand reflektierte Licht verursacht wird, zu verhindern. Durch die so optimal justierte Optik lässt sich die Teststruktur korrekt abbilden (siehe Abbildung 4.15 a)).

Das optische Auflösungsvermögen lässt sich nun analog zur vorherigen Teststruktur durch die Steilheit an den Kanten der Struktur ermitteln. Der Schnitt durch die Messung a) ist durch den Balken markiert und in b) dargestellt. Die optische Auflösung lässt sich nun mit etwa 550 nm abschätzen. Das Auflösungsvermögen liegt also leicht unter der eingestrahlt Wellenlänge von 633 nm und entspricht etwa $0,87 \cdot \lambda$.

4.4.2 Scherkraft-Experimente bei verschiedenen Temperaturen

Für die ersten Scherkraftexperimente bei tiefen Temperaturen mit dem entwickelten Sondenmodul wurde zunächst das Sondenmodul mit dem Scherkraftmodul ohne Parabolspiegel in das Mikroskop eingesetzt. Um auch bei tiefen Temperaturen einen möglichst großen Verfahrbereich der Probe zu realisieren, wurde der zusammen mit PI entwickelte Rastertisch eingebaut. Für die Experimente wurde die Schachbrettprobe, die auch bei den konfokalen Messungen zum Einsatz kam eingesetzt. Diese Kalibrierprobe eignet sich vor allem für Messungen mit Rasterbereichen, die im Großsignal¹¹ des Rastertisches (typische Werte sind $\approx 10 \mu\text{m}$) liegen. Zunächst wurde die Probe im geregelten Betrieb des Tisches vermessen.

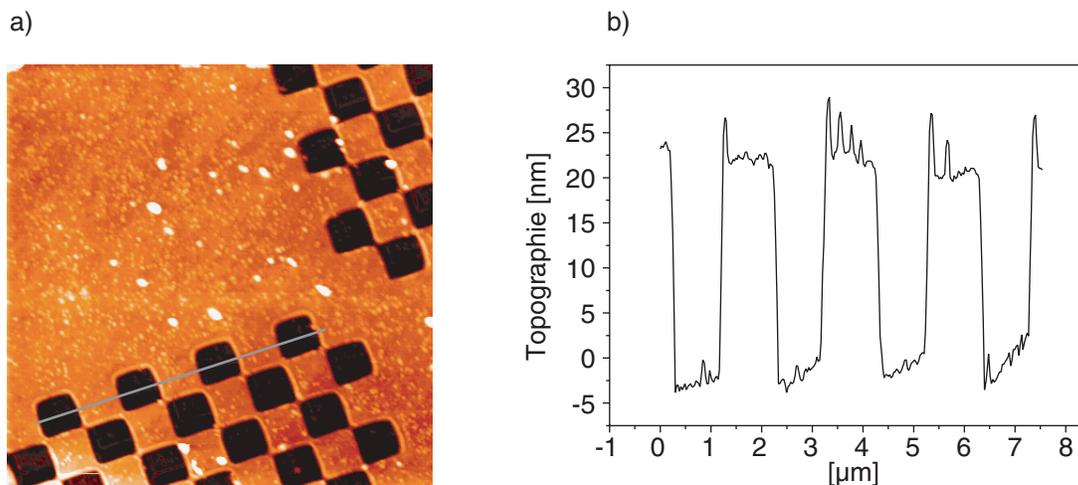


Abbildung 4.16: a) Scherkraftmessung auf einer Gold-auf-Silizium-Probe mit schachbrettartiger Struktur. Die Kantenlänge der Quadrate ist $1 \mu\text{m}$. b) Schnitt durch die Messdaten an der durch den Balken markierten Stelle. Die Messung wurde bei belüfteter Anlage und Raumtemperatur durchgeführt. Der Rastertisch wurde bei einer Geschwindigkeit von $5 \mu\text{m/s}$ geregelt betrieben. Der Ausschnitt hat die Größe $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und eine Pixelauflösung von 400×400 Pixel.

Die Abbildung 4.16 a) zeigt eine Scherkraftmessung auf der Schachbrettprobe mit einer Größe von $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Die Messung dauerte etwa 25 min und hat eine Pixelauflösung von 400×400 Pixel. Das Mikroskop befand sich dabei in der Vakuumkammer im System bei Raumtemperatur und unter Normaldruck. Die Scherkraftmessung gibt die Strukturen der Probe sehr gut wieder. An den Kanten lassen sich leichte Regelüberschwinger feststellen, die aber nicht dramatisch sind und auf die Haltbarkeit der Spitze keinen Einfluss haben. Durch die geregelte Ansteuerung des Rastertisches wird ein sehr gut rechtwinkliger und linearer Bildausschnitt ermöglicht. Ein Schnitt durch die Messung ist in Abbildung 4.16 b) gezeigt. Die Kantensteilheit der Quadrate lässt eine laterale Auflösung von etwa 100 nm abschätzen. Da die Tiefe der Quadrate nicht spezifiziert ist, eignet sich diese Probe nicht zur Angabe der lateralen Auflösung. Das leichte, zunehmende Ansteigen der Topographie in den Vertiefungen von links nach rechts ist auf eine Korrektur der Messdaten zurückzuführen (Subtraktion einer Parabel). Die z -Achse

¹¹Die Trennung zwischen Großsignal und Kleinsignal ist bei Piezoversteller üblich und kann als Unterscheidung zwischen intrinsischen Piezoverhalten (Kleinsignal) und zusätzlichem Domänenbeitrag (Großsignal) verstanden werden. Typische Piezoröhren zeigen ungefähr einen Faktor 1,8 - 2 mehr Auslenkung bei Großsignal-Ansteuerung.

des Tisches wurde unregelmäßig angesteuert und die Topographiedaten entsprechen der angelegten Spannung an den z -Stapeln. Da die Oberfläche der Probe kleine Partikel aufweist, zeigt der Schnitt in Abbildung 4.16 b) vor allem auf der mittleren Erhöhung kleine Peaks.

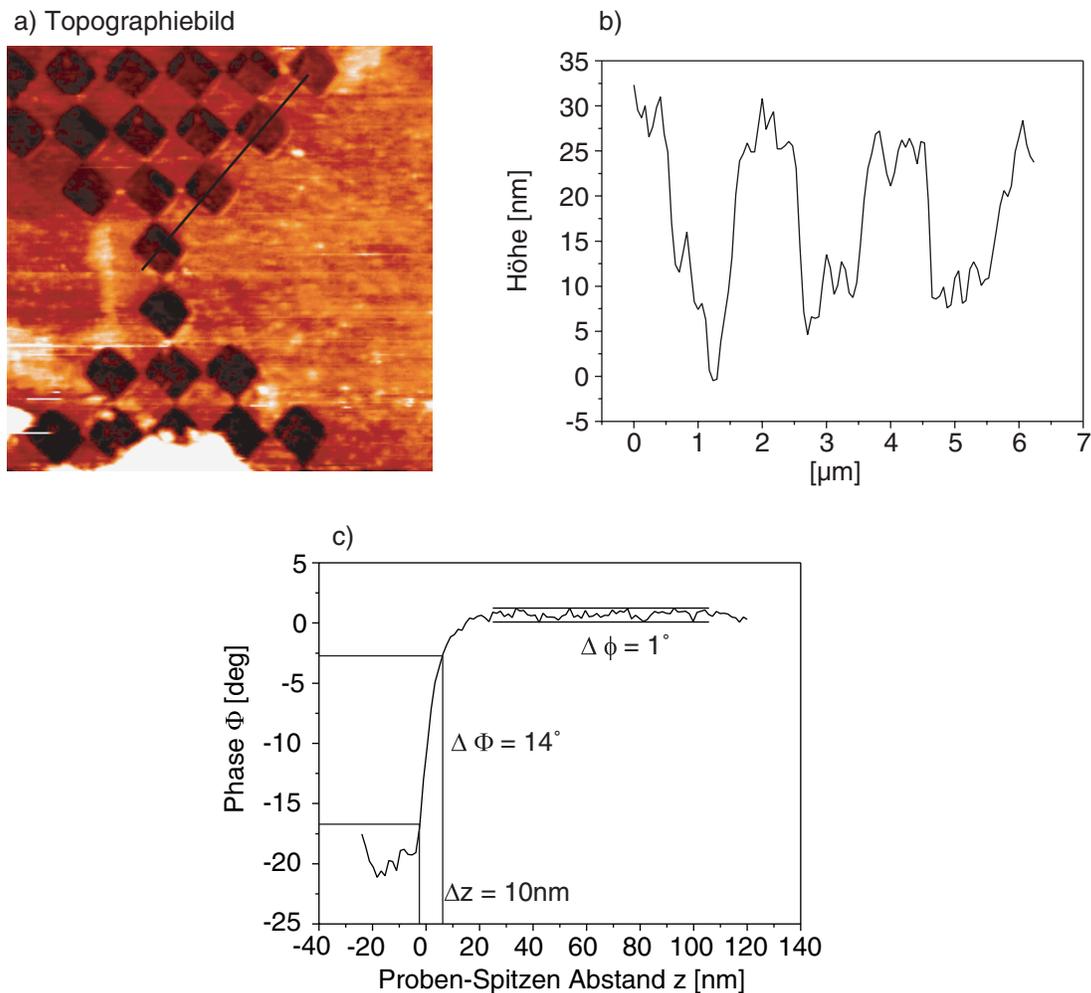


Abbildung 4.17: a) Scherkraftmessung auf einer Gold-auf-Silizium-Sonde mit schachbrettartiger Struktur, bei tiefer Temperatur (15 K). Die Kantenlänge der Quadrate ist $1 \mu\text{m}$. b) Schnitt durch die Messung an der markierten Stelle. c) zugehörige Abstand-Phasen-Kurve. Der Ausschnitt hat die Größe $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ und eine Pixelauflösung von 250×250 Pixel.

In Abbildung 4.17 a) ist eine Scherkraftmessung bei tiefer Temperatur (15 K) dargestellt. Da die Spitze beim Annähern an die Probenoberfläche in die Probe gefahren ist, zeigt das Scherkraftbild eine deutliche Abbildung der Spitzegeometrie. Beim Einkühlen des Mikroskops konnte die Faserresonanz über den Temperaturverlauf nicht vollständig verfolgt werden, was zu einer Annäherung mit einer falschen Resonanz führte. Während der Messung blieb die Form der Spitze konstant und die Scherkraftregelung arbeitete stabil. Allerdings führen die geänderten mechanischen Verhältnisse bei tiefen Temperaturen (erhöhte Schwingungsgüten), im Vergleich zu Messungen bei Raumtemperatur, zu einem erhöhten Rauschpegel.

In Abbildung 4.17 c) ist zusätzlich der Phasenverlauf der Faserresonanz in Abhängigkeit

des Proben-Spitzen-Abstandes gezeigt. Bei großem Abstand von der Probenoberfläche liegt auf dem Signal ein Rauschen von etwa 1° . Beim Annähern an die Oberfläche tritt innerhalb von 10 nm eine Phasenverschiebung (Dämpfung der Faserresonanz) von etwa 14° auf. Die Regelung arbeitet also mit einem Signal zu Rausch-Verhältnis von 14 und ermöglicht dadurch eine Regelung mit etwa 0,7 nm z -Stabilität. Diese etwas schlechtere Auflösung kann auf die veränderten mechanischen Eigenschaften des Mikroskopkopfes und des Systems bei tiefen Temperaturen zurückgeführt werden. Durch die höheren Schwingungsgüten der Mechanik sind Resonanzen schneller anregbar und führen auf einen erhöhten Rauschpegel. Bei der Messung wurden alle drei Achsen im unregulierten Betrieb angesteuert und zeigen erwartungsgemäß keine sichtbare Hysterese oder Kriechen, wie das bei Raumtemperatur zu erwarten gewesen wäre. Ursachen hierfür wurden schon in Kapitel 3.4.4 diskutiert. Die Größe des Ausschnitts ist $10 \times 10 \mu\text{m}$ bei einer Pixelauflösung von 250×250 Pixel. Die Rastergeschwindigkeit war dieselbe wie bei Raumtemperatur $5 \mu\text{m/s}$, was zu einer Messdauer von etwa 17 min führte. Die Faserresonanz lag vor dem Einkühlen oberhalb der Modulresonanz bei etwa 108 kHz und war daher nicht optimal detektierbar. Durch kapazitives Übersprechen des 100 kHz Trägersignals der kapazitiven Sensoren des Rastertisches auf das Scherkraftsignal, konnte der Rastertisch nicht geregelt angesteuert und gleichzeitig gemessen werden. Bei den typischen Faserresonanzen von etwa 80-90 kHz tritt dieses Übersprechen nicht auf und eine geregelte Ansteuerung ist möglich.

Kapitel 5

Oberflächenverstärkte Raman-Streuung

Durch den Nachweis des Raman-Signals einzelner Moleküle in den Pionierarbeiten von Nie und Emory [5] und Kneipp [4] geriet die oberflächenverstärkte Raman-Streuung verstärkt ins Interesse. Die Raman-Streuung erlaubt eine vibrationsaufgelöste Analyse von Molekülen, die nicht, wie bei der Fluoreszenz, auf tiefe Temperaturen beschränkt ist. Über das Temperaturverhalten der Oberflächenverstärkung ist bisher allerdings nur sehr wenig bekannt. In der Literatur existiert eine Arbeit, bei der die oberflächenverstärkte Raman-Streuung bis 920 K nachgewiesen wurde [162]. Von Leung et al. wurde dazu eine theoretische Arbeit veröffentlicht, die die Existenz der Oberflächenverstärkung bei diesen hohen Temperaturen bestätigt. Im Temperaturbereich von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen ist allerdings nichts in der Literatur zu finden. Die Nahfeldmikroskopie ist durch die Möglichkeit einer simultanen Untersuchung der räumlichen Struktur der Probenoberfläche durch die Scherkraftdetektion und dem optischen Verhalten der Probe ideal dazu geeignet einen Einblick in die Natur der oberflächenverstärkten Raman-Streuung zu geben. Durch Verbindung mit tiefen Temperaturen kann daher der Ursprung der Oberflächenverstärkung und das Temperaturverhalten im Bereich von Raumtemperatur bis 8,5 K untersucht werden.

Die Experimente, die in diesem Kapitel beschrieben werden, geben Einblicke in die Natur der oberflächenverstärkten Resonanz-Raman-Streuung. Bei den Experimenten wurde die räumliche Verteilung und das spektrale Verhalten von Molekülen, die an Silber-Nanopartikel adsorbiert sind, im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 8,5 K untersucht. Diese optisch aufwendigen Experimente lassen Rückschlüsse auf das optische und topographische Auflösungsvermögen des Aufbaus zu.

Zunächst wird eine grundlegende Einführung in die Raman-Streuung und insbesondere die oberflächenverstärkte Raman-Streuung gegeben. Anschließend wird das Temperaturverhalten der Oberflächenverstärkung anhand eines einfachen Modells bestimmt. Im Anschluss werden Messungen dargestellt, die sowohl im Nahfeldmodus, als auch in konfokaler Betriebsweise des aufgebauten Mikroskops durchgeführt wurden.

5.1 Grundlagen des Raman-Effekts

Werden Moleküle von monochromatischem Licht mit der Frequenz ν_E durchstrahlt, wird ein kleiner Bruchteil des Lichts in alle Raumrichtungen gestreut. Diese Erscheinung kann man so verstehen, dass die Elektronen durch die einfallende Strahlung in erzwungene Schwingungen versetzt werden und nun ihrerseits strahlen (Dipolstrahlung). Die Verhältnisse der Wechselwirkung von Licht mit Molekülen sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

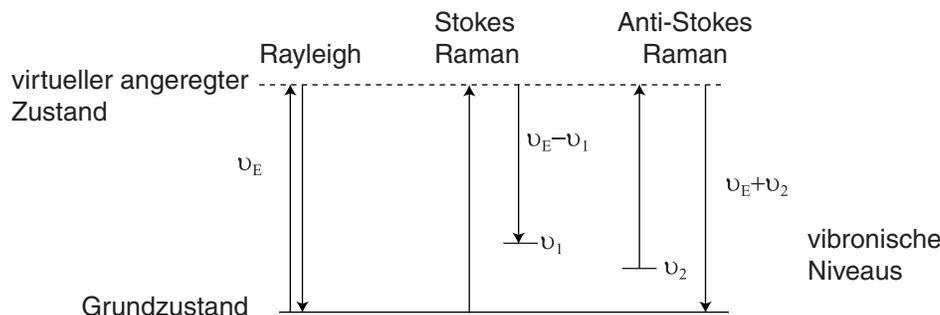


Abbildung 5.1: Wechselwirkungsvarianten zwischen Licht und einem Molekül im Fall der Raman-Streuung [163].

Dabei hat der größte Anteil des abgestrahlten Lichts dieselbe Frequenz wie das einfallende Licht (Rayleigh-Streuung). Es kann aber auch vorkommen, dass ein Teil der aufgenommenen Energie Molekülschwingungen anregt und nur der Rest als Streulicht abgestrahlt wird. Das Streulicht hat dann eine geringere Frequenz als die anregende Strahlung. Falls Molekülschwingungen schon angeregt sind bevor die Energie aufgenommen wird, kann es dazu kommen, dass die abgestrahlte Energie um den Energiebetrag der Molekülschwingung erhöht ist. Die Frequenz des abgestrahlten Lichts ist dabei höher als die des einfallenden Lichts. Dieser so genannte Raman-Effekt wurde bereits im Jahre 1928 zum ersten Mal nahezu gleichzeitig von Raman [164] und Landberg und Mandelstam [165] beschrieben. Die Variante, die zur Anregung einer Molekülschwingung führt, wird als Stokes-Raman-Streuung bezeichnet. Wird eine Molekülschwingung „vernichtet“ spricht man von Anti-Stokes-Raman-Streuung. Da normalerweise kaum Schwingungen thermisch angeregt sind (vor allem bei tiefen Temperaturen), treten die nach höheren Frequenzen verschobenen Linien nur mit geringer Intensität auf und haben kaum praktische Bedeutung.

Bei der Raman-Streuung wechselwirkt das einfallende Licht mit einer deformierbaren (polarisierbaren) Elektronenwolke der Moleküle. Es können nur Molekülschwingungsmoden angeregt werden, die während der Schwingung zu einer veränderten Polarisierbarkeit führen. Wie leicht sich die Elektronen eines Moleküls in erzwungene Schwingungen versetzen lassen, hängt demnach von ihrer Polarisierbarkeit ab. Wenn α die Polarisierbarkeit und E die Feldstärke eines äußeren elektrischen Feldes ist, so wird durch die Polarisierung ein Dipolmoment μ induziert:

$$\mu = \alpha E. \quad (5.1)$$

Wenn E die elektrische Feldkomponente des Erregerlichts mit der Frequenz ν_E ist, dann gilt:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_E t) \quad \text{und damit} \quad \mu = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_E t). \quad (5.2)$$

Im Molekül wird also ein oszillierendes Dipolmoment induziert (= erzwungene Schwingung der Elektronen). Die Elektrodynamik lehrt, dass ein oszillierendes Dipolmoment Licht der gleichen Frequenz abstrahlt, in unserem Fall also die Rayleigh-Streuung [166]. Während ein Molekül mit der Frequenz ν_i schwingt, ändert sich die Normalkoordinate q_i gemäß:

$$q_i = Q_i \cos(2\pi\nu_i t). \quad (5.3)$$

Hierbei ist Q_i die Normalkoordinate im Ruhezustand. Mit der Änderung der Molekülgestalt ändert sich auch die Polarisierbarkeit seiner Elektronenhülle:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial q_i} q_i. \quad (5.4)$$

Hierbei ist α_0 die Polarisierbarkeit in der Gleichgewichtslage. Setzt man nun die beiden Gleichungen 5.3 und 5.4 in die Gleichung 5.2 ein und benutzt die trigonometrische Umformung $2 \cos x \cos y = \cos(x - y) + \cos(x + y)$, so erhält man für das elektrische Dipolmoment:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_E t + \frac{\partial\alpha}{\partial q_i} \frac{Q_i E_0}{2} [\cos 2\pi(\nu_E - \nu_i)t + \cos 2\pi(\nu_E + \nu_i)t]. \quad (5.5)$$

Die drei Terme des Dipolmoments repräsentieren die drei Hauptphänomene, die bei einem einfachen Raman-Experiment beobachtet werden. Der erste Term entspricht der Rayleigh-Streuung (elastische Streuung). Wie aus dem Term zu entnehmen ist, hängt die Rayleigh-Streuung von der Polarisierbarkeit α_0 in der Gleichgewichtslage des Moleküls ab. Der zweite Term $[\cos(2\pi(\nu_E - \nu_i))]$ entspricht der Stokes-Raman-Streuung und der dritte Term $[\cos(2\pi(\nu_E + \nu_i))]$ der Anti-Stokes-Raman-Streuung. Die Raman-Streuung ist von $\partial\alpha/\partial q_i$ abhängig. Die Konsequenz daraus ist, dass Raman-Streuung oder inelastische Streuung nur dann auftritt, wenn sich die Polarisierbarkeit während der Molekülschwingung verändert. Dies ist bei zweiatomigen Molekülen immer der Fall. Deshalb sind auch homonukleare und damit unpolare Moleküle wie N_2 oder H_2 Raman-aktiv.

Bei dieser stark vereinfachten Rechnung wurde eine skalare Polarisierbarkeit angenommen. In der Realität kann die Polarisierbarkeit in verschiedenen Richtungen unterschiedlich sein und ist deshalb eine Matrix:

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}.$$

Bei sehr starker Anregung des Moleküls durch Licht machen sich Abweichungen in der Linearität bemerkbar. Gleichung 5.1 stellt eine Potenzreihe dar, die nach dem ersten Glied abgebrochen wurde. Die vollständige Formel lautet:

$$\mu = \alpha E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \frac{1}{6}\gamma E^3 + \dots \quad (5.6)$$

Hierbei ist β die Hyperpolarisierbarkeit und γ die zweite Hyperpolarisierbarkeit des Moleküls. Bricht man die Potenzreihe nach dem zweiten Term ab, kann man in analoger Weise, wie für den linearen Zusammenhang zwischen Dipolmoment und E -Feld, die Beiträge der nicht linearen Raman-Streuung bestimmen. Nach dem Einsetzen der Gleichungen erhält man weitere vier Beiträge:

1. Ein rein statisches elektrisches Feld $1/4\beta_0 E_0^2$.
2. Ein oszillierendes Moment der Frequenz $2\nu_E$, das Anlass zur Streustrahlung der Frequenz $2\nu_E$ gibt: Der Hyper-Rayleigh-Streuung.
3. Ein oszillierendes Moment der Frequenz ν_i , das Anlass zu infraroter Streustrahlung gibt.
4. Zwei weitere oszillierende Momente der Frequenz $2\nu_E - \nu_i$ und $2\nu_E + \nu_i$, die Anlass zur Hyper-Raman-Streuung geben.

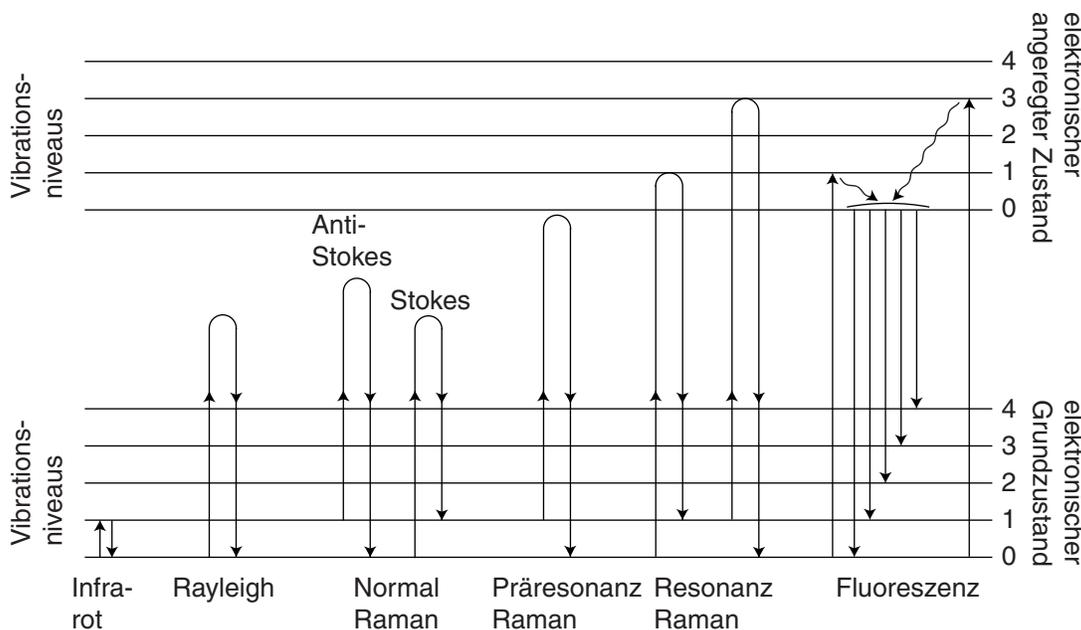


Abbildung 5.2: Streuungsmechanismen bei unterschiedlicher Anregungsfrequenz.

Unabhängig von den nicht linearen Effekten, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, ist noch ein weiterer Effekt bekannt. Bei der Herleitung der obigen Formeln wurde davon ausgegangen, dass die Substanz das einfallende Licht nicht resonant absorbieren kann. Wenn die Probensubstanz das einfallende Licht jedoch absorbiert, kann wesentlich mehr Energie durch Elektronenanregung aufgenommen werden. Bei der Rückkehr in den Grundzustand wird diese Energie wieder emittiert, wobei die Rückkehr zunächst auf einen angeregten Schwingungszustand des elektronischen Zustands erfolgen kann. Die Energie ist dann $h(\nu_E - \nu_i)$, wenn ν_E die Frequenz des Erregerlichtes und ν_i die der reinen Schwingungsanregung ist. Der markanteste Unterschied zur normalen Raman-Streuung ist die um bis zu mehrere Größenordnungen verstärkte Intensität der Resonanz-Raman-Linien. Die Intensitätssteigerung ist allerdings für verschiedene Raman-Linien unterschiedlich. Dadurch lassen sich aber gezielt bestimmte schwingungsfähige Teile des Moleküls untersuchen, indem man das Raman-Spektrum mit Primärlicht anregt, dessen Frequenz in der Nähe eines reellen Anregungs-Niveaus dieser Molekülteile liegt. Eine ausführliche, theoretische Behandlung des Resonanz-Raman-Effektes ist in [167] zu finden. Auf die angewandte, quantenmechanische Betrachtung, basierend auf der zeitabhängigen Störungstheorie, soll hier nicht näher eingegangen werden. Falls das Anregungslicht knapp unterhalb der Anregungsenergie eines elektronischen Zustandes liegt, spricht man von Präresonanz

Raman-Effekt. Die Zusammenfassung der unterschiedlichen Anregungstypen sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

5.2 Theorie des oberflächenverstärkten Raman-Effekts

1974 wurde von Fleischmann et al. [3] eine außerordentliche Verstärkung von Raman-Banden des Pyridins, in Gegenwart von Chlorid, an einer elektrochemisch aufgerauten Silberelektrode beschrieben. Durch die raue Oberfläche wurde zunächst angenommen, dass mehr Raman-aktive Moleküle zum Signal beitragen als das bei glatten Substraten der Fall ist. Drei Jahre später wurde von zwei weiteren Gruppen beobachtet, dass die Verstärkung der Raman-Streuung nicht nur auf eine Erhöhung der Substratoberfläche zurückgeführt werden kann [168], [169]. Es wurde bei einer Oberflächenzunahme von etwa 10 - 20% von einer Verstärkung um fünf Größenordnungen berichtet [169]. Diese so genannte oberflächenverstärkte Raman-Streuung (engl.: Surface-enhanced Raman scattering - SERS¹) bietet die Möglichkeit, geringe Stoffmengen zu analysieren und eröffnet damit ein weites wissenschaftliches Feld. Über die Auflösung von SERS-Spektren einzelner Moleküle wurde in den Pionierarbeiten von Nie und Emory [5] und Kneipp [4] berichtet. Zur Beobachtung der Oberflächenverstärkung ist eine Verbindung der Moleküle mit einer rauen Metalloberfläche notwendig. SERS-Aktivität tritt dann auf, wenn die Metalloberflächen Nanostrukturen im Bereich von 10 bis 300 nm aufweisen. Die Herstellung dieser Strukturen wurde mit Metallkolloiden, Metallinseln, nanostrukturierten Metallfilmen oder den schon erwähnten elektrochemisch aufgerauten Silberelektroden realisiert. Die bisher verwendeten Metalle sind zumeist Silber, Gold und Kupfer, allerdings wurden auch Lithium, Natrium, Kalium, Indium, Platin und Rhodium mit einer Vielzahl unterschiedlicher Moleküle benutzt [170].

Die Theorie des oberflächenverstärkten Raman-Effekts wird in zwei sich addierende Beiträge unterteilt. Da die Intensität der Raman-Streuung abhängig ist von der Stärke des induzierten Dipols μ , der seinerseits von der Molekülpolarisierbarkeit α und dem lokalen elektrischen Feld E bestimmt wird ($\mu = \alpha E$), werden zwei Teileffekte für die enormen Verstärkungen verantwortlich gemacht:

1. Die Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes, induziert durch die Nanostrukturen (Spitzeneffekt), der so genannte *elektromagnetische Anteil*;
2. Die Erhöhung der Molekülpolarisierbarkeit α , der so genannte *chemische Anteil*.

5.2.1 Elektromagnetische Verstärkung

Wenn eine elektromagnetische Welle auf eine Metalloberfläche fällt, wird das Feld in der Nähe der Oberfläche anders aussehen, als in einiger Entfernung von der Oberfläche (unabhängig davon, ob die Oberfläche rau oder glatt ist). Die Raman-Streuung für eine glatte Oberfläche wurde von Greenler und Slager lange vor der Entdeckung der oberflächenverstärkten Raman-Streuung ausgearbeitet [171]. Sie bestimmten anhand der Maxwell Gleichungen das Nahfeld der Oberfläche und die Streuintensitäten in Abhängigkeit von Einfall- und Streuwinkel. Die Raman-Streuung wird für den Fall einer glatten Oberfläche, im Gegensatz zur Streuung ohne Oberfläche, um etwa eine Größenordnung verstärkt. Dabei wird die Verstärkung durch eine kohärente Überlagerung des einfallenden und reflektierten Feldes an der Position des streuenden Moleküls verursacht.

¹Bei resonanter Anregung spricht man von Surface-enhanced resonance Raman scattering - SERRS.

Obwohl im Metall kollektive Schwingungen der Leitungselektronen (bekannt als Plasmonen) existieren, die im Fall von Silber bei etwa 3.5 eV (entspricht einer Wellenlänge von 354 nm) liegen, können diese jedoch nicht angeregt werden, da der Impulsübertrag während der Anregung nicht erhalten bleibt. Eine detailliertere Darstellung der Anregung von Oberflächenplasmonen ist z. B. in [172] zu finden. Wenn nun die Oberfläche angeraut ist, wird die Feldverteilung an der Oberfläche deutlich geändert (Nanostrukturen führen zu einem Spitzeneffekt). Es lassen sich Oberflächenplasmonen anregen und dadurch eine lokale Feldverstärkung erzeugen [173], [174]. Analog dem einfallenden Feld wird das Raman-gestreuete Feld verstärkt, allerdings ist die Verstärkung aufgrund der verschobenen Frequenz und der geänderten räumlichen Lage der Feldentstehung nicht identisch mit der Verstärkung des einfallenden Feldes. Beide Beiträge werden in der elektromagnetischen Verstärkung zusammengefasst und sind von verschiedenen Gruppen für unterschiedlichste Oberflächenannahmen berechnet worden. Einen Überblick über zahlreiche dieser Arbeiten ist z.B. in [175] zu finden.

Zur Illustration soll die Verstärkung durch ein einfaches Modell anhand einer einzelnen Metallkugel, die klein gegen die Anregungswellenlänge sein soll, bestimmt werden. Das Raman-gestreuete Licht entsteht durch Moleküle, die an der Oberfläche der Kugel adsorbiert sind. Die Kugel befindet sich in einem Medium oder Vakuum mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 . Die Dielektrizitätskonstante im Inneren der Metallkugel ist ϵ_i und wird unabhängig von der Größe der Kugel angenommen. Die Stärke des einfallenden Feldes sei E_0 und der Feldvektor zeige entlang der z -Achse. Mit diesen Bedingungen können die Maxwell-Gleichungen durch die Laplace-Gleichung vereinfacht werden und dadurch das Feld außerhalb und in der Kugel bestimmt werden. Das Feld außerhalb der Kugel E_{out} lässt sich schreiben als

$$E_{out} = E_0 Z - \alpha E_0 \left[\frac{Z}{r^3} - \frac{3z}{r^5} (zZ + xX + yY) \right]. \quad (5.7)$$

Der erste Term beschreibt das einfallende Feld und der zweite Term den in der Kugel induzierten Dipol, der durch Verschiebung der Elektronendichte erzeugt wird. α ist die Polarisierbarkeit des Metalls, x, y, z und X, Y, Z sind die Koordinaten bzw. die dazugehörigen Einheitsvektoren. Die Polarisierbarkeit einer Metallkugel mit einer Dielektrizitätskonstante ϵ_i lässt sich ausdrücken durch [175]:

$$\alpha = ga^3 \quad \text{mit} \quad g = \frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{\epsilon_i + 2\epsilon_0}. \quad (5.8)$$

Hierbei ist a der Radius der Metallkugel. Aus der komplexen Funktion g lässt sich erkennen, dass die Verstärkung des induzierten Dipolfeldes dann am größten ist, wenn für den Realteil von ϵ gilt: $\Re(\epsilon_i) = -2\epsilon_0$ und der Imaginärteil von ϵ $\Im(\epsilon)$ möglichst klein ist. Es lässt sich daraus auch erkennen, dass die Verstärkung vom umgebenden Medium abhängt. Die Intensität der Raman-Streuung hängt von dem Betragsquadrat der Feldstärke E_{out} ab. Durch Gleichung 5.7 lässt sich die Intensität wie folgt ausdrücken:

$$|E_{out}|^2 = E_0^2 [1 - |g|^2 + 3 \cos^2[\Theta(2\Re(g) + |g|^2)]]. \quad (5.9)$$

Hierbei ist Θ der Winkel zwischen der Richtung des einfallenden Feldes und dem Vektor R , der die Position auf der Kugeloberfläche angibt. Für ein sehr großes $|g|$ vereinfacht sich die Formel zu $|E_{out}|^2 = E_0^2 |g|^2 (1 + 3 \cos^2 \Theta)$. Daraus ergeben sich die größten Feldstärken für Winkel Θ von 0° bzw. 180° und das Verhältnis zwischen kleinster und größter Feldstärke in Abhängigkeit des Winkels Θ ist 4. Die Verstärkung des Raman-erzeugten Feldes ist deutlich komplizierter und

wurde von Kerker et al. für Ellipsoide genauer untersucht [176]. Für die Intensität des Raman-gestreuten Feldes erhält man einen ähnlichen Ausdruck wie Gleichung 5.9. Für die gesamte Verstärkung erhält man

$$R = \frac{|E_{out}|^2 |E'_{out}|^2}{E_0^4} = 16|g|^2 |g'|^2. \quad (5.10)$$

Hierbei sind $|g'|$ und E'_{out} die entsprechenden Größen des Raman-gestreuten Feldes. Die durch elektromagnetische Felder bestimmte, maximale Verstärkung variiert in der Literatur abhängig von der modellierten Oberfläche zwischen 10^6 und 10^9 [177], [175].

5.2.2 Chemische Verstärkung

Dieser Anteil der Verstärkung beruht auf einem Ladungstransfer und damit verbundener Änderung der Polarisierbarkeit zwischen den Molekülen und dem Metall bei der Anregung mit Licht. Analog der elektromagnetischen Verstärkung ist auch die chemische Verstärkung ein sehr kurzreichweitiger Effekt und beschränkt sich auf die erste adsorbierte Moleküllage. Der Verstärkungsfaktor beträgt für diesen Anteil etwa 100 und ist sehr stark von der adsorbierten Spezies und deren chemischen Eigenschaften abhängig. So wurde z.B. beobachtet, dass Kohlenmonoxid (CO) auf kalt abgeschiedenem Silber unter gleichen Bedingungen etwa 100-mal intensivere Banden ergab als Stickstoff (N_2), obwohl beide Moleküle ohne Adsorption einen vergleichbaren Streuquerschnitt aufweisen. Zusätzlich ergab sich für das CO eine Bandenverschiebung um 28 cm^{-1} , während das Spektrum von N_2 durch die Adsorption kaum verändert wurde [178]. Einen Überblick über diesen Verstärkungsmechanismus findet man z.B. in [170].

5.3 Oberflächenverstärkter Raman-Effekt bei verschiedenen Temperaturen

Der Temperatureinfluss auf die Oberflächenverstärkung durch das lokalisierte Feld soll mit Hilfe eines temperaturabhängigen Drude-Modells qualitativ untersucht werden. Das Modell wurde zur Beschreibung der Reflektivität von Metallen bei hohen Temperaturen von Ujihara [179] veröffentlicht. Der Streuquerschnitt der Raman-Streuung kann durch eine semiklassische Näherung beschrieben werden [180]. Dabei wird von einer einfachen Anordnung mit einer Metallkugel und einem, in etwas Abstand davon positioniertem Molekül ausgegangen. Die Metallkugel hat den Radius a und der Molekül-Substrat-Abstand ist d . Der Streuquerschnitt eines Dipol-Kugel-Systems kann nun in Abhängigkeit der induzierten Polarisierbarkeit ($\Delta\alpha$) des Moleküls aufgrund geänderter Kernkoordinaten (Q) angegeben werden:

$$\sigma_{RS} = \frac{8\pi}{3} \frac{\omega^4}{c} (\Delta Q)^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \left| \frac{1}{1 - \alpha G} \left(1 + \frac{2\alpha_1^s}{(a+d)^3} \right) \right|^4. \quad (5.11)$$

Hierbei ist α die Polarisierbarkeit des Moleküls, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, ω die Kreisfrequenz der anregenden Strahlung und α_n^s die n. Pol Polarisierbarkeit der Metallkugel, die gegeben ist durch:

$$\alpha_n^s = \left\{ \frac{n(\epsilon - 1)}{n(\epsilon + 1) + 1} \right\} a^{2n+1} \quad \rightarrow \quad \alpha_1^s = \left\{ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right\} a^3, \quad (5.12)$$

wobei $\epsilon = (\eta + i\kappa)^2$ die dielektrische Funktion der Metallkugel ist. Die Funktion G kann für einen radial orientierten molekularen Dipol geschrieben werden als:

$$G = \sum_n \frac{\alpha_n^s (n+1)^2}{(a+d)^{2n+4}}. \quad (5.13)$$

Die Verwendung dieser Orientierung ergibt eine maximale Verstärkung der Raman-Streuung [180]. Das Molekül soll sich im Vakuum befinden. Die Verstärkung der Raman-Streuung kann nun aus dem Verhältnis des Streuquerschnittes mit und ohne Metallkugel bestimmt werden:

$$R = \left| \frac{1}{1 - \alpha G} \left(1 + \frac{2\alpha_1^s}{(a+d)^3} \right) \right|^4. \quad (5.14)$$

Die Temperaturabhängigkeit der induzierten Polarisierbarkeit des Moleküls soll als vernachlässigbar angenommen werden. Um die Temperaturabhängigkeit der Verstärkung durch das Substrat zu beschreiben, wird ein Modell für die dielektrische Funktion des Metallsubstrats benötigt. Leung et al. [181] gehen von dem von Ujihara [179] vorgeschlagenen Drude-Modell aus und verändern leicht die Vorgehensweise, um die Verstärkung der Raman-Streuung die durch das Substrat induziert wird, bei hohen Temperaturen (bis 900 K) zu untersuchen. Die dielektrische Funktion ϵ wird wie folgt durch das Drude-Modell beschrieben:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = [\eta(T) + i\kappa(T)]^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_c(T))}. \quad (5.15)$$

Hierbei ist ω_p die Plasmafrequenz des Metalls, die durch die Elektronendichte N und die effektive Masse m^* ausgedrückt werden kann:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m^*}}. \quad (5.16)$$

ω_c ist die temperaturabhängige Stoßfrequenz der Metallelektronen. Die Elektronendichte N und die effektive Masse m^* sind temperaturabhängig und dadurch auch die Plasmafrequenz ω_p . Allerdings soll diese kleine Veränderung der Plasmafrequenz ω_p im Folgenden vernachlässigt werden. Durch Umformen der Gleichung 5.15 in Real- und Imaginärteil erhält man:

$$\epsilon_1 = \eta^2 - \kappa^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2(T)}, \quad (5.17)$$

$$\epsilon_2 = 2\eta\kappa = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2(T)} \frac{\omega_c(T)}{\omega}. \quad (5.18)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Stoßfrequenz $\omega_c(T)$ wird aus dem Debye-Modell, analog Ujihara [179] bestimmt:

$$\omega_c(T) = KT^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{z^4}{e^z - 1} dz. \quad (5.19)$$

Hierbei ist Θ_D die Debye-Temperatur des Metalls und K eine Konstante, die durch Referenzwerte bei Raumtemperatur T_0 und Stoßfrequenz $\omega_{c,0}$ bestimmt werden kann. Die Berechnung der Verstärkung kann nun auf zwei verschiedene Methoden durchgeführt werden. Die erste und

schon früher von Ujihara verwendete Methode bestimmt zunächst aus der effektiven Elektronenmasse und der Elektronendichte die Plasmafrequenz des Substrates, wahlweise lassen sich diese Werte auch aus der Literatur entnehmen [182]. Mit Hilfe der tabellierten optischen Eigenschaften der Metalle lässt sich aus Gleichung 5.17 oder 5.18 die Stoßfrequenz der Elektronen ω_c bei Raumtemperatur bestimmen und dadurch die Verstärkung der Raman-Streuung berechnen. Die zweite (vorgeschlagen von Leung et al. [181]) und auch die hier verwendete Vorgehensweise, geht von den tabellierten optischen Eigenschaften des Substrates aus. Aus den Gleichungen 5.17 und 5.18 erhält man für jede Anregungsfrequenz ein Wertepaar für die Plasmafrequenz ω_p und Stoßfrequenz ω_c . Die unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Vorgehensweisen liegen in der starken Vereinfachung der optischen Eigenschaften der Metalle, durch das Drude-Modell begründet.

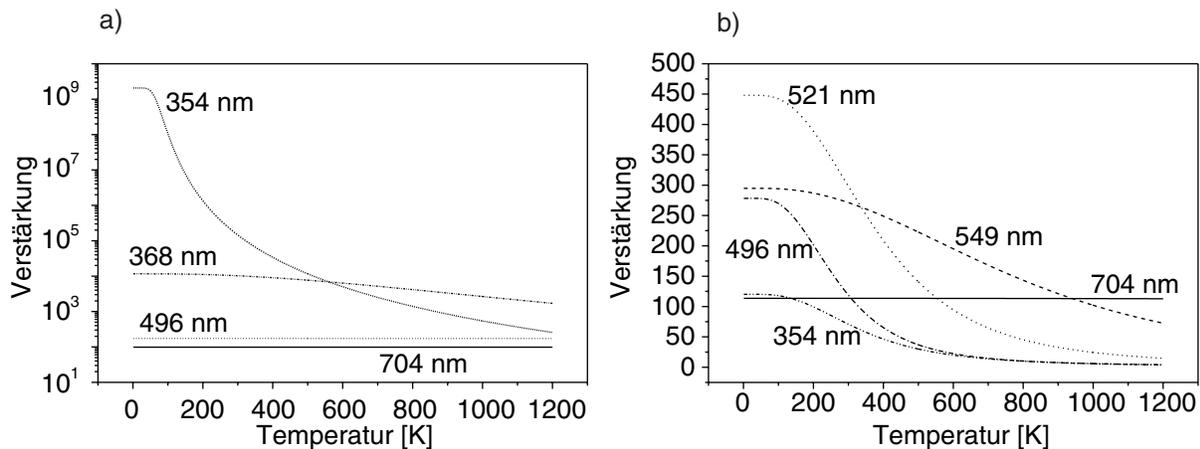


Abbildung 5.3: Oberflächenverstärkung der Raman-Streuung (R) in Abhängigkeit der Temperatur einer a) Silber- und b) Goldkugel mit 50 nm Radius und einem Molekül-Oberflächenabstand von 1 nm. Die Verstärkung ist für verschiedene Anregungswellenlängen λ gezeigt.

Die Ergebnisse der numerischen Berechnung des Verstärkungsfaktors gemäß Gleichung 5.14 ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Verstärkung wurde für Kugeln mit einem Radius von 50 nm und einem Molekül-Oberflächenabstand von 1 nm und unterschiedlichen Anregungswellenlängen bestimmt. In 5.3 a) sind Ergebnisse für Silberkugeln und in 5.3 b) für Goldkugeln gezeigt. Die Temperatur wurde dabei von 1 K bis 1200 K variiert. Bei beiden Metallen ist die Verstärkung deutlich temperaturabhängig und nimmt bei abnehmender Temperatur zu. Die Verstärkung ist zusätzlich signifikant von der Anregungswellenlänge abhängig. Liegt diese nahe der Plasmafrequenz ($\lambda = 354$ nm für Silber), nimmt die Verstärkung von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen bei Silber um bis zu vier Größenordnungen zu. Der Effekt ist bei anderen Wellenlängen weit weniger dramatisch. Bei Gold tritt der größte Effekt auch in der Nähe der Plasmafrequenz auf, dieser ist allerdings aufgrund der optischen Eigenschaften von Gold weitaus weniger dramatisch². Ein interessantes Ergebnis, aus den Rechnungen mit Gold, ist die Zunahme der Verstärkung bei verschiedenen Wellenlängen im Temperaturbereich von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen. Man würde eine maximale Zunahme der Verstärkung, wie im Fall von Silber, bei der Plasmafrequenz erwarten. Die Zunahme der Verstärkung bei der Plasmafrequenz (521 nm) ist

²Man beachte die lineare Skalierung der Verstärkung im Gegensatz zur logarithmischen Skalierung im Fall von Silber in Abbildung 5.3.

in diesem Temperaturbereich allerdings kleiner als bei 496 nm. Der Temperatureffekt erstreckt sich bei der Plasmafrequenz über einen größeren Temperaturbereich. Die Verstärkung nimmt etwa um den Faktor 2 zu. Wie weiter oben beschrieben wurde, sind hohe Verstärkungen dann möglich, wenn der Realteil der Dielektrizitätskonstante um den Faktor -2 größer ist, als die des umgebenden Mediums. Weiterhin soll der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante möglichst gering sein. Diese Bedingung ist für Silber am Besten erfüllt [182].

5.4 Nahfeldmikroskopische Untersuchungen

Durch nahfeldmikroskopische Untersuchungen an Rhodamin 6G (wird im Folgenden mit R6G abgekürzt)³ Molekülen, die an Silber-Kolloiden adsorbiert sind, sollen bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Konzentrationen die Korrelation zwischen Topographie und optischem Signal untersucht werden. Die eindeutige Zuordnung zwischen Topographie und optischem Signal kann nur durchgeführt werden, wenn diese wie bei der Nahfeldmikroskopie, simultan gemessen werden. Ein Teil dieser Ergebnisse dieser Messungen sind in [183] veröffentlicht.

5.4.1 Präparation der Proben

Zur Herstellung der Proben wurde der Farbstoff in Konzentrationen von 10^{-6} M und 10^{-8} M in Methanol gelöst und jeweils $10\ \mu\text{l}$ der Farbstofflösung mit 1 ml Silber-Kolloidlösung vermischt. Diese Kolloidlösung wurde nach der Methode von Lee und Meisel hergestellt [184]. Silber-Nitrat⁴ wird in 250 ml Wasser gelöst und zum Kochen gebracht. Danach werden 5 ml einer Tri-Natriumcitrat Lösung (1%) innerhalb von 10 min unter starkem Umrühren zugesetzt, anschließend wurde noch 30 min zum Sieden erhitzt. Durch das Mischen der beiden Lösungen werden effektive Farbstoffkonzentrationen von 10^{-8} M und 10^{-10} M erreicht. Das Gemisch wird nun für etwa 12 h unter einer laminar-Flow-Box aufbewahrt, um den Molekülen die Gelegenheit zu geben, an den Kolloiden zu adsorbieren. Bei der Herstellung des Gemisches wurden alle Reagenzgläser vor der Nutzung mit einem Gemisch aus Kaliumhydroxid und Wasserstoffperoxid gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Beim Verdünnen der Lösung wurden zur Vermeidung von Verunreinigungen Einwegbehälter und -pipetten benutzt.

Zur Präparation der Proben wurden etwa $50\ \mu\text{l}$ des Gemisches auf ein gereinigtes Mikroskopdeckglas aufgetropft. Die verwendeten Mikroskopdeckgläser wurden etwa 2 Tage in einer Chromschwefelsäure geätzt und anschließend mit Methanol und destilliertem Wasser abgespült. Dieses Vorgehen diente zur Vermeidung von Verunreinigungen und Fremd-Molekülen auf der Probe. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft war, wurden die Proben auf der Halterung fixiert. Da die Standard-Deckgläser ($5\times 5\ \text{mm}^2$) einen zu großen Bereich unter dem Parabolspiegel abschatten und durch Streulicht ein erhöhter Untergrund entsteht, wurden die Ränder der Deckgläser nach der Fixierung auf dem Probenhalter abgebrochen oder kleinere, runde Deckgläser mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet.

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften, der zur Präparation der Proben verwendeten Kolloidlösung, wurde die Absorption bei unterschiedlichen Wellenlängen vermessen (siehe Abbildung 5.4). Das Maximum der Absorption der Kolloide liegt bei 418 nm und kann mit der Anregung von Oberflächenplasmonen erklärt werden. Bei dieser Wellenlänge sollte die oben beschriebene Zunahme der Verstärkung mit abnehmender Temperatur maximal sein. Da im

³Bezugsquelle: Lambda Physics

⁴Bezugsquelle: Merck

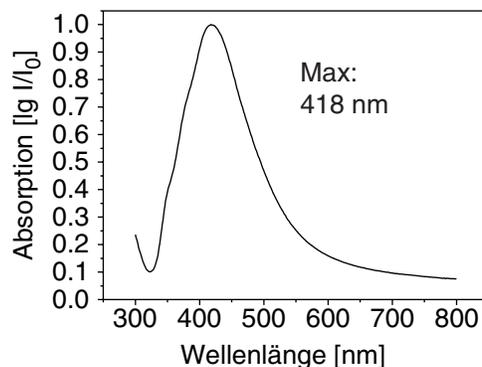


Abbildung 5.4: Normierte Absorptionskurve der zur Präparation der Proben verwendeten Silber-Kolloidlösung.

Rahmen der Arbeit keine Lichtquelle in diesem Wellenlängenbereich zur Verfügung stand, konnte die Zunahme der Verstärkung experimentell nicht bestätigt werden. Die Moleküle wurden bei den Untersuchungen in ihrem Absorptionsmaximum, resonant mit 532 nm angeregt.

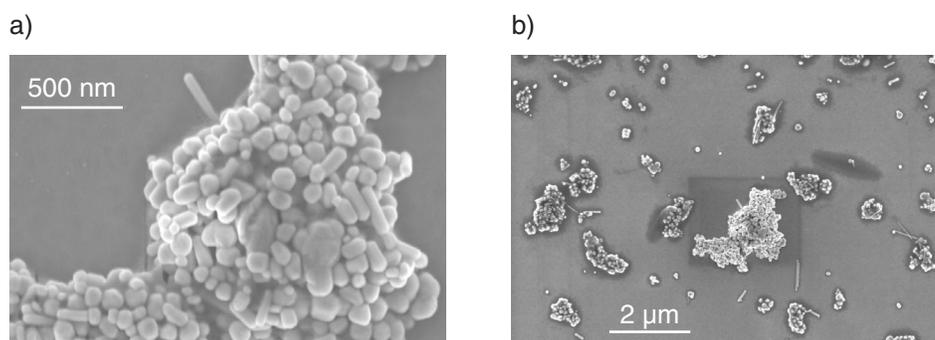


Abbildung 5.5: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Silber-Kolloide, die auf ein Mikroskopdeckglas aufgebracht wurden. Die Kolloide sind nach der Methode von Lee und Meisel hergestellt worden[184]. a) zeigt einen Ausschnitt aus b).

Die so präparierten Proben wurden, um die Verteilung und die Form der Kolloide zu bestimmen, zunächst mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. In Abbildung 5.5 ist eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Silber-Kolloide auf dem Deckglas dargestellt. Die Abbildung 5.5 a) zeigt einen Ausschnitt aus b), der durch das dunkle Feld in b) zu erkennen ist. Die Kolloide bilden, beim Verdampfen des Lösungsmittels, Anhäufungen aus einer Vielzahl von Kolloiden auf der Oberfläche und liegen nur ganz selten einzeln oder in kleinen Clustern von zwei oder drei Kolloiden. Die Form der Kolloide ist undefiniert und kann stäbchenförmig, elliptisch oder kugelförmig sein. Die Größe der Kolloide variiert sehr stark und ist in der Größenordnung von 50 - 300 nm.

Zur weiteren Charakterisierung der Probe und des Mikroskops wurde die Probe in das Mikroskop eingesetzt und bei tiefen Temperaturen nahfeldmikroskopisch untersucht. Diese Messung hatte den Zweck, die Funktionalität des Sondenmoduls bei 8,5 K zu testen. In Abbildung 5.6 ist eine nahfeldmikroskopische Aufnahme von Kolloiden bei 8,5 K dargestellt. Der Ausschnitt der Messung beträgt $10 \times 8,5 \mu\text{m}^2$, bei einer Rastergeschwindigkeit von 4 s/Linie und einer Bildgröße

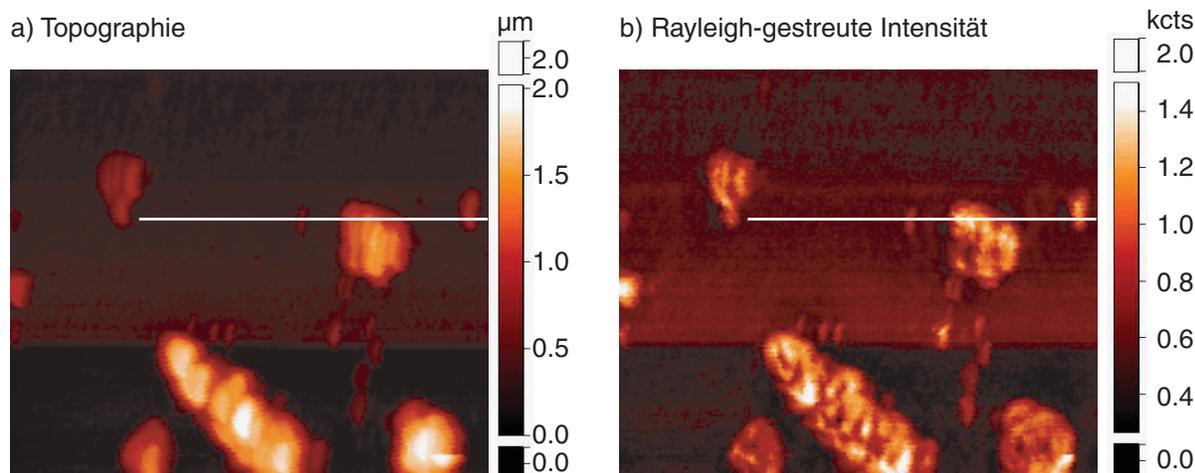


Abbildung 5.6: Nahfeldmessung der Silber-Kolloide bei 8,5 K. a) zeigt die Topographie der Probenoberfläche (Scherkraftsignal) und b) das Rayleigh-gestreuete Licht (Anregungswellenlänge $\lambda = 532$ nm) der Kolloide. Der Ausschnitt beträgt $10 \times 8,5 \mu\text{m}$ bei einer Rastergeschwindigkeit von 4 s/Linie und einer Pixelauflösung von 200×170 Pixel.

von 200×170 Pixel. Die Abbildung 5.6 a) zeigt die Topographie der Oberfläche, wie sie durch das Scherkraftsignal dargestellt wird. Die Nahfeldsonde wurde mit einer Frequenz von 82,06 kHz und einer Spannung von 300 mV angeregt und mit etwa 50 % der möglichen Dämpfung über der Oberfläche geregelt. Das Scherkraft- und das optische Signal zeigen die gleiche Struktur der Probe, wie die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme. Die Kolloide bilden Cluster auf der Oberfläche und liegen nur sehr vereinzelt in kleinen Gruppen von wenigen Kolloiden auf dem Deckglas verteilt. Damit wurde gezeigt, dass die Scherkraftregelung auch noch bei tiefen Temperaturen zuverlässig über lange Zeiträume arbeitet, ohne die Apertur der Spitze zu verletzen. Abbildung 5.6 b) zeigt das simultan zur Topographie gemessene Rayleigh-gestreuete Licht der Kolloide bei Beleuchtung mit 532 nm. Bei einem Bruch der Faser durch zu starken Kontakt mit der Oberfläche hätte die Intensität des optischen Signals sprunghaft ansteigen müssen. Wie anhand der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Nahfeldsonde in Abbildung 5.7 b) zu erkennen ist, liegt die Apertur der Spitze in der Größenordnung von 150 nm. Durch die Nachbearbeitung mit einer FIB-Anlage bedingt, ist die Spitze am vordersten Ende sehr glatt und zeigt eine sehr schön kreisförmige und definierte Apertur.

Zum Vergleich der beiden Signale in Abbildung 5.6 ist ein Schnitt, an der durch den Balken markierten Stelle, in Abbildung 5.7 a) gezeigt. Das Detektorsignal wird durch die gestrichelte Kurve und die dazugehörige Topographie durch die durchgezogene Kurve dargestellt. Die beiden Kurven liegen exakt übereinander, was die wohl definierte Apertur der FIB Spitze erwarten ließ [siehe Abbildung 5.7 b)] und die Forderung einer simultan zum optischen Signal gemessenen Topographie bestätigt. Die Halbwertsbreite des linken Peaks beträgt 150 nm, was dem Aperturdurchmesser entspricht und als optische Auflösung in der Messung interpretiert werden kann. Eine exakte Angabe der optischen Auflösung ist bei dieser Messung allerdings recht schwierig, da das optische Signal unmittelbar mit dem topographischen zusammenhängt. Die optische Auflösung lässt sich nur dann einwandfrei angeben, wenn der Kontrast des optischen Signals nicht durch die Topographie vorgegeben ist, sondern durch die lokalen optischen Eigenschaften der

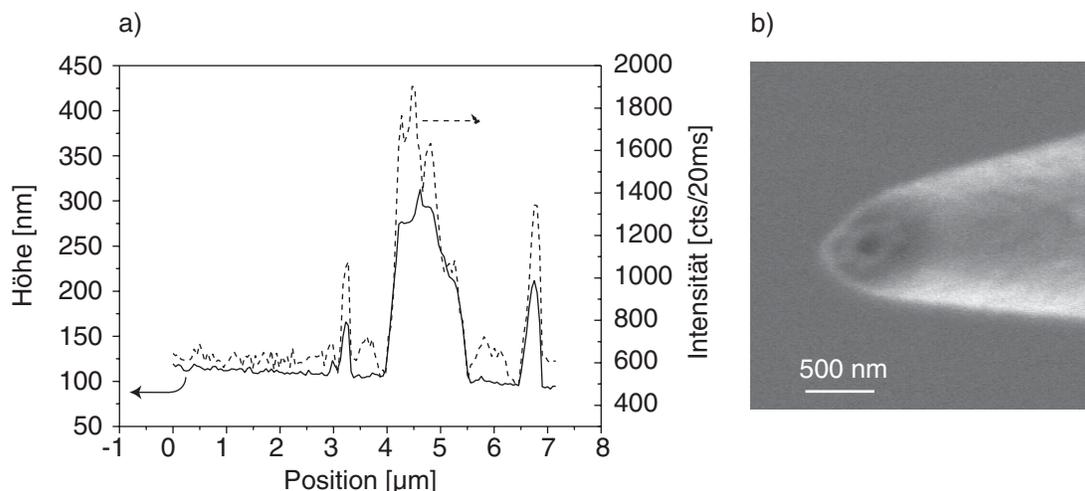


Abbildung 5.7: a) zeigt einen Schnitt durch die in Abbildung 5.6 a) und b) durch den Balken markierte Linie. b) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der verwendeten Nahfeldsonde.

Probe. Der Untergrund im optischen Signal ist etwa 25 Counts/ms, was auf das zurückgestreute Licht am vordersten Ende der Nahfeldsonde zurückgeführt werden kann. Die Spitze war während des Einkühlens stark aus dem Fokus herausgedriftet, so dass nur ein kleiner Teil des gestreuten Lichts bei dieser Messung auf die aktive Fläche der APD abgebildet werden konnte. Durch die damit verbundene sehr schlechte Sammeleffizienz des Parabolspiegels und der nachfolgenden Optik, konnten keine Raman-Signale der Probe aufgelöst werden. Durch die geringe Transmission der Spitze von etwa 10^{-5} - 10^{-6} des eingekoppelten Feldes und durch die begrenzt mögliche Leistung in der Sonde⁵ (etwa 2 - 3 mW) ist eine Steigerung der Anregungsleistung nicht beliebig möglich.

5.4.2 SERRS an R6G bei Raumtemperatur

Um den Einfluss der Probenoberfläche auf die oberflächenverstärkte Resonanz-Raman-Streuung zu untersuchen wurde die Probe nahfeldmikroskopisch untersucht.

Eine nahfeldmikroskopische Messung an Silber-Kolloiden, mit einer effektiven R6G Konzentration von 10^{-8} M bei Raumtemperatur, ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Hierbei zeigt a) die Topographie der Probenoberfläche, b) das dazugehörige optische Signal und c) eine Überlagerung der beiden Kanäle. Die Größe des vermessenen Ausschnitts ist $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und die Messung besteht aus 200×200 Pixel. Die Integrationszeit der APD pro Messpunkt betrug 20 ms. Bei der Messung wurden die lateralen Achsen (x, y) des Piezoverstellers im geregelten Betrieb und die z -Achse im unregulierten Betrieb⁶ angesteuert. Zur Unterdrückung des Rayleigh-gestreuten Anregungslichts und des Untergrundes wurde in den Detektionskanal ein holographisches Notch-Filter mit einer Bandbreite von $\Delta\lambda = 15 \text{ nm}$ und optischer Dichte von $\text{ND} = 6$ gestellt. Das Mikroskop befand sich während der Messung im Kryostaten bei Raumtemperatur und die Probe wurde mit

⁵Höhere Leistungen führen zu einer starken Erwärmung des vordersten Endes der Nahfeldsonde und schließlich zu einem Abdampfen der Metallbeschichtung und damit verbunden, zu einer Zerstörung der Apertur.

⁶Der geregelte Betrieb der z -Achse in Verbindung mit der Scherkraftdetektion führt zu einer Verkopplung zweier Regelkreise, was zu Schwebungen führen kann und eine deutlich kleinere Regelbandbreite bewirkt.

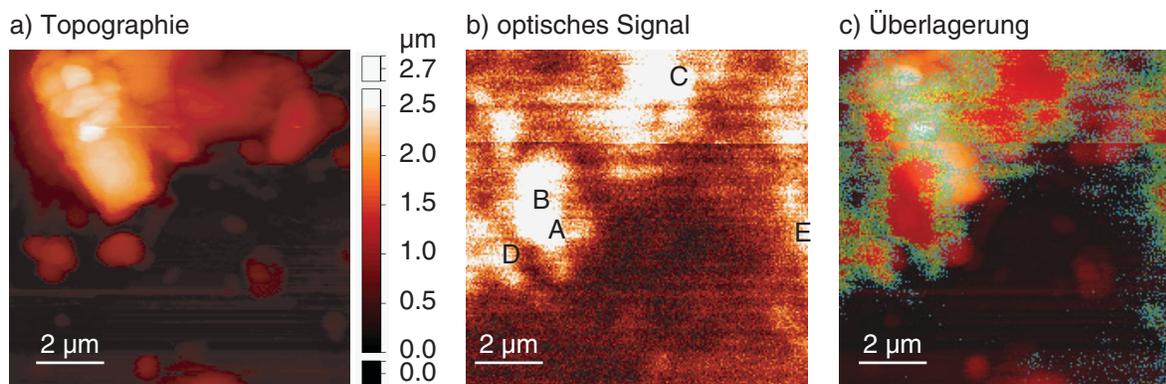


Abbildung 5.8: a) Topographie der Probe b) optisches Signal der an Silber-Kolloiden adsorbierten R6G Moleküle bei Raumtemperatur und c) Überlagerung der Topographie und des optischen Signals. Der Ausschnitt hat die Größe $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

einem frequenzverdoppelten Festkörper Nd:YVO₄ Laser⁷ bei 532 nm angeregt.

Die Scherkraftmessung zeigt eine Anhäufung von vielen Clustern in der oberen linken Ecke des Ausschnitts und mehrere kleine Anhäufungen weniger Kolloide. Der Ursprung des optischen Signals ist im Wesentlichen der große Cluster. Die einzeln liegenden Kolloide zeigen keine SERS-Aktivität. Dieses Ergebnis ist in der Literatur bekannt [5], [185]. Die Überlagerung der beiden Signale zeigt eine leichte Verschiebung zwischen optischem- und Scherkraft-Signal. Diese Verschiebung kann auf die Geometrie der Spitze zurückgeführt werden. Beim Annähern an die Probe wurde die Apertur beschädigt und das vorderste Ende ist nicht mehr notwendigerweise in der Mitte der Nahfeldsonde. Durch die somit weit geöffnete Faser wird die optische Auflösung zwar deutlich schlechter (nicht mehr kleiner als $\lambda/2$), aber durch die hohe Transmission der Spitze kann das SERS-Signal detektiert werden, wenn die Spitze leicht aus dem Fokus des Parabolspiegels gewandert ist.

Zusätzlich zum integrierten optischen Signal auf der APD wurden an verschiedenen Orten auf der Probe Spektren aufgenommen. Einige Spektren, die an den in Abbildung 5.8 b) markierten Stellen aufgenommen wurden, sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Intensitätsstarke, charakteristische Raman-Linien des verwendeten Farbstoffs sind mit eingezeichnet. Die Spektren wurden mit einer Integrationszeit von 20 s aufgenommen und im Spektrometer wurde ein Gitter mit 600 Linien/mm verwendet. Bei der Anregung mit 532 nm und der Verwendung eines Monochromators mit einer Brennweite von 300 mm konnten Spektren im Bereich von -700 bis 3200 cm^{-1} aufgenommen werden. Durch das Notch-Filter bedingt, werden niederfrequente Raman-Bereiche herausgefiltert. Durch die Anregung des Farbstoffes im Absorptionsmaximum erhält man zusätzlich zur Oberflächenverstärkung noch Resonanz-Raman-Verstärkung. Die Linien, die in den Spektren auftauchen, stimmen sehr gut mit den Werten, die in der Literatur zu finden sind überein [5]. Weiterhin fällt eine leichte Veränderung der relativen Intensitäten der Spektren an verschiedenen Probenorten auf und zusätzlich eine Variation der Gesamtintensität der Raman-Linien in Abhängigkeit vom Probenort. Diese Beobachtungen sind auf die undefinierten Oberflächenverhältnisse zurückzuführen. Die Konzentration der R6G-Moleküle auf der Probe lässt darauf schließen, dass eine Vielzahl von Molekülen zu den Spektren beitragen. Die Molekülstruktur von R6G ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

⁷CrystaLaser, GCL-025-L

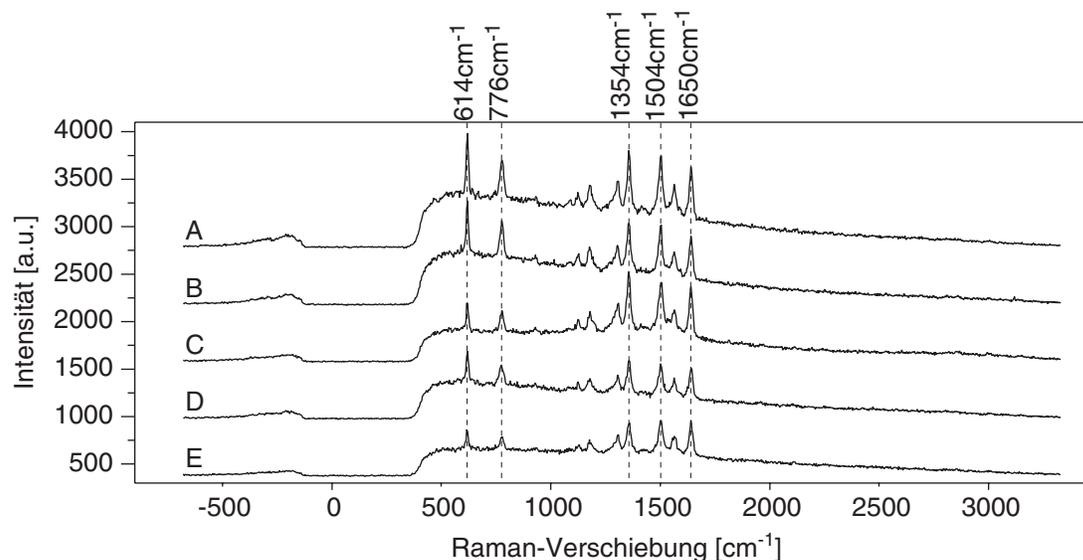


Abbildung 5.9: Spektren an den in Abbildung 5.8 b) markierten Stellen. Die Integrationszeit ist bei allen Spektren 20 s. Angeregt wurden die Moleküle mit 532 nm Laserlicht. Zur besseren Unterscheidung wurden die Raman-Spektren um einen konstanten Betrag verschoben

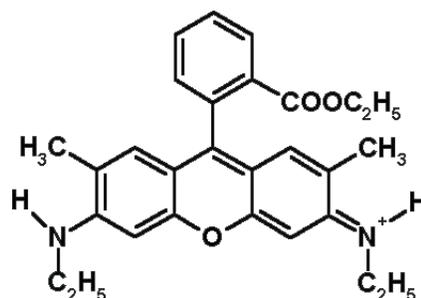


Abbildung 5.10: Strukturformel des verwendeten Farbstoffs: Rhodamin 6G (R6G).

Bei allen Spektren ist ein kleiner Anti-Stokes-Beitrag zu erkennen. Sie zeigen allerdings im Anti-Stokes-Bereich keine charakteristischen Linien, sondern zeigen einen breiten Verlauf. Dieser Anteil ist ein in der Literatur bekannter Effekt, bei dem vibrationsangeregte elektronische Zustände in den Grundzustand zurückfallen und dadurch die Fluoreszenz eine höhere Energie als das Anregungslicht hat [186].

In Abbildung 5.11 wurde bei zwei Spektren, die an unterschiedlichen Stellen aufgenommen wurden und einen unterschiedlich hohen Raman-Anteil zeigen, das Fluoreszenzspektrum einer Ensemblemessung unterlegt. Zum besseren Vergleich wurde die Intensität der Spektren auf das Fluoreszenzmaximum normiert und die Spektren gegenüber der Wellenlänge in nm aufgetragen. Der Intensitätsverlauf auf der Anti-Stokes Seite liegt genau auf dem Fluoreszenzspektrum der Ensemblemessung und kann daher als Anti-Stokes-Fluoreszenz angenommen werden. Im langwelligen Bereich liegen die Raman-Spektren, wie nicht anders zu erwarten ist, oberhalb der Ensemblemessung. Hierbei fällt auf, dass das Spektrum mit hohem Fluoreszenzanteil auch im langwelligen, spektralen Bereich ($\lambda > 580 \text{ nm}$) sehr gut mit der Ensemblemessung überein-

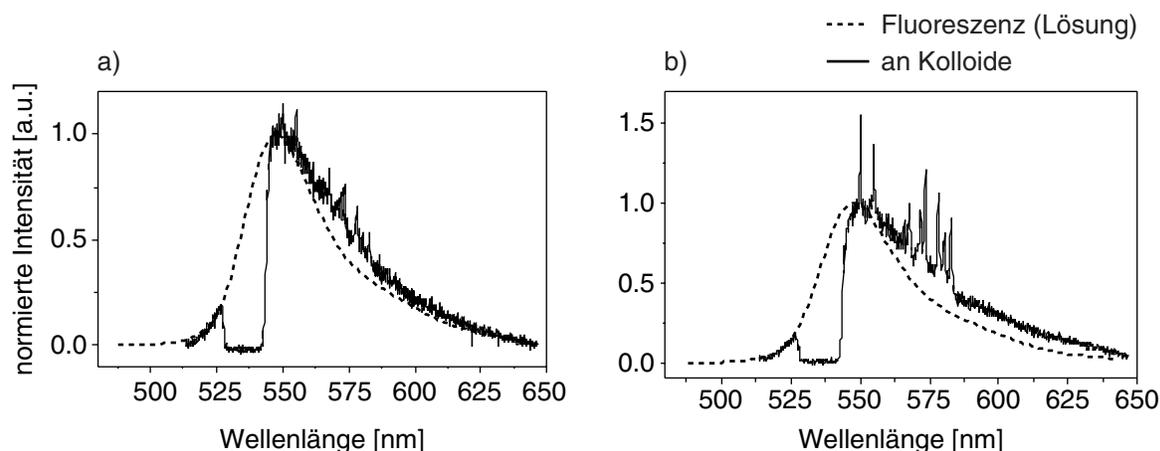


Abbildung 5.11: Spektren die an unterschiedlichen Stellen aufgenommen wurden. Den Spektren wurde ein Fluoreszenz-Spektrum einer Ensemblemessung mit Anregungswellenlänge 488 nm unterlegt. Messung a) zeigt hohen Fluoreszenzanteil, b) hohen Raman-Anteil. Die Intensität der Spektren wurde auf den Fluoreszenzpeak normiert.

stimmt.

Die Halbwertsbreite einiger charakteristischer Linien der Raman-Spektren wurde anhand Gauss-Kurven mit der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet. Die Mittelwerte der intensitätsstarken Linien sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Eine Zuordnung der stark auftretenden

Linie	620 cm^{-1}	776 cm^{-1}	1356 cm^{-1}	1502 cm^{-1}	1640 cm^{-1}
FWHM	$10,8 \text{ cm}^{-1}$	$17,6 \text{ cm}^{-1}$	$19,1 \text{ cm}^{-1}$	$19,4 \text{ cm}^{-1}$	$17,8 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 5.1: Gemittelte Halbwertsbreiten der intensitätsstarken Raman-Linien bei Raumtemperatur.

Linien zu den Schwingungsmoden des R6G Molekül ist in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Die Werte sind aus der Arbeit von Hildebrandt [187] entnommen. Dort ist eine umfassende spektrale Vibrationsanalyse von R6G bei Raumtemperatur im Bereich von 166 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} zu finden.

5.4.3 SERRS an R6G bei kryogenen Temperaturen

Die oben beschriebenen Proben wurden mehrfach bei tiefen Temperaturen mit der Nahfeldsonde untersucht. Das Mikroskop wurde hierfür zunächst mit flüssigem Stickstoff auf 77 K heruntergekühlt, die Probe vermessen und anschließend mit flüssigem Helium auf 8,5 K weiter gekühlt. Das Mikroskop wurde über mehrere Stunden auf der tiefsten Temperatur gehalten und langsam wieder aufgewärmt. Die Probe wurde analog der Raumtemperaturmessung mit 532 nm angeregt und im Detektionsstrahlengang wurde ein holographisches Notch-Filter mit einer Bandbreite von 15 nm verwendet.

Eine Messung bei 77 K ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Der Ausschnitt der Probe beträgt $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und die Bildgröße 200×200 Pixel. An jedem Punkt wurde 20 ms integriert, was

Linie [rel. cm^{-1}]	Zuordnung
522	Tors. Biegeschwingungen des Xanthengerüsts
614	C-C-C Ring in der Ebene Biegeschwingung
776	C-H aus der Ebene Biegeschwingung
1130	C-H in der Ebene Biegeschwingung
1354	arom. C-C Streckschwingung
1504	arom. C-C Streckschwingung
1573	arom. C-C Streckschwingung
1650	arom. C-C Streckschwingung

Tabelle 5.2: Zuordnung der Raman-Linien zu Schwingungsmoden des R6G Moleküls. Die Zuordnung ist [187] entnommen.

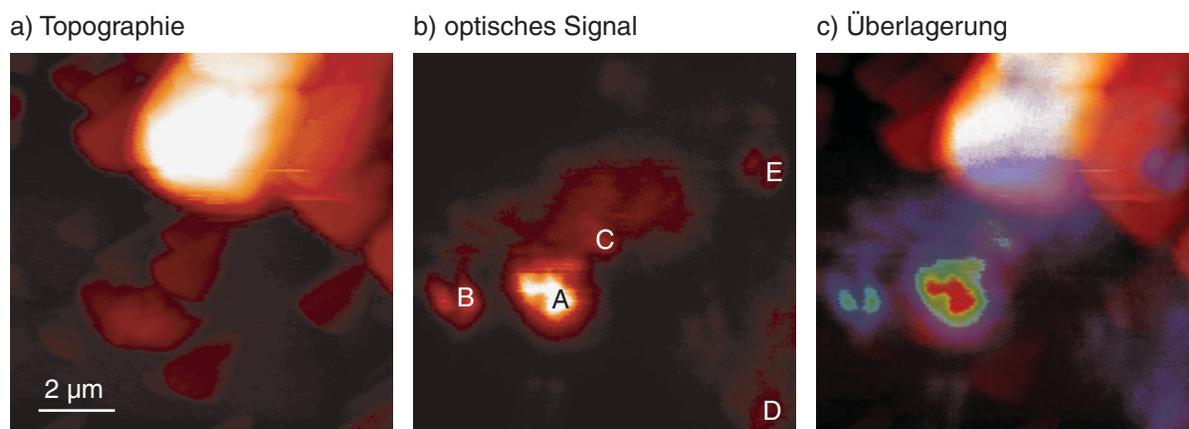


Abbildung 5.12: Nahfeldmessung von R6G Molekülen auf Silber-Kolloiden bei 77 K. a) Scherkraftsignal der Probenoberfläche b) Optisches Signal der APD und c) Überlagerung der beiden Signale. Der Ausschnitt beträgt $10 \times 10 \mu\text{m}$. An den gekennzeichneten Positionen auf der Probe wurden Spektren aufgenommen.

zu einer Messdauer von etwa 27 min führte. Der Piezoversteller wurde wie bei den Raumtemperaturmessungen, in lateraler Richtung geregelt und in z -Richtung ungerichtet betrieben. Die Topographie zeigt im oberen Teil des Ausschnitts der Messung einen großen Cluster und in der Mitte des Ausschnitts einen kleinen Cluster. Das optische Signal zeigt in der Mitte des Ausschnitts (A) inelastisch gestreutes Anregungslicht, das sehr stark lokalisiert ist. Durch die Form des optischen Signals und die beim Annähern gebrochene Spitze ist eine Zuordnung des optischen Signals zur Topographie nicht einfach. Der helle Spot, der im optischen Signal (mit B gekennzeichnet) am linken Rand des Ausschnitts liegt, lässt sich in der Topographie keinem Cluster zuordnen. Bei einer Translation des optischen Signals um etwa $3 \mu\text{m}$ nach oben, würde der Spot mit dem Randbereich des großen Clusters zusammenfallen. Die helle Stelle (A) im Ausschnitt würde dann direkt auf den großen Cluster fallen. Diese würde sich mit den Beobachtungen decken, die auch bei Raumtemperatur gemacht wurden. Unabhängig von der großen Verschiebung der beiden Signale fällt die starke Lokalisierung der Raman-aktiven Bereiche auf. Auch auf einem großen Cluster können nur sehr kleine Raman-aktive Bereiche auftreten.

An den in Abbildung 5.12 a) gekennzeichneten Orten auf der Probe wurden Spektren aufge-

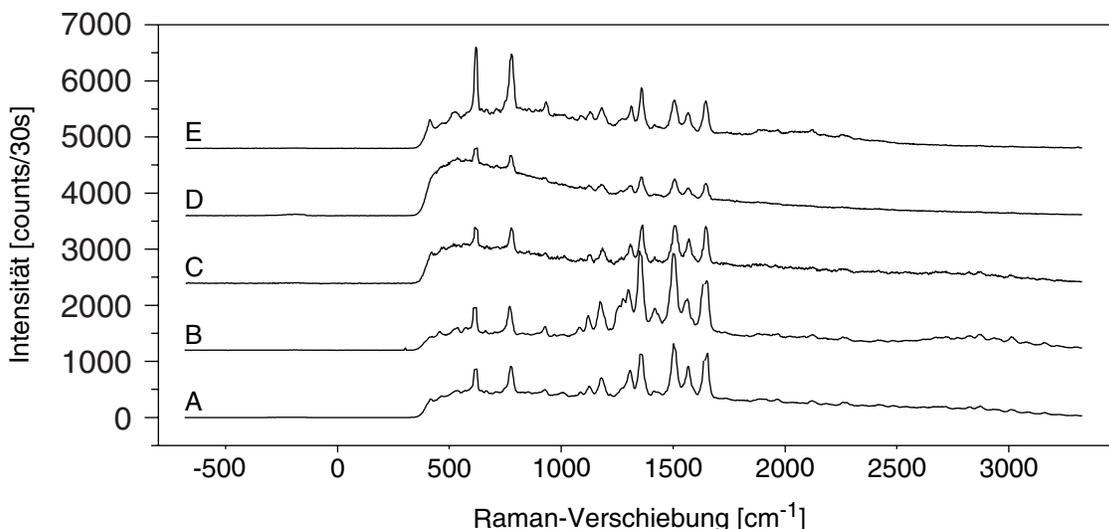


Abbildung 5.13: Raman-Spektren von R6G an Silber Kolloiden bei 77 K. Die Integrationszeit der Spektren war 30 s. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Spektren mit ihren Flächen normiert. Die Positionen der Spektren sind in Abbildung 5.12 gekennzeichnet.

nommen. Diese sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Zur besseren Darstellung wurden die Spektren (deutliche Intensitätsunterschiede in Abhängigkeit von der Messposition) flächennormiert. Die Integrationszeit betrug 30 s je Spektrum. Die Spektren unterscheiden sich vor allem im Untergrund der Linien. Durch die 10^{-8} M effektive Konzentration sind deutlich mehr Moleküle als Kolloide in der Lösung vorhanden und werden nicht vollständig adsorbiert. Dadurch ist die Fluoreszenz der Farbstoffe nicht vollständig unterdrückt, wie bei der Adsorption von Molekülen an einer Metalloberfläche zu erwarten ist und wird je nach Anzahl der Moleküle unter der Nahfeldsonde mit angeregt und detektiert. Im Spektrum D in Abbildung 5.13 ist der Fluoreszenz-Anteil im Gegensatz zu Spektrum E sehr hoch, bei dem nahezu kein Fluoreszenzuntergrund zu sehen ist. Bei einem Vergleich der Positionen auf der Probenoberfläche fällt auf, dass der hohe Fluoreszenz-Anteil an einer Stelle auftritt, die im Scherkraftsignal keine Kolloide zeigt (Auch wenn die oben erwähnte Verschiebung zwischen Scherkraft- und optischem Signal berücksichtigt wird). Die relative Intensität verändert sich analog zu den Ergebnissen bei Raumtemperatur zwischen den einzelnen Orten auf der Probe. Die relative Intensität zwischen der Linie bei 614 cm^{-1} und der Linie bei 776 cm^{-1} ändert sich kaum. Allerdings ändert sich das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Linien und der Linien-Gruppe zwischen 1200 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} sehr stark in Abhängigkeit vom Probenort. Die bei Raumtemperatur gemessenen Intensitäten auf der Anti-Stokes-Seite der Spektren sind kaum noch zu sehen. Dieser Anteil ist nur noch im Spektrum D leicht sichtbar. Die Spektren A und E zeigen Linien unterhalb der Linie bei 614 cm^{-1} . Diesen Linien können Torsions- und Biegeschwingungen des Xanthengerüsts zugeordnet werden. Die Zuordnung der Linien ist in Tabelle 5.2 (weiter oben im Text) aufgeführt.

Um die relativen Verhältnisse von Fluoreszenz zu SERRS zu untersuchen, wurden Spektren entlang eines Cluster aufgenommen. In Abbildung 5.14 c) sind orts aufgelöste Spektren entlang einer Linie durch das optische Signal, in a) an der durch den Balken gekennzeichneten Stelle, gezeigt. Die Integrationszeit je Spektrum betrug 100 s und der laterale Abstand der einzelnen Spektren ist 200 nm. Der Ausschnitt der Messung a) ist $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ und die Bildgröße

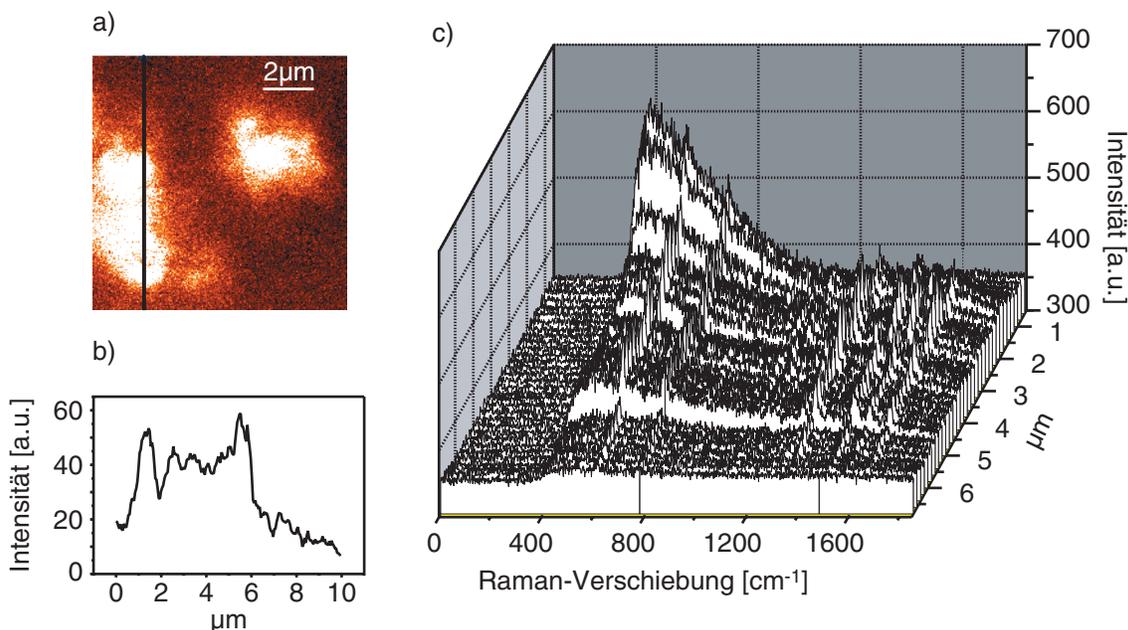


Abbildung 5.14: a) zeigt Spektren entlang der in b) durch den Balken gekennzeichneten Linie. b) Inelastisch gestreutes Licht bei Anregung mit 532 nm der Silber-Kolloide. c) Zeigt die Intensität des inelastisch gestreuten Lichts entlang der in b) gekennzeichneten Linie.

200 × 200 Pixel bei einer Messzeit pro Pixel von 20 ms. Das Diagramm b) zeigt die integrale Intensität des inelastisch gestreuten Lichts der Probe entlang der Linie in a). Die Spektren in c) zeigen einen Wechsel von Fluoreszenzsignal zu Raman-Linien des verwendeten Farbstoffes innerhalb eines Clusters. Da die Fluoreszenz der Moleküle ausgelöscht wird wenn sie mit einer Metalloberfläche in Berührung kommen, darf davon ausgegangen werden, dass sich zusätzlich zu den adsorbierten Molekülen bei der Präparation der Probe nur noch wenige in der Lösung befanden. Diese Moleküle lagern sich beim Verdampfen des Lösungsmittels in der Nähe der Cluster an (Keimbildung) und können weiterhin fluoreszieren. Diese Fluoreszenz verschwindet bei Verringerung der effektiven Farbstoffkonzentration mit der Abnahme, der sich noch in Lösung befindenden Moleküle [188].

Für weitere Untersuchungen wurde das Mikroskop mit flüssigem Helium auf 8,5 K abgekühlt. Eine Nahfeldmessung mit Scherkraftsignal und optischem Signal bei 8,5 K ist in [Abbildung 5.15](#) dargestellt. Der Ausschnitt ist ebenfalls 10 × 10 µm² bei einer Pixelanzahl von 200 × 200 Pixel. Diese Messung zeigt sehr eindrücklich die Funktionsweise des Mikroskops. Es lässt sich, trotz der deutlichen Driftbewegung zwischen Parabolspiegel und Nahfeldsonde, im optischen Bild inelastisch gestreutes Licht detektieren. Die Regelung des Mikroskops blieb über mehrere Stunden stabil, so dass unterschiedlichste Bereiche der Probe untersucht werden konnten. Die Topographie (a) zeigt zwei große Cluster im Ausschnitt, die auch im optischen Signal (b) zu sehen sind. Die Überlagerung der beiden Signale [[Abbildung 5.15 c\)](#)] zeigt deutliche Kontrastunterschiede zwischen dem Scherkraft- und dem optischen Signal, so dass davon ausgegangen werden kann, dass kein Übersprechen der Topographie auf das optische Signal detektiert wird. Das optische Signal ist leicht gegen das Topographie-Signal verschoben, kann aber eindeutig zugeordnet werden. Im Topographiebild erkennt man größere Cluster aus Kolloiden, die kein optisches Signal

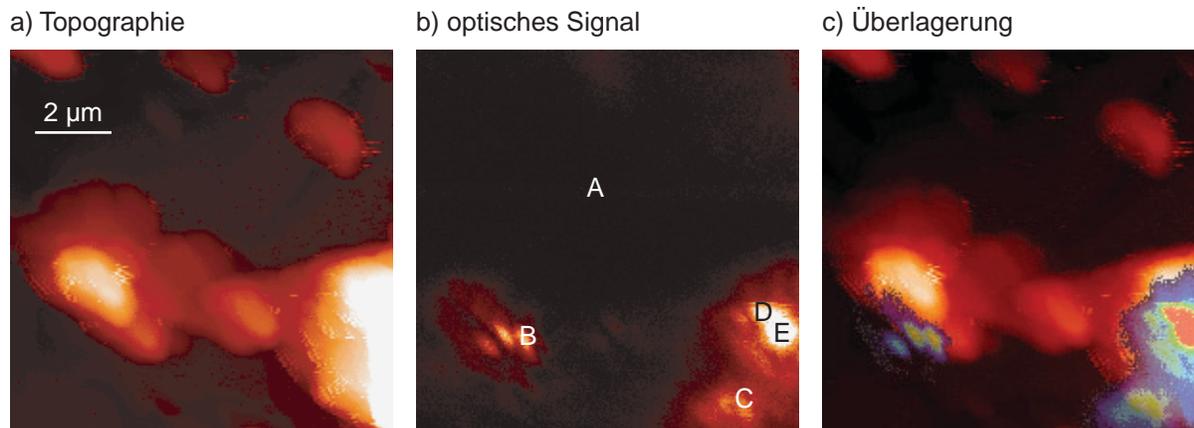


Abbildung 5.15: Nahfeldmessung von R6G auf Silber-Kolloiden bei 8,5 K. a) Optisches Signal der APD, c) Scherkräftesignal und b) Überlagerung der beiden Signale. Der Ausschnitt beträgt $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. An den gekennzeichneten Positionen auf der Probe wurden Spektren aufgenommen.

liefern. Des Weiteren sind die optischen Spots deutlich lokalisierter als die dazugehörigen Cluster, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Ursprung des optischen Signals nur ein kleiner Bereich innerhalb des Clusters ist. Diese so genannten „Hot-Spots“ sind in der Literatur vielfach beschrieben z.B. [5] oder [4].

Die Spektren an den in Abbildung 5.15 gekennzeichneten Stellen sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Position der stark auftretenden Linien ist im Diagramm markiert. Die Integrationszeit der Spektren betrug jeweils 30 s. Das unterste Spektrum (A) stellt die gemessene Nulllinie dar. Die Spektren zeigen im Gegensatz zu den Messungen bei Raumtemperatur keinen Anti-Stokes-Anteil mehr. Dieser scheint komplett „ausgefroren“ zu sein. Auf der Stokes-Seite lassen die Spektren unterschiedliche Anteile von Fluoreszenz und Raman-Signal in Abhängigkeit von der Probenstelle erkennen. Die Fluoreszenzbanden sind etwas schmaler als die vergleichbaren Spektren bei Raumtemperatur, wie das aus Ensemble-Messungen bekannt ist. Des Weiteren zeigen die Spektren im Vergleich zu anderen Temperaturen keine signifikante Änderung in der Halbwertsbreite. Die Halbwertsbreiten unterscheiden sich allerdings für die einzelnen Raman-Linien. Die Linie bei 614 cm^{-1} fällt durch eine signifikant schmalere Form auf, als die restlichen Linien. Diese Linie wird der C-C-C Ring Biegeschwingung in der Ebene zugeordnet. Durch die deutliche, im Spot der abgebildeten Nahfeldsonde sichtbare Drift während des Abkühlens und die dadurch stark geänderten Abbildungsverhältnisse, lässt sich keine quantitative Aussage über Verstärkungsfaktoren machen. Ein Vergleich der gemessenen Intensitäten der Spektren, bei den drei Temperaturen (RT, 77 K und 8,5 K) zeigt allerdings keinen Intensitätsabfall, wie das durch die geänderte Sammeleffizienz aufgrund der gedrifteten Sonde zu erwarten gewesen wäre. Die Oberflächenverstärkung nimmt tendenziell also mit abnehmender Temperatur zu, wie das auch aus den Rechnungen zu entnehmen ist. Durch die undefinierte Form der Kolloide könnte eine Anregung von Oberflächenplasmonen, bei der verwendeten Anregungswellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$, der Grund hierfür sein. Dies könnte auch die starke Lokalisierung auf den großen Clustern erklären, die bei Raumtemperatur nicht so eindeutig zu beobachten war.

Gegen eine qualitative Auswertung des Verstärkungsfaktor spricht auch die gebrochene, lichtstarke Nahfeldsonde, die als äußerst undefiniert angenommen werden muss. Dadurch kann auch

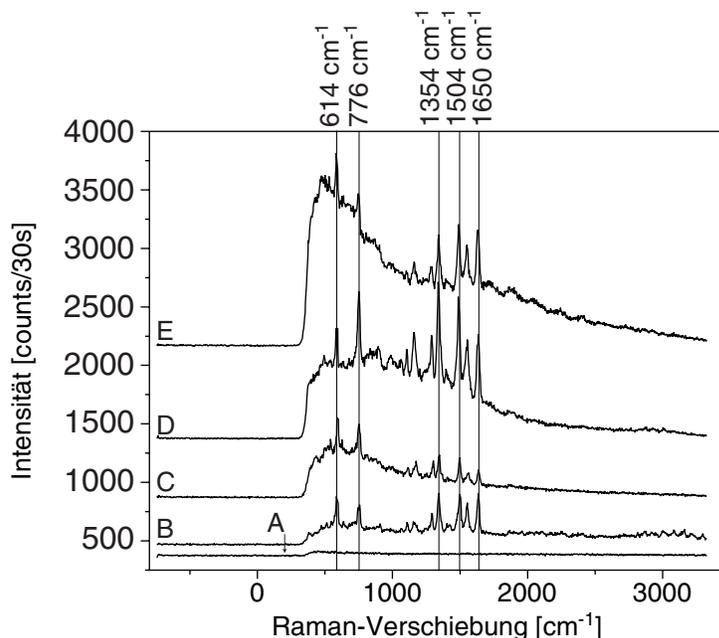


Abbildung 5.16: Raman Spektren von R6G an Silber-Kolloiden bei 8,5 K. Die Integrationszeit pro Spektrum war 30 s. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Spektren etwas nach oben verschoben dargestellt. Die Positionen der Spektren sind in Abbildung 5.15 gekennzeichnet.

die leichte Verschiebung zwischen dem Scherkraftsignal und dem optischen Signal erklärt werden. Eine weitere Unsicherheit stellt die Lichteinkoppeleffizienz an der Kopplungsstelle zwischen Systemferrule (Singlemode-Faser) und Scherkraftmodul (Multimode-Faser) dar. Der Abstand der beiden Ferrulen (durch die Kopplung von Singlemode-Faser in Multimode-Faser) bei unterschiedlichen Temperaturen ist dank der unterschiedlichen Kerndurchmesser nicht ganz so kritisch, wie bei zwei gegenüberliegenden Singlemode-Fasern (Kerndurchmesser ungefähr $5 \mu\text{m}$), bei denen eine Veränderung des Abstandes sofort in einer stark reduzierten Koppeleffizienz bemerkbar ist. Dadurch wird allerdings eine quantitative Aussage über Intensitätsverhältnisse sehr schwierig. Aus den gemessenen Spektren wurden für die charakteristischen Linien die gemittelten Halbwertsbreiten bestimmt und in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Linienposition	620 cm^{-1}	776 cm^{-1}	1356 cm^{-1}	1502 cm^{-1}	1640 cm^{-1}
FWHM ($\pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$)	$12,1 \text{ cm}^{-1}$	$19,1 \text{ cm}^{-1}$	$20,0 \text{ cm}^{-1}$	$20,1 \text{ cm}^{-1}$	$18,8 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 5.3: Gemittelte Halbwertsbreiten (FWHM) der intensitätsstarken Raman-Linien bei 8,5 K.

Die Halbwertsbreiten sind alle etwas breiter als die gemittelten Halbwertsbreiten bei Raumtemperatur. Dies kann auf die schlechtere optische Abbildung aufgrund der gewanderten Spitze im Parabolspiegel zurückgeführt werden. Da der Spot an der Lochblende so groß ist, dass nur ein kleiner Teil davon in die Multimode-Faser des Spektrometers eingekoppelt werden kann, werden verschiedene Mode in der Faser geführt und können nicht mehr ideal abgebildet werden. Durch die Verwendung einer Singlemode-Faser könnte man zwar eine höhere spektrale Auflösung am

Spektrometer erreichen, allerdings sind dabei die optischen Leistungen (auch bei ideal positionierter Sonde im Parabolspiegel) zu gering, um genügend Licht in die Faser zu koppeln. Bei den Spotgrößen einer Nahfeldsonde, die nicht im Fokus des Parabolspiegel steht, kann dementsprechend noch weniger eingekoppelt werden.

5.5 Untersuchungen im Fernfeld

Zusätzlich zu den Messungen mit einer Nahfeldsonde wurde der Aufbau im konfokalen Betrieb ohne Sonde eingesetzt. Durch die externe Beleuchtung und die Möglichkeit die Probe unter dem Spiegel in-situ zu positionieren, kann bei unterschiedlichen Temperaturen mit denselben optischen Bedingungen gemessen werden. Durch die höheren Anregungsleistungen und die bessere Sammeffizienz kann die Konzentration der Probe verringert werden, so dass sich eventuell nur noch ein Molekül im Fokus des Parabolspiegels befindet. Die Präparation der Probe wurde dahingehend verändert, dass die effektive Farbstoffkonzentration auf 10^{-10} M verringert wurde. Bei dieser Konzentration ist die Wahrscheinlichkeit groß, einzelne Moleküle zu beobachten. Eine konfokale Messung an der Probe bei Raumtemperatur ist in Abbildung 5.17 dargestellt.

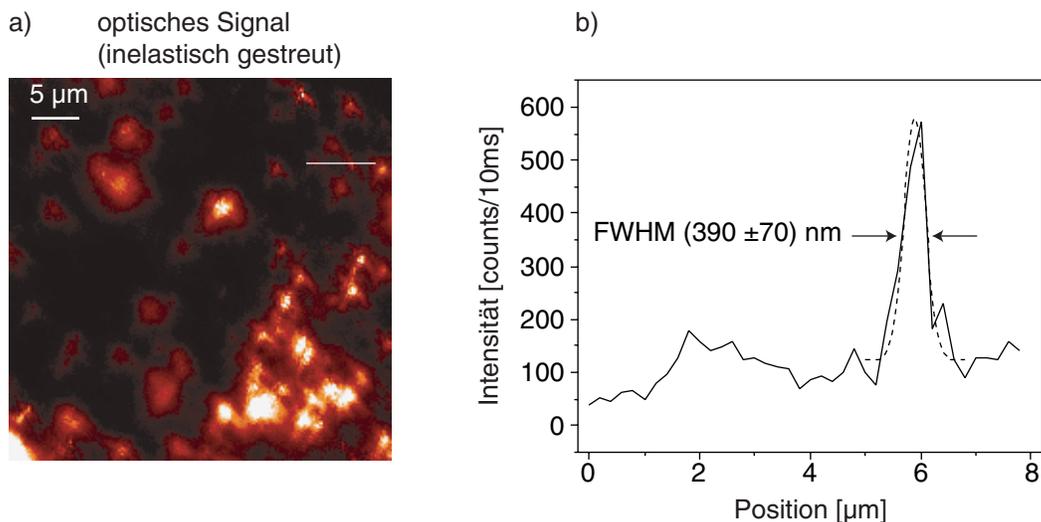


Abbildung 5.17: Konfokale Messung an einer mit 10^{-10} M R6G präparierten Probe auf Silber-Kolloiden auf Glas bei Raumtemperatur (Anregungswellenlänge $\lambda = 532$ nm). Der Ausschnitt ist $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ groß bei einer Pixelgröße von 200×200 Pixel. a) zeigt das optische Signal des von der Probe inelastisch gestreuten Lichts (Notch-Filter im Detektionsstrahlengang). An jedem Messpunkt wurde 10 ms lang integriert. b) zeigt einen Schnitt durch die Messung entlang der gekennzeichneten Linie. Anhand des Peaks lässt sich die optische Auflösung der Messung zu $0,39 \mu\text{m}$ abschätzen.

Linienposition	620 cm^{-1}	776 cm^{-1}	1356 cm^{-1}	1502 cm^{-1}	1640 cm^{-1}
FWHM	$10,2 \text{ cm}^{-1}$	$16,6 \text{ cm}^{-1}$	$15,7 \text{ cm}^{-1}$	$17,8 \text{ cm}^{-1}$	$14,7 \text{ cm}^{-1}$
entfaltet	$8,7 \text{ cm}^{-1}$	$15,8 \text{ cm}^{-1}$	$14,8 \text{ cm}^{-1}$	$17,0 \text{ cm}^{-1}$	$13,8 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 5.4: Gemittelte Halbwertsbreiten der intensitätsstarken Raman-Linien bei Raumtemperatur, konfokal gemessen, sowie mit der gemessenen Laserlinie entfaltet.

Die Messung zeigt einen Ausschnitt von $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ bei einer Bildgröße von 200×200 Pixeln. Die Moleküle wurden mit einem frequenzverdoppelten Festkörperlaser Nd:YVO₄ bei einer Wellenlänge von 532 nm in ihrem Absorptionsmaximum angeregt. Zur Abschätzung der optischen Auflösung ist in Abbildung 5.17 b) ein Schnitt durch die Messung in a) entlang der durch den Balken gekennzeichneten Linie gezeigt. Der helle Spot wurde durch eine Gauss-Funktion mit der Halbwertsbreite $0,39 \mu\text{m}$ angepasst. Dies entspricht einem optischem Auflösungsvermögen von $0,7 \cdot \lambda$. In konfokaler Betriebsweise des Mikroskops wurde eine Vielzahl von Spektren aufgenommen und die intensitätsstarken Linien mit Lorentzkurven angepasst. Die sich daraus ergebenden Halbwertsbreiten sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

Im Spektrometer wurde zur besseren spektralen Auflösung der Raman-Linien ein hochauflösendes Gitter mit 1200 Linien/mm eingesetzt. Dadurch lässt sich ein Bereich von -100 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} untersuchen. Bei einer Dimension der verwendeten CCD-Kamera von 1340×100 Pixel wurde eine spektrale Pixelauflösung von $1,42 \text{ cm}^{-1}$ erreicht. Dieser Wert hat allerdings nur eine untergeordnete Bedeutung, da das spektrale Auflösungsvermögen des Spektrometers durch Parameter, wie Eingangsspaltbreite und Ausleuchtung des Gitters, limitiert ist. Die verwendete Laserlinie des frequenzverdoppelten Festkörper Nd:YVO₄ Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm wurde mit einer Halbwertsbreite von $5,19 \text{ cm}^{-1}$ abgebildet, die als spektrales Auflösungsvermögen des Spektrometers angenommen werden kann. Vom Hersteller wird eine Linienbreite von $< 0,1 \text{ nm}$ angegeben, was einer Halbwertsbreite von $3,5 \text{ cm}^{-1}$ in Wellenzahlen in Bezug auf die Wellenlänge des Laser (532 nm) entspricht⁸. Die eigentlichen Linienbreiten der Raman-Linien erhält man durch Entfalten der gemessenen Raman-Linien mit der gemessenen Laserlinie. Zur Kontrolle der Abbildung des Spektrometers wurde die Laserlinie an den Rändern und in der Mitte des CCD-Chips abgebildet und ausgewertet. Die Halbwertsbreite der Laserlinie veränderte sich dabei nicht. In Abbildung 5.18 sind Spektren in Abhängigkeit der optischen Anregungsleistung bei 77 K dargestellt. Bei allen Spektren wurde ein konstanter Untergrund abgezogen und die Intensität auf die Peakintensität bei 614 cm^{-1} normiert (C-C-C Ring in der Ebene Biegeschwingung). Die Integrationszeit betrug bei allen Anregungsintensitäten 100 s. Die Linienform bleibt bei der Erhöhung der Anregungsintensität nahezu unverändert. Die Halbwertsbreiten der intensivsten Linien bei 614 cm^{-1} , 776 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} wurden jeweils aus angepassten Lorentzkurven ermittelt und sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Die Ergebnisse des Spektrums bei $5,5 \mu\text{W}$ Anregungsleistung im Fokus sind aufgrund des hohen Rauschlevels ungenau und können in der Diskussion nicht mit eingehen. Die Halbwertsbreite zeigt bei Erhöhung der Anregungsleistung bei allen Linien keine signifikante Veränderung der Linienbreite.

Betrachtet man die integrale, gestreute Leistung gegenüber der Anregungsleistung, erhält man den für einen Stoßprozess erwarteten linearen Zusammenhang. Die Anregungsleistung wurde aus der in die Detektionsoptik eingestrahnten Leistung und der gemessenen Transmission durch den Strahlaufweiter, die Umlenkprismen und die Kryostatenfenster abgeschätzt. Für drei „Hot Spots“ wurde die Anregungsleistung variiert und die integrale Intensität gegen die Anregungsleistung aufgetragen (siehe Abbildung 5.19). Alle drei Spots zeigen einen näherungsweise linearen Anstieg der gestreuten Intensität mit der Anregungsleistung. Die Messung bei $5,5 \mu\text{W}$ zeigt vor allem bei Spot 3 eine leichte Abweichung, was auf das erhöhte Rauschen im Spektrum zurückgeführt werden kann.

⁸Durch Entfaltung der angegebenen Laserlinienbreite und der gemessenen Linienbreite des Lasers kann das spektrale Auflösungsvermögen des Monochromators bestimmt werden. Diese ist demnach etwa $3,8 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist allerdings für die Entfaltung der Raman-Linien ohne Bedeutung, da diese Linien mit der gemessenen Laserlinie (Gerätekonstante) entfaltet werden müssen.

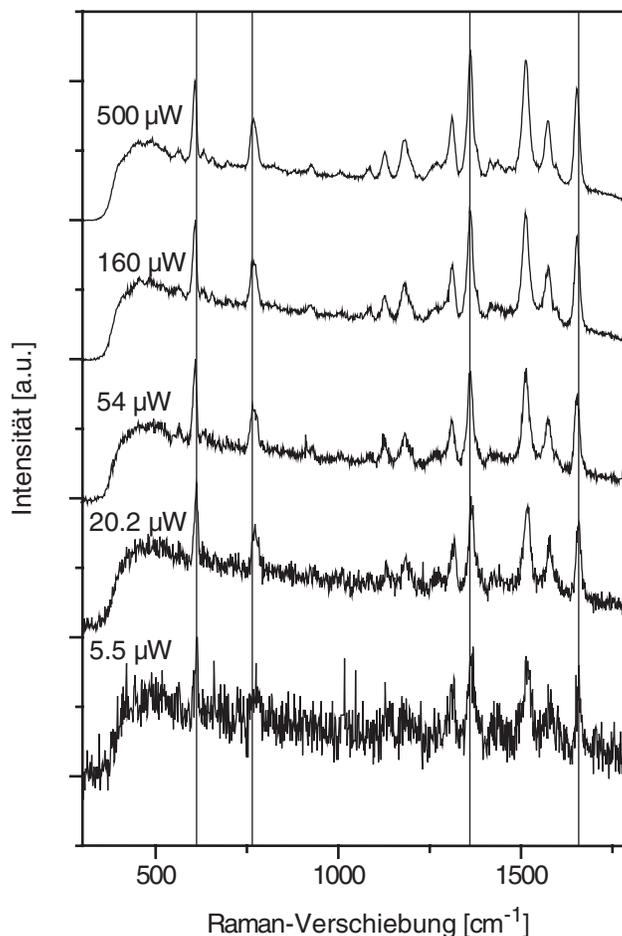


Abbildung 5.18: Konfokal gemessene SERS-Spektren von R6G auf Silber-Kolloiden in Abhängigkeit von der Anregungsleistung bei 77 K. Die Spektren sind normiert auf den Peak der C-C-C Ring Biegeschwingung in der Ebene bei 614 cm^{-1} .

Um die Dynamik der inelastisch gestreuten Intensität zu untersuchen, wurden Serien von Spektren mit geringen Integrationszeiten aufgenommen. In [Abbildung 5.20](#) ist eine Serie von 15 aufeinander folgender SERS Spektren von R6G bei 77 K gezeigt. Die Integrationszeit je Spektrum betrug 1 s, bei einer Totzeit von etwa 100 ms zwischen den Spektren. Die Farbstoffkonzentration der Probe betrug 10^{-10} M und die Leistung im fokalen Bereich des Parabolspiegels betrug etwa $500 \mu\text{W}$. Die Spektren zeigen signifikante Intensitätsfluktuationen, die als typischer Indikator für einzelne Moleküle gelten und in der Fluoreszenzspektroskopie einzelner Moleküle bekannt sind [\[189\]](#). Zum besseren Vergleich der zeitlichen Veränderung der Spektren sind charakteristische Linien markiert. Die spektrale Lage der einzelnen Linien ändert sich im Verlauf der Serie bei 77 K nicht, wie das von anderen Gruppen bei Raumtemperatur beobachtet wird [\[190\]](#), [\[191\]](#), [\[192\]](#). Diese, in der Literatur beobachteten relativen Intensitätsschwankungen der einzelnen Linien zueinander, scheinen allerdings bei einer Mittelung über lange Zeiträume die Ensemble-Spektren zu zeigen. Bei den gemessenen Spektren wird vielmehr ein Blinken des Raman-Signals ohne eine spektrale Veränderung beobachtet. Die Ursache dieses Blinkens ist noch nicht vollständig geklärt, allerdings kann es nicht alleine durch die elektromagnetische Verstärkung des

Linienposition	620 cm ⁻¹	776 cm ⁻¹	1356 cm ⁻¹	1502 cm ⁻¹	1640 cm ⁻¹
FWHM bei 500 μW [cm ⁻¹]	9,9	17,5	15,5	17,9	14,6
FWHM bei 160 μW [cm ⁻¹]	9,4	17,6	15,3	17,8	14,4
FWHM bei 54 μW [cm ⁻¹]	9,5	18,7	15,4	18,0	14,7
FWHM bei 20,2 μW [cm ⁻¹]	9,3	16,4	16,6	17,9	13,9
FWHM bei 5,5 μW [cm ⁻¹]	7,1	-	17,0	17,1	13,0

Tabelle 5.5: Halbwertsbreiten (FWHM) der intensitätsstarken Raman-Linien bei 77 K konfokal gemessen in Abhängigkeit der Anregungsleistung bei 532 nm.

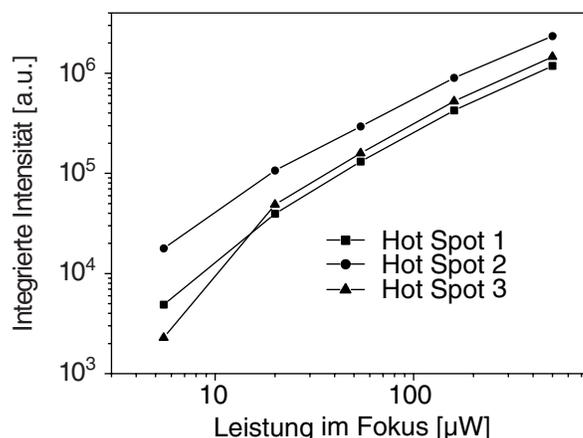


Abbildung 5.19: Integrierte Intensität der SERRS-Spektren dreier „Hot Spots“ bei 77 K in Abhängigkeit von der Anregungsleistung im Fokus.

Raman-Signals erklärt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Bindungsverhältnisse der Moleküle an die Kolloide sich zeitlich verändern und dieses Blinken verursachen können. Von Käll und seinen Mitarbeitern wird berichtet, dass die Beobachtung von einzelnen Molekülen auch in Proben gelingen kann, deren effektive Farbstoffkonzentration deutlich höher ist, als in den typisch verwendeten Konzentrationen $<10^{-10}$ M [193]. Die Bedingungen für den erhöhten Streuquerschnitt der Raman-Streuung sind stark lokalisiert und verstärken im Wesentlichen nur ein Molekül. Dadurch wird im Mittel dieses eine Molekül viel stärker als die umliegenden Moleküle gewichtet. In den Arbeiten von Kneipp wurden sprunghafte Veränderungen in der Anzahl der R6G Moleküle, die zum SERRS-Signal beitragen beobachtet, allerdings kein Blinken [194].

Beim Vergleich der beiden möglichen Betriebsweisen (Nahfeld- und konfokaler Modus) des Mikroskops tauchen prinzipielle Unterschiede auf, die für eine gestellte Messaufgabe den einen oder anderen Modus bevorzugen. Durch die simultane Messung von Topographie und optischem Signal eignet sich die Nahfeldmikroskopie vor allem bei Fragestellungen, die auf eine Korrelation zwischen den beiden Signalen abzielt. Wenn sehr wenig Licht detektiert werden soll oder definierte Abbildungseigenschaften (definierte Anregungsleistungen) erforderlich sind, eignet sich der konfokale Modus sehr gut. Daraus entstehen für zukünftige Experimente verschiedene Möglichkeiten.

Durch die Verwendung eines hochauflösenden Gitters (1800 Linien/mm) im Monochromator und einer direkten Einkopplung des Lichts der Probe sollte eine noch bessere spektrale Auflösung zu erreichen sein. Durch die Vermeidung einer Glasfaser mit einem Kerndurchmesser von

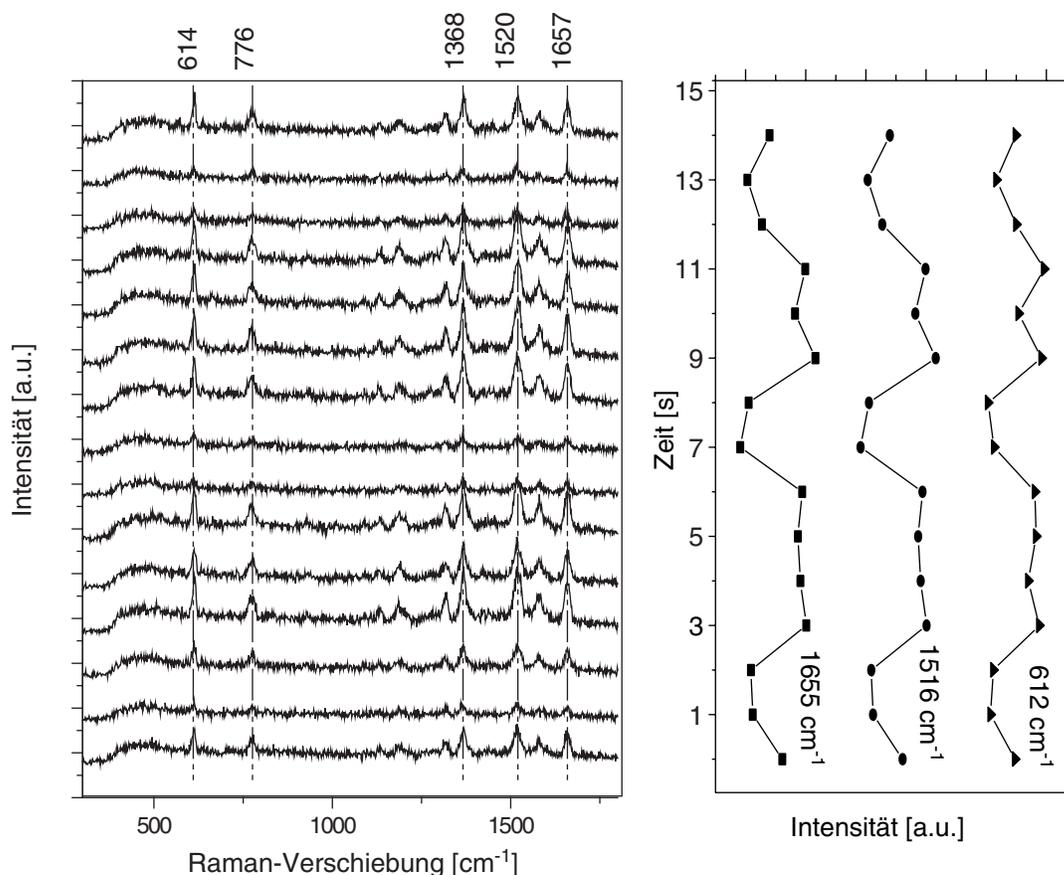


Abbildung 5.20: Serie von 15 aufeinander folgender SERRS Spektren von R6G. Die Integrationszeit für jedes Spektrum betrug 1 s und einer Totzeit zwischen den Spektren von 100 ms. Der zeitliche Verlauf der Linien bei 614 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} ist zusätzlich zu den Spektren dargestellt.

62,5 μm , könnte der Eingangsspalt am Monochromator bis auf 13 μm ⁹ geschlossen werden, ohne an Intensität zu verlieren. Dadurch würde eine genauere Untersuchung des Temperaturverhaltens der Halbwertsbreiten der Raman-Linien ermöglicht. Zusätzlich lassen sich Informationen über die Oberflächenverstärkung durch geringere Wellenlängen und die damit verbundene Anregung von Oberflächenplasmonen auf den Kolloiden ($\lambda = 418 \text{ nm}$) erreichen. Während der Veränderung der Temperatur muss darauf geachtet werden, dass an derselben Stelle auf der Probe gemessen wird. Dadurch lassen sich eindeutige Aussagen über das Temperaturverhalten erreichen. Durch eine Verringerung der Konzentration der Moleküle auf der Probe würden sich zusätzlich Informationen über das Temperaturverhalten der Dynamik einzelner Moleküle erhalten lassen. Alle diese Experimente sollten sich, durch die gleichbleibenden optischen Abbildungseigenschaften im konfokalen Modus, über den ganzen Temperaturbereich durchführen lassen. Bei einer Bestätigung der Zunahme der Oberflächenverstärkung bei tiefen Temperaturen, sollte es möglich sein Raman-Spektren im Nahfeldmodus bei nicht ideal positionierter Spitze zu detektieren. Etwas mehr Aufwand dürfte die Implementierung einer in-situ Positionierung der Nahfeldsonde

⁹Das ist der ermittelte Durchmesser des Spots am Spektrometerausgang (siehe Kapitel 3.1.2).

sein, die auch zu gleichbleibenden Abbildungseigenschaften bei nahfeldmikroskopischen Untersuchungen führen würde. Dadurch würde das Mikroskop einen zusätzlichen aperturlosen Modus ermöglichen, in dem sowohl Tunnelexperimente, als auch Scherkraftexperimente durchgeführt werden können.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Entwicklung und der Aufbau eines im Ultrahochvakuum arbeitenden Nahfeldmikroskops zur Detektion von Fluoreszenz und Raman-Streuung einzelner Moleküle realisiert, das kommerziell hergestellt und vertrieben werden soll. Weiterhin lassen sich mit dem Mikroskop Rastertunnel-Messungen und kraftmikroskopische Untersuchungen mit Verwendung der Scherkraftdetektion zwischen einer Glasfaserspitze und der Oberfläche durchführen. Zur Detektion des emittierten Lichts und/oder Beleuchtung der Probe kommt ein Parabolspiegel mit einer Brennweite von 4,6 mm zum Einsatz, der durch seine hohe numerische Apertur ($NA \approx 1$) ein sehr effizientes Einsammeln ermöglicht. Der Spiegel wurde aus Silizium diamantgedreht und anschließend mit einer Aluminium-Schicht bedampft. Dadurch wird eine sehr hohe thermische Formstabilität des Paraboloids gewährleistet.

Durch die optischen Eigenschaften des Parabolspiegels bedingt, ergeben sich hohe mechanische Anforderungen an die Justage der Nahfeldsonde im Parabolspiegel. Um auch bei nahfeldmikroskopischen Untersuchungen eine optimale Sammeleffizienz zu ermöglichen, sollte die Nahfeldsonde innerhalb eines Bereiches von $\pm 1,5 \mu\text{m}$ senkrecht zur optischen Achse des Spiegels und etwa $\pm 5 \mu\text{m}$ entlang der optischen Achse im Brennpunkt des Parabolspiegels positioniert werden. Aus diesem Grund musste die relative thermische Driftbewegung während des Einkühlens des Mikroskops minimiert werden. Die Halterung der Sonde wurde möglichst rotationssymmetrisch und driftkompensiert aufgebaut. Die thermische Driftbewegung zwischen Spitze der Nahfeldsonde und Brennpunkt des Parabolspiegels wurde experimentell mit 10 - 15 μm abgeschätzt, was zu einer stark reduzierten Sammeleffizienz in nahfeldmikroskopischen Experimenten bei tiefen Temperaturen führte.

Um die Annäherung der Nahfeldsonde und/oder des Parabolspiegels an die Probenoberfläche und eine Positionierung der Probe zu ermöglichen, wurden Schrittmotoren aufgebaut, die das Trägheitsmoment nutzen und zuverlässig bei verschiedenen Temperaturen und unter Ultrahochvakuum laufen. Zusätzlich wurde der Mikroskopkopf und damit auch die Schrittmotoren vollständig unmagnetisch aufgebaut, um einen späteren Einsatz unter starken Magnetfeldern zu ermöglichen.

Für den Mikroskopkopf wurde ein Vakuumsystem aufgebaut, das ein vibrationsarmes Messen und einen Spitzen- und Probenwechsel im Vakuum ermöglicht. Der Kryostat sieht ein permanent im Vakuum befindliches Mikroskop vor und ermöglicht die thermische Ankopplung über einen Konus an das Kältebad. Durch den Kryostaten werden Messungen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 8,5 K ermöglicht.

Um bei kryogenen Temperaturen (8,5 K) für die bei optischen Messungen typischen Auflö-

sungen noch genügend Verstellbereich der Probe zu ermöglichen, wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Physik Instrumente GmbH (PI) ein dreiachsiger Piezoversteller entwickelt, der bei kryogenen Temperaturen $27 \mu\text{m} \times 27 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ Verstellbereich ermöglicht. Um diesen Verstellbereich zu ermöglichen wurden verschiedene Standard-Piezokeramiken und verschiedene Einkristalle bezüglich ihres Auslenkungsverhaltens bei tiefen Temperaturen untersucht. Durch die prinzipbedingten hohen Feldstärken in den Keramiken kommt es zu nicht linearem Verhalten wie Kriechen und Hysterese der Stapel. Um diese piezointrinsischen Eigenschaften zu umgehen, wurden alle drei Achsen mit kapazitiven Sensoren ausgestattet und linearisiert. Der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Versteller wurde hinsichtlich seiner statischen und dynamischen Eigenschaften im verwendeten Temperaturbereich charakterisiert. Zusätzlich wurde ein Piezoversteller aufgebaut, der vor allem bei kleinen Probenausschnitten eine höhere Stabilität gewährleistet. Dadurch konnte mit einer Pt/Ir Spitze bei Tunnelexperimenten atomare Auflösung auf Graphit und atomare Stufen auf einer mit Gold bedampften Glimmeroberfläche nachgewiesen werden. Für die Abstandsregelung der Nahfeldsonden wurde für den Einsatz bei variablen Temperaturen ein nicht optischer Scherkraft-Sensor entwickelt. Dieser regt die Nahfeldsonde mit einer Piezoröhre zu Schwingungen an und detektiert die Dämpfung der Schwingung bei Annäherung an die Probenoberfläche. Der Scherkraft-Sensor wurde in umfangreichen Experimenten und Simulationen soweit optimiert, bis eine reproduzierbare Abstandsregelung möglich war. Dabei wurde versucht, das Scherkraftmodul von der umgebenden Halterung weitgehend zu entkoppeln. Mit dem entwickelten Scherkraft-Sensor konnte eine z -Auflösung von $0,18 \text{ nm}$ gezeigt werden.

Durch die Forderung eines im Ultrahochvakuum einsetzbaren Mikroskops sollte die Sonde und die Probe im Vakuum ausgetauscht werden, was eine Kopplung der Nahfeldsonde zum Laser im Mikroskop erforderlich machte. Aus diesem Grund wurde ein Steckmechanismus, basierend auf kommerziell erhältlichen Glasfaserferrulen entwickelt, der die Systemglasfaser über den Temperaturbereich stabil an die Sonde im Mikroskopkopf ankoppelt.

Zur Detektion des emittierten Lichts und zur Beleuchtung der Probe wurde eine Optik aufgebaut, die sowohl einen konfokalen Betrieb als auch einen Nahfeldbetrieb des Mikroskops zulässt. Unabhängig davon kann das detektierte Signal sowohl integral mit zwei Photodetektoren (APD) detektiert, als auch über einen Faserkoppler und ein Spektrometer spektroskopiert werden. Für Letzteren wurde ein 300 mm Monochromator mit verschiedenen Gittern (150 Linien/mm 600 Linien/mm , 1200 Linien/mm) eingesetzt. Mit diesem Aufbau wurden Scherkraftmessungen auf verschiedenen Teststrukturen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu kryogenen Temperaturen ($8,5 \text{ K}$) gezeigt. Mit einer Glasfaser-Nahfeldsonde wurden Messungen in Reflexion auf Silber-Kolloiden mit 150 nm optischer Auflösung und einer Anregungswellenlänge von 532 nm ($< \lambda/2$) durchgeführt. Die verwendeten Nahfeldsonden wurden von Nanonics hergestellt und in der Arbeitsgruppe von Prof. Wiek an der Universität Bochum mit einer FIB-Anlage nachbearbeitet. Im konfokalen Betrieb des Mikroskops konnte die Halbwertsbreite der kleinsten noch aufgelösten Strukturen mit $(390 \pm 70) \text{ nm}$ abgeschätzt werden. Dies entspricht einem optischen Auflösungsvermögen von $0,73 \cdot \lambda$.

Mit Hilfe des Mikroskops wurde oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie von R6G Molekülen, die an Silber-Kolloiden adsorbiert sind, sowohl im Nahfeld als auch konfokal bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Moleküle wurden dabei in ihrem Absorptionsmaximum bei 532 nm angeregt, was zu einer zusätzlichen Verstärkung der Raman-Streuung führt und in der Literatur als Resonanz-Raman-Streuung bekannt ist. Es konnte gezeigt werden, dass die Raman-Streuung bei Temperaturen bis zu $8,5 \text{ K}$ noch nahfeldmikroskopisch nachweisbar ist. Wie theoretisch gezeigt werden konnte, verändert sich die Oberflächenverstärkung stark mit der

Temperatur, wenn die Anregungswellenlänge mit der Plasmonenfrequenz der Silber-Kolloide übereinstimmt. Für kugelförmige Silber-Kolloide wurde bei der Plasmonenresonanz eine theoretische Verstärkung um 4 Größenordnungen zwischen der Verstärkung bei Raumtemperatur und 8 K bestimmt. Der Effekt fällt bei Verwendung von Gold-Kolloiden mit einem Faktor 2 im selben Temperaturbereich weit weniger stark aus. Außerhalb dieser Resonanz scheint die Verstärkung von der Temperatur weitgehend unabhängig zu sein. In der Rechnung sind keine Resonanzphänomene der Moleküle berücksichtigt, wie sie in den Messungen mit eingehen. Die Halbwertsbreite der Plasmonenresonanz nimmt mit tiefen Temperaturen stark ab, so dass ein Effekt nur dann zu erwarten sein sollte, wenn diese Resonanz exakt getroffen wird. Da im Rahmen dieser Arbeit keine geeignete Lichtquelle zur Anregung der Plasmonen zur Verfügung stand, konnte dieses Ergebnis nicht experimentell bestätigt werden. Anhand einer Mittelung über die gemessenen Spektren wurde das Temperaturverhalten der Linienbreiten intensitätsstarker Raman-Linien untersucht. Im Rahmen der möglichen spektralen Auflösung konnte keine Veränderung der Halbwertsbreite durch Abkühlen oder veränderte Anregungsleistung beobachtet werden. Durch eine direkte Einkopplung ins Spektrometer und eine damit verbundene mögliche Verringerung der Eingangsspaltbreite kann in Verbindung mit einem hochauflösenden Gitter (1800 Linien/mm) das spektrale Auflösungsvermögen deutlich verbessert werden. Die Umsetzung dieser Einkopplung und die Verwendung einer geeigneten Lichtquelle zur Anregung von Plasmonen soll in weiterführenden Arbeiten durchgeführt werden.

Bei den verwendeten Silber-Kolloiden handelt es sich um unregelmäßig geformte Nanopartikel im Größenbereich von 50 - 300 nm, deren Verstärkungsfaktoren von dem verwendeten, theoretischen Modell (für eine Kugel) nicht vollständig beschrieben werden. Bei den durchgeführten Nahfeldmessungen konnte, durch das simultan gemessene Scherkraftsignal, eine Zuordnung des optischen Signals zum Ursprung gemacht werden. Dadurch wurde gezeigt, dass die Oberflächenverstärkung nur bei Clustern mit mehreren Kolloiden auftritt und einzeln liegende Kolloide nicht Raman-aktiv sind. Außerdem konnte die Detektion von einzelnen Molekülen durch zeitlich fluktuierende SERRS-Spektren bei 77 K und konfokaler Anregung nachgewiesen werden. Es wurde ein „blinken“ der SERRS-Intensität beobachtet. Obwohl die oberflächenverstärkte Raman-Streuung schon bei Raumtemperatur eine vibrationsaufgelöste Spektroskopiemethode für Moleküle darstellt, eröffnet das Abkühlen der Moleküle eine neue Möglichkeit, den Streuquerschnitt der Raman-Streuung zu erhöhen. Dadurch sollte es möglich sein, die hohe laterale optische Auflösung der Nahfeldmikroskopie (trotz der Driftbewegung zwischen Sonde und Parabolspiegel) bei der Detektion der oberflächenverstärkten Raman-Streuung zu nutzen. Aufgrund der nicht vorhandenen chromatischen Aberration des Parabolspiegels und der nicht notwendigen Korrektur bei unterschiedlichen Temperaturen eignet sich dieser ausgezeichnet für Messungen bei kryogenen Temperaturen.

Durch die Beleuchtung der Probe durch den Spiegel mit unterschiedlich polarisiertem Licht lässt sich zusätzlich die Lage des Feldvektors im Brennpunkt des Spiegels kontrollieren [114]. Vor allem ein Feldvektor entlang der optischen Achse ist für die Anregung eines lokalisierten Feldes am Ende einer Metallspitze im Fall des aperturlosen SNOM wünschenswert. Dies ermöglicht die weitere Verbesserung des lateralen optischen Auflösungsvermögens in den Bereich von wenigen nm. Diese Feldverstärkung an einer Metallspitze kann nur dann genutzt werden, wenn die Spitze exakt im Fokus des Parabolspiegels positioniert ist. Durch die Drift der Spitze während des Abkühlens machen solche Messungen einen zusätzlichen, in situ Verstellmechanismus der Sonde notwendig. Bei einer Implementierung dieses Verstellmechanismus würden die Abbildungseigenschaften der Optik, analog dem konfokalen Modus des Mikroskops, auch im Nahfeldmodus von

der Temperatur unabhängig sein. Dadurch würde ein weites Feld der Mikroskopie abgedeckt und eine Fülle von Experimenten ermöglicht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel.
Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy.
Phys. Rev. Lett., 49:57–61, 1982.
[1](#)
- [2] W.E. Moerner and L. Kador.
Optical Detection and Spectroscopy of Single Molecules in a Solid.
Phys. Rev. Lett., 62:2535–2538, 1989.
[1](#)
- [3] M. Fleischmann, P.J. Hendra, and A.J. McQuillan.
Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode.
Chem. Phys. Lett., 26:163–166, 1974.
[2](#), [97](#)
- [4] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari, and M.S. Feld.
Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS).
Phys. Rev. Lett., 78:1667–1670, 1997.
[2](#), [93](#), [97](#), [112](#)
- [5] S.M. Nie and S.R. Emory.
Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering.
Science, 275:1102–1106, 1997.
[2](#), [93](#), [97](#), [106](#), [112](#)
- [6] E. Hecht.
Optik.
Addison-Wesley, Bonn Paris, 1989.
[5](#), [6](#)
- [7] M. Born.
Optik - Nachdruck der 3. Auflage.
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1985.
[5](#)
- [8] D. Axelrod.
Selective imaging of surface fluorescence with very high aperture microscope objectives.
J. Biomed. Opt., 6:6–13, 1998.
[9](#), [12](#)
- [9] S.M. Mansfield and G.S. Kino.

- Solid immersion microscope.
Appl. Phys. Lett., 57:2615–2616, 1990.
10
- [10] Q. Wu, G.D. Feke, R.D. Grober, and L.P. Ghislain.
Realization of numerical aperture 2.0 using a gallium phosphide solid immersion lens.
Appl. Phys. Lett., 75:4064–4066, 1999.
- [11] M. Yoshita, T. Sasaki, M. Baba, and H. Akiyama.
Application of solid immersion lens to high-spatial resolution photoluminescence imaging
of gaas quantum wells at low temperatures.
Appl. Phys. Lett., 73:635–637, 1998.
- [12] C.D. Poweleit, A. Gunther, S. Goodnick, and José Menéndez.
Raman imaging of patterned silicon using a solid immersion lens.
Appl. Phys. Lett., 73:2275–2277, 1998.
- [13] K. Karrai, X. Lorenz, and L. Novotny.
Enhanced reflectivity contrast in confocal solid immersion lens microscopy.
Appl. Phys. Lett., 77:3459–3461, 2000.
10
- [14] T. Wilson and C. Sheppard.
Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy.
Academic Press, London Orlando, 1984.
10
- [15] R.H. Webb.
Confocal optical microscopy.
Rep. Prog. Phys., 59:427–471, 1996.
10
- [16] M. Orrit and J. Bernard.
Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal.
Phys. Rev. Lett., 65:2716–2718, 1990.
10, 11
- [17] W.P. Ambrose, Th. Basché, and W.E. Moerner.
Detection and spectroscopy of single pentacene molecules in a p-terphenyl crystal by means
of fluorescence excitation.
J. Chem. Phys., 95:7150–7163, 1991.
10, 11
- [18] L. Fleury, Ph. Tamarat, B. Lounis, J. Bernard, and M. Orrit.
Fluorescence spectra of single pentacene molecules in p-terphenyl at 1.7 k.
Chem. Phys. Lett., 236:87–95, 1995.
10, 11
- [19] A. Drechsler, M.A. Lieb, C. Debus, and A.J. Meixner.
Confocal microscopy with a high numerical aperture parabolic mirror.
Optics Express, 9:637–644, 2002.
11, 12, 29

- [20] M. Pirotta, F. Guttler, H. Gygax, A. Renn, J. Sepiol, and U.P. Wild.
Single molecule spectroscopy. fluorescence-lifetime measurements of pentacene in p-terphenyl.
Chem. Phys. Lett., 208:379–384, 1993.
11
- [21] J. Jasny, J. Sepiol, Th. Irngartinger, M. Traber, A. Renn, and U.P. Wild.
Fluorescence microscopy in superfluid helium: Single molecule imaging.
Rev. Sci. Instrum., 67:1425–1430, 1996.
11
- [22] J.-M. Segura, A. Renn, and B. Hecht.
A sample-scanning confocal optical microscope for cryogenic operation.
Rev. Sci. Instrum., 71:1706–1711, 2000.
11
- [23] M. Vácha, H. Yokoyama, T. Tokizaki, M. Furuki, and T. Tani.
Laser scanning microscope for low temperature single molecule and microscale spectroscopy based on gradient index optics.
Rev. Sci. Instrum., 70:2041–2045, 1999.
11
- [24] M.A. Lieb and A.J. Meixner.
A high numerical aperture parabolic mirror as imaging device for confocal microscopy.
Optics Express, 8:458–474, 2001.
12, 24
- [25] B. Sick, B. Hecht, and L. Novotny.
Orientational Imaging of Single Molecules by Annular Illumination.
Phys. Rev. Lett., 85:4482–4485, 2000.
12
- [26] M. Böhmer and J. Enderlein.
Orientation imaging of single molecules by wide-field epi-fluorescence microscopy.
to be published.
12
- [27] E.A. Syngé.
A Suggested Method for extending Microscopic Resolution into the Ultra-Microscopic Region.
Philosophical Magazine, 6:356, 1928.
14
- [28] E.A. Ash and G. Nicholls.
Super-resolution aperture scanning microscope.
Nature, 237:510–513, 1972.
14
- [29] D.W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz.
Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$.
Appl. Phys. Lett., 44:651–653, 1984.
14

- [30] B. Hecht, H. Bielefeldt, Y. Inouye, D.W. Pohl, and L. Novotny.
Facts and artifacts in near-field optical microscopy.
J. Appl. Phys., 81:2492–2498, 1997.
14
- [31] V. Sandoghdar, S. Wegscheider, G. Krausch, and J. Mlynek.
Reflection scanning near-field optical microscopy with uncoated fiber tips: How good is the resolution really?
J. Appl. Phys., 81:2499–2503, 1997.
- [32] B. Hecht, H. Bielefeldt, D.W. Pohl, L. Novotny, and H. Heinzelmann.
Influence of detection conditions on near-field optical imaging.
J. Appl. Phys., 84:5873–5882, 1998.
14
- [33] T. Kalkbrenner, M. Graf, C. Durkan, J. Mlynek, and V. Sandoghdar.
High-contrast topography-free sample for near-field optical microscopy.
Appl. Phys. Lett., 76:1206–1208, 2000.
14, 85
- [34] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, and V. Sandoghdar.
Optical microscopy with a single-molecule light source.
Nature, 405:325–328, 2000.
14
- [35] V. Sandoghdar, J. Michaelis, C. Hettich, C. Schmitt, J. Zitzmann, and S. Kühn.
Results and thoughts on optical microscopy using a single-molecule probe.
Single Mol., 2:277–281, 2001.
14
- [36] E. Betzig, J.K. Trautman, T.D. Harris, J.S. Weiner, and R.L. Kostelak.
Breaking the diffraction barrier: optical microscopy on a nanometric scale.
Science, 251:1468–1470, 1991.
15
- [37] R. Gallachi, S. Kölsch, H. Knepe, and A.J. Meixner.
Well-shaped fibre tips by pulling with a foil heater.
J. Microscopy, 202/1:182–187, 2001.
15
- [38] P. Hoffmann, B. Dutoit, and R.P. Salathé.
Comparison of mechanically drawn and protection layer chemically etched optical fiber tips.
J. Microscopy, 202/1:165–170, 1995.
15
- [39] T. Yatsui, M. Kouroggi, and M. Ohtsu.
Increasing throughput of a near-field optical fiber probe over 1000 times by the use of a triple-tapered structure.
Appl. Phys. Lett., 73:2090–2092, 1998.
15
- [40] S. Mononobe, T. Saiki, T. Suzuki, S. Koshihara, and M. Ohtsu.

- Fabrication of a triple tapered probe for near-field optical spectroscopy in uv region based on selective etching of a multistep index fiber.
Optics Comm., 146:45–48, 1998.
15
- [41] R. Stöckle, C. Fokas, V. Deckert, and R. Zenobi.
High-quality near-field optical probes by tube etching.
Appl. Phys. Lett., 75:160–162, 1999.
15
- [42] J.A. Veerman, A.M. Otter, L. Kuipers, and N.F. van Hulst.
High definition aperture probes for near-field optical microscopy fabricated by focused ion beam milling.
Appl. Phys. Lett., 72:3115–3117, 1998.
15
- [43] A. Bouhelier, J. Toquant, H. Tamaru, H.-J. Güntherodt, D.W. Pohl, and G. Schider.
Electrolytic formation of nanoapertures for scanning near-field optical microscopy.
Appl. Phys. Lett., 79:683–685, 2001.
15
- [44] B. Hecht, B. Sick, U.P. Wild, V. Deckert, R. Zenobi, O.J.F. Martin, and D.W. Pohl.
Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications.
J. Chem. Phys., 112:7761–7774, 2000.
15
- [45] S. Heisig and E. Oesterschulze.
Gallium arsenide probes for scanning near-field probe microscopy.
Appl. Phys. A, 66:S385–S390, 1998.
15
- [46] G. Schürmann, W. Noell, U. Staufer, and N.F. de Rooij.
Microfabrication of a combined afm-snom sensor.
Ultramicroscopy, 82:33–38, 2000.
- [47] R. Eckert, J.M. Freyland, H. Gersen, H. Heinzelmann, G. Schürmann, W. Noell, U. Staufer, and N.F. de Rooij.
Near-field fluorescence imaging with 32 nm resolution based on microfabricated cantilevered probes.
Appl. Phys. Lett., 77:3695–3697, 2000.
15
- [48] P.N. Minh, T. Ono, and M. Esashi.
Nonuniform silicon oxidation and application for the fabrication of aperture for near-field scanning optical microscopy.
Appl. Phys. Lett., 75:4076–4079, 1999.
- [49] T. Dziomba, H.U. Danzebrink, C. Lehrer, L. Frey, T. Sulzbach, and O. Ohlsson.
High-resolution constant-height imaging with apertured silicon cantilever probes.
J. Microscopy, 202:22–27, 2001.
15

- [50] F. Vargas, O. Hollricher, O. Marti, G. de Schaetzen, and G. Tarrach.
Influence of protective layers on the blinking of fluorescent single molecules observed by confocal microscopy and scanning near field optical microscopy.
J. Chem. Phys., 117:866–871, 2002.
15
- [51] W. Noell, M. Abraham, K. Mayr, A. Ruf, J. Barenz, O. Hollricher, O. Marti, and P. Güthner.
Micromachined aperture probe tip for multifunctional scanning probe microscopy.
Appl. Phys. Lett., 70:1236–1238, 1997.
15
- [52] B.J. Kim, J.W. Flamma, E.S. Ten Have, M.F. Garcia-Parajo, N.F. van Hulst, and J. Brugger.
Moulded photoplastic probes for near-field optical applications.
J. Microscopy, 202/1:16–21, 2001.
15
- [53] U.Ch. Fischer and D.W. Pohl.
Observation of single-particle plasmons by near-field optical microscopy.
Phys. Rev. Lett., 62:458–461, 1989.
15
- [54] F. Zenhausen, M.P. O’Boyle, and H.K. Wickramasinghe.
Apertureless near-field optical microscope.
Appl. Phys. Lett., 65:1623–1625, 1994.
16
- [55] N. Garcia and M. Nieto-Vesperinas.
Theory for the apertureless near-field optical microscope: Image resolution.
Appl. Phys. Lett., 66:3399–3340, 1995.
- [56] O.J.F. Martin and C. Girard.
Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex.
Appl. Phys. Lett., 70:705–707, 1997.
- [57] P.-M. Adam, P. Royer, R. Laddada, and J.-L. Bijeon.
Apertureless near-field optical microscopy: Influence of the illumination conditions on the image contrast.
Appl. Optics, 37:1814–1819, 1998.
- [58] E.J. Sánchez, L. Novotny, and X.S. Xie.
Near-Field Fluorescence Microscopy Based on Two-Photon Excitation with Metal Tips.
Phys. Rev. Lett., 82:4014–4017, 1999.
- [59] Y. Kawata, Ch. Xu, and W. Denk.
Feasibility of molecular-resolution fluorescence near-field microscopy using multi-photon absorption and field enhancement near a sharp tip.
J. Appl. Phys., 85:1294–1301, 1999.
- [60] J. Azoulay, A. Debarre, A. Richard, and P. Tchenio.
Optical contrast in apertureless microscopy.
Appl. Optics, 39:129–134, 2000.

- [61] T.J. Yang, G.A. Lessard, and S.R. Quake.
An apertureless near-field microscope for fluorescence imaging.
Appl. Phys. Lett., 76:378–380, 2000.
- [62] T. Kalkbrenner, M. Ramstein, J. Mlynek, and V. Sandoghdar.
A single gold particle as a probe for apertureless scanning near-field optical microscopy.
J. Microscopy, 202/1:72–76, 2001.
- [63] M. Labardi, S. Patanè, and M. Allegrini.
Artifact-free near-field optical imaging by apertureless microscopy.
Appl. Phys. Lett., 77:621–623, 2000.
- [64] A.V. Zayats and V. Sandoghdar.
Apertureless near-field optical microscopy via local second harmonic generation.
J. Microscopy, 202/1:94–99, 2001.
- [65] Y.C. Martin and H.K. Wickramasinghe.
Resolution test for apertureless near-field optical microscopy.
J. Appl. Phys., 91:3363–3368, 2002.
16
- [66] D. Courjon and C. Bainier.
Near field microscopy and near field optics.
Rep. Prog. Phys., 57:989–1028, 1994.
16
- [67] L. Novotny, B. Hecht, and D.W. Pohl.
Implications of high resolutions to near-field optical microscopy.
Ultramicroscopy, 71:314–344, 1998.
16
- [68] U. Dürig, D.W. Pohl, and F. Rohner.
Near-field optical-scanning microscopy.
J. Appl. Phys., 59:3318–3327, 1986.
16
- [69] A. Harootunian, E. Betzig, M. Isaacson, and A. Lewis.
Super-resolution fluorescence near-field scanning optical microscopy.
Appl. Phys. Lett., 49:674–676, 1986.
16
- [70] R.C. Reddick, R.J. Warmack, and T.L. Ferrell.
New form of scanning optical microscopy.
Phys. Rev. B, 39:767–770, 1989.
16
- [71] D. Courjon, K. Sarayedine, and M. Spajer.
Scanning tunneling optical microscopy.
Optics Comm., 71:23–28, 1989.
- [72] J.M. Vigoureux, C. Girard, and D. Courjon.
General principles of scanning tunneling optical microscopy.
Opt. Lett., 14:1039–1041, 1989.

- [73] R.C. Reddick, R.J. Warmack, D.W. Chilcott, S.L. Sharp, and T.L. Ferrell.
Photon scanning tunneling microscopy.
Rev. Sci. Instrum., 61:3669–3677, 1990.
[16](#)
- [74] R. Toledo-Crow, P.C. Yang, Y. Chen, and M. Vaez-Iravani.
Near-field differential scanning optical microscope with atomic force regulation.
Appl. Phys. Lett., 60:2957–2959, 1992.
[16](#), [17](#)
- [75] E. Betzig, P.L. Finn, and J.S. Weiner.
Combined shear force and near-field scanning optical microscopy.
Appl. Phys. Lett., 60:2484–2486, 1992.
[16](#), [17](#)
- [76] M.J. Gregor, S. Grosse, P.G. Blome, and R.G. Ulbrich.
A stand-alone scanning near-field optical microscope.
in photons and local probes, NATO ASI Series, Serie E Vol. 300, O. Marti und R. Möller
Kluwer academic publisher, Dordrecht, Niederland, Seiten 133-138, 1995.
[17](#)
- [77] D. Rugar, H.J. Mamin, R. Erlandsson, J.E. Stern, and B.D. Terris.
Force microscope using a fiber-optic displacement sensor.
Rev. Sci. Instrum., 59:2337–2340, 1988.
[17](#)
- [78] D. Rugar, H.J. Mamin, and P. Guethner.
Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy.
Appl. Phys. Lett., 55:2588–2590, 1989.
- [79] A. Moser, H.J. Hug, U.D. Schwarz, and H.-J. Güntherodt.
A miniature fibre optic force microscope scan head.
Meas. Sci. Technol., 4:769–775, 1993.
- [80] G. Tarach, M. Bopp, D. Zeisel, and A.J. Meixner.
Design and construction of a versatile scanning near-field optical microscope for fluorescence imaging of single molecules.
Rev. Sci. Instrum., 66:3569–3575, 1995.
[17](#)
- [81] P.J. Moyer and S.B. Kämmer.
High-resolution imaging using near-field scanning optical microscopy and shear force feedback in water.
Appl. Phys. Lett., 68:3380–3382, 1995.
[17](#)
- [82] M.A. Lantz, H.J. Hug, R. Hoffmann, P.J.A. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff, and H.-J. Güntherodt.
Quantitative Measurement of Short-Range Chemical Bonding Forces.
Science, 291:2580–2583, 2001.
[17](#)
- [83] K. Karrai and R.D. Grober.

- Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes.
Appl. Phys. Lett., 66:1842–1844, 1995.
17, 18
- [84] A.G.T. Ruiter, K.O. van der Werf, J.A. Veerman, M.F. Garcia-Parajo, W.H.J. Rensen, and N.F. van Hulst.
Tuning fork shear-force feedback [near field scanning optical microscopy].
Ultramicroscopy, 71:149–157, 1998.
18
- [85] R. Brunner, A. Bietsch, O. Hollricher, and O. Marti.
Distance control in near-field optical microscopy with piezoelectrical shear-force detection suitable for imaging in liquids.
Rev. Sci. Instrum., 68:1769–1772, 1997.
18, 19
- [86] D. Mulin, C. Vannier, C. Bainier, D. Courjon, and M. Spajer.
Easy-to-use unglued tip replacement near-field optical microscope with piezoelectric shear force detection.
Rev. Sci. Instrum., 71:3441–3443, 2000.
18, 19
- [87] Y. Bai, J.D. White, G. Zhang, G. Chen, and X. Hou.
Simple and convenient nonoptical shear force sensor for shear force and near-field optical microscopes.
Appl. Phys. Lett., 75:2731–2733, 1999.
18, 19
- [88] J. Barenz, O. Hollricher, and O. Marti.
An easy-to-use non-optical shear-force distance control for near-field optical microscopes.
Rev. Sci. Instrum., 67:1912–1916, 1996.
18, 19, 59
- [89] W.A. Atia and Ch.C. Davis.
A phase-locked shear-force microscope for distance regulation in near-field optical microscopy.
Appl. Phys. Lett., 70:405–407, 1997.
17
- [90] A.G.T. Ruiter, J.A. Veerman, K.O. van der Werf, and N.F. van Hulst.
Dynamic behavior of tuning fork shear-force feedback.
Appl. Phys. Lett., 71:28–30, 1997.
- [91] J. Salvi, P. Chevassus, A. Moufflard, S. Davy, M. Spajer, D. Courjon, K. Hjort, and L. Rosengren.
Piezoelectric shear force detection: A geometry avoiding critical tip/tuning fork gluing.
Rev. Sci. Instrum., 69:1744–1746, 1998.
19
- [92] D.P. Tsai and Y.Y. Lu.
Tapping-mode tuning fork force sensing for near-field scanning optical microscopy.
Appl. Phys. Lett., 73:2724–, 1998.

17

- [93] R.D. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman, P. Kindlemann, J. Hespanha, and A.S. Morse.
Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks.
Rev. Sci. Instrum., 71:2776–2780, 2000.
- 18
- [94] F.J. Giessibl.
Atomic resolution on si(111)-(7x7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork.
Appl. Phys. Lett., 76:1470–1472, 2000.
- 18
- [95] J. Rychen, T. Ihn, P. Studerus, A. Herrmann, K. Ensslin, H.J. Hug, P.J.A. van Schendel, and H.J. Güntherodt.
Operation characteristics of piezoelectric quartz tuning forks in high magnetic fields at liquid helium temperatures.
Rev. Sci. Instrum., 71:1695–1667, 2000.
- 18
- [96] Y. Seo, J.H. Park, J.B. Moon, and W. Jhea.
Fast-scanning shear-force microscopy using a high-frequency dithering probe.
Appl. Phys. Lett., 77:4274–4276, 2000.
- 18
- [97] A. Simon, R. Brunner, J.O. White, O. Hollricher, and O. Marti.
Shear-force distance control at megahertz frequencies for near-field scanning optical microscopy.
Rev. Sci. Instrum., 72:4178–4182, 2001.
- 18
- [98] R. Brunner, A. Simon, T. Stifter, and O. Marti.
Modulated shear-force distance control in near-field scanning optical microscopy.
Rev. Sci. Instrum., 71:1466–1471, 2000.
- 19
- [99] K.O. van der Werf, C.A.J. Putman, B.G. de Groot, and J. Greve.
Adhesion force imaging in air and liquid by adhesion mode atomic force microscopy.
Appl. Phys. Lett., 65:1195–1197, 1994.
- 19
- [100] H. Tamaru and K. Miyano.
Non-optical shear-force detection for near-field optical microscope.
Jpn. J. Appl. Phys., 36:L821–L823, 1997.
- 19
- [101] G.Y. Shang, C. Wang, J. Wu, C.L. Bai, and F.H. Lei.
Shear force scanning near-field optical microscope based on a piezoelectric bimorph cantilever.
Rev. Sci. Instrum., 72:2344–2349, 2001.
- 19

- [102] R.D. Grober, T.D. Harris, J.K. Trautman, and E. Betzig.
Design and implementation of a low temperature near-field scanning optical microscope.
Rev. Sci. Instr., 65:626–631, 1994.
[19](#), [21](#)
- [103] H. Ghaemi, C. Gates, and B.B. Goldberg.
Low temperature near-field spectroscopy and microscopy.
Ultramicroscopy, 57:165–168, 1995.
[19](#), [21](#)
- [104] I. Manke, D. Pahlke, J. Lorbacher, W. Busse, T. Kalka, W. Richter, and M. Dähne-Prietsch.
A low-temperature scanning near-field optical microscope for photoluminescence at semiconductor structures.
Appl. Phys. A, 66:S381–S384, 1998.
[20](#), [21](#)
- [105] T. Tokizaki, K. Sugiyama, T. Onuki, and T. Tani.
Optical fibre scanning near-field optical microscope for cryogenic operation.
J. Microsc., 194:321–324, 1999.
[20](#)
- [106] G. Eytan, Y. Yayon, I. Bar-Joseph, and M.L. Rappaport.
A storage dewar near-field scanning optical microscope.
Ultramicroscopy, 83:25–31, 2000.
[20](#), [21](#)
- [107] M.J. Gregor, S. Grosse, P.G. Blome, and R.G. Ulbrich.
Design of a scanning near field optical microscope for low temperature applications.
in photons and local probes, NATO ASI Series, Serie E Vol. 300, O. Marti und R. Möller
Kluwer academic publisher, Dordrecht, Niederlande, Seiten 133-138, 1995.
[20](#), [21](#)
- [108] J. Levy, V. Nikitin, J.M. Kikkawa, and D.D. Awschalom.
Femtosecond near-field spin microscopy in digital magnetic heterostructures.
J. Appl. Phys., 79:6095–6100, 1996.
[20](#), [21](#)
- [109] W.E. Moerner, T. Plakhotnik, Th. Irngartinger, U.P. Wild, D.W. Pohl, and B. Hecht.
Near-field optical spectroscopy of individual molecules in solids.
Phys. Rev. Lett., 73:2764–2767, 1994.
[20](#), [21](#)
- [110] Y. Durand, J.C. Woehl, B. Viellerobe, W. Göhde, and M. Orrit.
New design of a cryostat-mounted scanning near-field optical microscope for single molecule spectroscopy.
Rev. Sci. Instrum., 70:1318–1325, 1999.
[20](#), [21](#)
- [111] W. Göhde, J. Tittel, Th. Basché, C. Bräuchle, U.Ch. Fischer, and H. Fuchs.
A low-temperature scanning confocal and near-field optical microscope.
Rev. Sci. Instrum., 68:2466–2474, 1997.

- 20, 21
- [112] G. Behme, A. Richter, M. Süptitz, and Ch. Lienau.
Vacuum near-field scanning optical microscope for variable cryogenic temperatures.
Rev. Sci. Instrum., 68:3458–3463, 1997.
20, 21
- [113] M.H. Gray and J.W.P. Hsu.
A variable cryogenic temperature near-field scanning optical microscope.
Rev. Sci. Instrum., 70:3355–3361, 1999.
20, 21
- [114] M.A. Lieb.
Mikroskopie mit Parabolspiegeloptik.
Dissertation, Universität Siegen, 2002.
23, 29, 73, 123
- [115] A.G.T. Ruiter, J.A. Veerman, M.F. Garcia-Parajo, and N.F. van Hulst.
Single molecule rotational and translational diffusion observed by near-field scanning optical microscopy.
J. Phys. Chem. A, 101:7318–7323, 1997.
25
- [116] A.E. Siegman.
Lasers.
University Science Books, Sausalito, California, 1986.
26
- [117] C.A. Swenson.
Recommended values for the thermal expansivity of silicon from 0 to 1000k.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 12:179–182, 1983.
28
- [118] Guy K. White.
Experimental Techniques in Low-Temperature Physics.
Oxford Science Publications, Oxford, 1979.
28, 79
- [119] C.Y. Ho and R.E. Taylor.
Thermal Expansion of Solids.
ASM International, CINAS Data Series on Material Properties, USA, 1998.
28, 79
- [120] C. Debus, M.A. Lieb, A. Drechsler, and A.J. Meixner.
Probing highly confined optical fields in the focal region of a high NA parabolic mirror with sub-wavelength spatial resolution.
J. Microscopy, to be published, 2003.
29
- [121] M. Wutz, H. Adam, and W. Walcher.
Handbuch Vakuumtechnik - 6. Auflage.
Vieweg, Braunschweig, 1997.
30

- [122] L.J. Salerno, P. Kittel, and A.L. Spivak.
Thermal conductance of augmented pressed metallic contacts at liquid helium temperatures.
Cryogenics-UK, 33:1104–1109, 1993.
34
- [123] L.J. Salerno, P. Kittel, and A.L. Spivak.
Thermal conductance of pressed brass contacts at liquid helium temperatures.
Cryogenics-UK, 26:217–221, 1986.
34
- [124] OMICRON NanoTechnology.
Micro Piezo Slide.
US Patent No. 5,237,238; D Patent Nr. 40 23 311.
37
- [125] J. Siegel, J. Witt, N. Venturi, and S. Field.
Compact large-range cryogenic scanner.
Rev. Sci. Instr., 66(3):2520 – 2523, 1995.
40
- [126] L.J. La Comb Jr. and C.F. Quate.
Piezodriven scanner for cryogenic applications.
Rev. Sci. Instr., 59:1906–1910, 1988.
40
- [127] J.-M. Segura, A. Renn, and B. Hecht.
A sample-scanning confocal optical microscope for cryogenic operation.
Rev. Sci. Instr., 71:1706–1711, 1999.
40
- [128] D.A. Hall.
Nonlinearity in piezoelectric ceramics.
J. Mat. Sci., 36:4575–4601, 2001.
40
- [129] R.J. Behm, N. Garcia, and H. Rohrer.
Scanning Tunneling Microscopy and related Methods.
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1990.
81
- [130] C. Hamann and M. Hietshold.
Raster-Tunnel-Mikroskopie.
AkademieVerlag, Berlin, 1991.
- [131] H.-J. Günthrod and R. Wiesendanger.
Scanning Tunneling Microscopy I.
Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [132] F. Besenbacher.
Scanning tunnelling microscopy of metal surfaces.
Rep. Prog. Phys., 59:1737–1802, 1996.

- [133] L.E.C. van de Leemput and H. van Kempen.
Scanning tunnelling microscopy.
Rep. Prog. Phys., 55:1165–1240, 1992.
- [134] H. Neddermeyer.
Scanning tunnelling microscopy studies of semiconductor surfaces.
Rep. Prog. Phys., 59:701–769, 1996.
- [135] R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt.
Scanning Tunneling Microscopy II.
Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [136] R. Wiesendanger.
Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy.
University Press, Cambridge, UK, 1994.
81, 83
- [137] D.-S. Paik, S.-E. Park, W.S. Hackenberger, and T.R. Shrout.
Dielectric and piezoelectric properties of perovskite materials at cryogenic temperatures.
J. Mat. Sci., 34:469–473, 1999.
43, 45
- [138] D.E. Grupp and A.M. Goldman.
Giant piezoelectric effect in Strontium Titanate at cryogenic temperatures.
Science, 276:392–394, 1997.
43
- [139] P. Pertsch, H. Marth, P. Anger, and A. Feltz.
Low-temperature properties of piezoelectric actuators.
In *ACTUATOR 2000*, 2000.
43
- [140] Physik Instrumente (PI) GmbH & Co., editor.
NanoPositionierung 1998, produkt-katalog Tutorium:Nano-Positionieren.
Physik Instrumente (PI), Deutschland, 1998.
43
- [141] T. Becker, H. Hövel, M. Tschudy, and B. Reihl.
Applications with a new low-temperature UHV STM at 5 k.
Appl. Phys. A, 66:S27–S30, 1998.
44
- [142] Q.M. Zhang, H. Wang, N. Kim, and N.L.E. Cross.
Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics.
J. Appl. Phys., 75:454–459, 1998.
46
- [143] Physikinstrumente GmbH & Co.
Operating manual: PZ 63E capacitive sensors & E-509.Cx control electronics.
Technical report, Physikinstrumente GmbH & Co., Waldbronn Germany, 2000.
48

- [144] Y.T. Yang, D. Heh, P.K. Wei, W.S. Fann, M.H. Gray, and J.W.P. Hsu.
Vibration dynamics of tapered optical fiber probes.
J. Appl. Phys., 81:1623–1627, 1997.
53, 55, 57
- [145] R. Brunner.
Rasternahfeldmikroskopie mit biologischen Proben.
Dissertation, Universität Ulm, 1997.
55
- [146] T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar.
Frequency modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity.
J. Appl. Phys., 69:668–673, 1991.
55
- [147] G. Merziger and Th. Wirth.
Repetitorium der höheren Mathematik.
Binom Verlag, Spenge, 1991.
61
- [148] C. Obermüller and K. Karrai.
Far field characterization of diffracting circular apertures.
Appl. Phys. Lett., 67:3408–3410, 1995.
73
- [149] G. Nunes and D. Williams.
Thermal contraction of ultrahigh vacuum materials for scanning probe microscopy from 300 to 4 k.
J. Vac. Sci. Technol. B, 13 (3):1063–1065, 1995.
79
- [150] Y. S. Touloukian and ed.
Thermophysical properties of matter, vol. 13.
Plenum Press, New York, 1977.
79
- [151] Ch. Kittel.
Einführung in die Festkörperphysik.
R. Oldenbourg Verlag, München Wien, 1993.
82
- [152] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber.
Atomic force microscope.
Phys. Rev. Lett., 56:930–933, 1986.
84
- [153] Sang-Il Park and C.F. Quate.
Tunneling microscopy of graphite in air.
Appl. Phys. Lett., 48:112–114, 1986.
84
- [154] J. Schneir, R. Sonnenfeld, P.K. Hansma, and J. Tersoff.

- Tunneling microscopy study of the graphite surface in air and water.
Phys. Rev. B, 34:4979–4984, 1986.
84
- [155] D.P.E. Smith and Gerd Binnig.
Ultrasmall scanning tunneling microscope for use in a liquid-helium storage dewar.
Rev. Sci. Instrum., 57:2630–2631, 1986.
84
- [156] G. Binnig, CH. Gerber, E. Stoll, T.R. Albrecht, and C.F. Quate.
Atomic resolution with atomic force microscope.
Europhys. Lett., 3:1281–1286, 1987.
84
- [157] O. Marti, B. Drake, and P. K. Hansma.
Atomic force microscopy of liquid-covered surfaces: Atomic resolution images.
Appl. Phys. Lett., 51:484–486, 1987.
84
- [158] U.Ch. Fischer and H.P. Zingsheim.
Submicroscopic pattern replication with visible light.
J. Vac. Sci. Technol., 19:881–885, 1981.
85
- [159] J. Koglin, U.Ch. Fischer, and H. Fuchs.
Material contrast in scanning near-field optical microscopy at 1-10 nm resolution.
Phys. Rev. B, 55:7977–7984, 1997.
85
- [160] J. Ferber, U.Ch. Fischer, N. Hagedorn, and H. Fuchs.
Internal reflectionmode scanning near-field optical microscopy with the tetrahedral tip on metallic samples.
Appl. Phys. A, 69:581–589, 1999.
- [161] C. Sönnichsen, A. C. Duch, G. Steininger, M. Koch, G. von Plessen, and J. Feldmann.
Launching surface plasmons into nanoholes in metal films.
Appl. Phys. Lett., 76:140–142, 2000.
85
- [162] B. Pettinger, X. Bao, I.C. Willock, M. Muhler, and G. Ertl.
Surface-Enhanced Raman Scattering and subsurface oxygen species at microscopically well-defined Ag surfaces.
Phys. Rev. Lett., 72:1561–1564, 1994.
93
- [163] J.G. Grasselli and B.J. Bulkin.
Analytical Raman Spectroscopy.
John Wiley & Sons, New York Chichester Brisbane, 1991.
94
- [164] C.V. Raman and K.S. Krishnan.
A new Type of Secondary radiation.
Nature, 121:501, 1928.

- 94
- [165] G. Landsberg and L. Mandelstam.
Eine neue Erscheinung bei der Lichtstreuung in Krystallen.
Naturwissenschaften, 16:557, 1928.
94
- [166] J.D. Jackson.
Klassische Elektrodynamik.
Walter de Gruyter, Berlin New York, 19985.
95
- [167] D.A. Long.
The Raman Effect.
John Wiley & Sons, West Sussex, 2001.
96
- [168] D.L. Jeanmaire and R.P. van Duyne.
Surface Raman Spectroelectrochemistry.
J. Electroanal. Chem., 84:1–20, 1977.
97
- [169] M.G. Albrecht and J.A. Creighton.
Anomalously intense raman spectra of pyridine at a silver electrode.
J. Am. Chem. Soc., 99:5215–5217, 1977.
97
- [170] M. Moskovits.
Surface-enhanced spectroscopy.
Rev. Mod. Phys., 57:783–826, 1985.
97, 99
- [171] R.G. Greenler and T.L. Slager.
Method for obtaining the Raman spectrum of a thin film on a metal surface.
Spectrochim. Acta., 29a:193–201, 1973.
97
- [172] H. Reather.
Surface Plasmons.
Springer-Verlag, Berlin, 1988.
98
- [173] M. Moskovits.
Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed
on metals.
J. Chem. Phys., 69:4159–4161, 1978.
98
- [174] S.L. McCall, P.M. Platzman, and P.A. Wolff.
Surface enhanced Raman scattering.
Phys. Lett. A, 77A:381–383, 1980.
98

- [175] G.C. Schatz and R.P. van Duyne.
Handbook of Vibrational Spectroscopy, chapter Electromagnetic Mechanism of Surface-enhanced Spectroscopy.
John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2002.
98, 99
- [176] D.S. Wang and M. Kerker.
Enhanced Raman scattering by molecules adsorbed at the surface of colloidal spheroids.
Phys. Rev. B, 24B:1777–1790, 1981.
99
- [177] F.J. Garcia-Vidal and J.B. Pendry.
Collective Theory for surface Enhanced Raman Scattering.
Phys. Rev. Lett., 77:1163–1166, 1996.
99
- [178] M. Moskovits and D.P. DiLella.
in Surface-Enhanced Raman Scattering.
Eds Plenum Press, New York, 1982.
99
- [179] K. Ujihara.
Reflectivity of Metals at High Temperatures.
J. Appl. Phys., 43:2376–2383, 1972.
99, 100
- [180] J. Gersten and A. Nitzan.
Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces.
J. Chem. Phys., 73:3023–3037, 1980.
99, 100
- [181] P.T. Leung, M.H. Hider, and E.J. Sanchez.
Surface-enhanced Raman scattering at elevated temperatures.
Phys. Rev. B, 53:12659–12662, 1996.
100, 101
- [182] K.-H. Hellwege and J.L. Olsen, editors.
Landolt Börnstein, numerical data and functional relationships in science and technology
Optical constants of pure metals.
Springer-Verlag, 1985.
101, 102
- [183] P. Anger, A. Feltz, T. Berghaus, and A.J. Meixner.
Near-field and confocal surface-enhanced resonance Raman spectroscopy at cryogenic temperatures.
J. Microscopy, to be published, 2003.
102
- [184] P.C. Lee and D. Meisel.
Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols'.
J. Chem. Phys., 86:3391–3395, 1982.

102, 103

- [185] B. Pignataro, A. de Bonis, G. Compagnini, P. Sassi, and R.S. Cataliotti.
The role of micro- and nanomorphology of rough silver surfaces of different nature in surface enhanced Raman scattering effect.
J. Chem. Phys., 113:5947–5953, 2000.
106
- [186] Ch. Zander.
Abkühlung einer Farbstofflösung durch Anti-Stokes-Fluoreszenz.
Dissertation, Universität Siegen, 1991.
107
- [187] R. Hildebrandt.
Oberflächenverstärkte Resonanz-Raman-Spektroskopie und ihre Anwendung bei Biologischen Molekülen.
PhD thesis, Universität Göttingen, 1985.
108, 109
- [188] T. Vosgröne.
mündliche Mitteilung.
111
- [189] X.S. Xie and J.K. Trautman.
Optical studies of single molecules at room temperature.
Annu Rev. Phys. Chem., 49:441–480, 1998.
116
- [190] A. Otto.
Theory of First Layer and Single Molecule Surface Enhanced Raman Scattering (SERS).
phys. stat. sol. A, 188:1455–1470, 2001.
116
- [191] A. Weiss and G. Haran.
Time-Dependent Single-Molecule Raman Scattering as a Probe of Surface Dynamics.
J.Phys. Chem., 105:12348–12354, 2001.
116
- [192] A.J. Meixner, T. Vosgröne, and M. Sackrow.
Nanoscale surface-enhanced resonance Raman Scattering spectroscopy of single molecules on isolated silver clusters.
J. Lumin., 94-95:147–152, 2001.
116
- [193] E.J. Bjerneld, P. Johansson, and M. Käll.
Single Molecule Vibrational Fine-structure of Tyrosine Adsorbed on Ag Nano-Crystals.
Single Molecule, 1:239–248, 2000.
117
- [194] A. Otto.
What is observed in single molecule SERS, and why?
J. Raman Spectrosc., 33:593–598, 2002.
117

Danksagung

Die Entwicklung dieses Mikroskops beinhaltete eine Fülle von Arbeiten, die durch eine Person alleine nicht geleistet werden können. Aus diesem Grunde möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die mich bei meiner Arbeit während der Entwicklung, aber auch anschließend bei der Messphase in Siegen unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Alfred J. Meixner für die Kooperation mit der Firma Omicron NanoTechnology danken, durch die ich in der Lage war eine Promotion zu einem großen Teil in einer Firma anzufertigen. Des Weiteren möchte ich ihm für die vielen wissenschaftlichen Anregungen, Diskussionen und die Freiheit bei deren Umsetzung danken.

Auf Seiten der Firma Omicron NanoTechnology gilt mein besonderer Dank den Herren Dr. Thomas Berghaus und Dr. Albrecht Feltz, die durch ihr Engagement das Projekt maßgeblich mit vorangetrieben haben. Durch ihre große Erfahrung in der Entwicklung von Rastersondenmikroskopen, die vielen Diskussionen und Hilfestellungen konnte das Projekt zu einem erfolgreichen Ende gebracht werden. Nicht zuletzt gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung, auch noch nach der Zeit bei Omicron, was mir einen Aufenthalt bei der NFO-7 in Rochester, USA ermöglichte.

Ganz besonders danken möchte ich Dr. Andreas Lieb, der mit etwas zeitlichem Vorsprung an der Universität Siegen ein vergleichbares Mikroskop mit einem Parabolspiegel entwickelt hat und mir bei technischen Fragen jeglicher Art weiterhelfen konnte. Selbst nach seinem Umzug nach Rochester unterstützte er mich bei der Fertigstellung der Arbeit.

Für die Hilfe bei der Entwicklung und die sehr gute Arbeitsatmosphäre möchte ich mich bei dem Entwicklerteam der Firma Omicron Nanotechnology bedanken, namentlich: Chris Baker, Dr. Andreas Bettac, Dr. Matthias Fenner, Dr. Jens Martin, Georg Schäfer und Dr. Michael Wittmann. Sie haben mich in die Arbeitsweisen der Rastersondenmikroskopie im Ultrahochvakuum eingeführt und mir bei allerlei technischen Problemen weiterhelfen können.

Für die Konstruktion des Mikroskopkopfes und des Systems möchte ich mich bei den Herren Peter Kläde, Robert Mohs und Dieter Frechen bedanken. Für die, an das Mikroskop angepasste Software und Elektronik möchte ich mich bei Dr. Thomas Roth und Uwe Fuchs bedanken.

Mein Dank gilt auch den Herren Dr. Marth, Dr. Pertsch und Herr Ludwig, von der Firma Physik Instrumente in Waldbronn, für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Tieftemperatur-Rastereinheit.

Für den Aufbau der externen Optik und die Fertigung des hoch präzisen Parabolspiegels möchte ich mich bei Herrn Wlodarski von der Firma Präzisionsoptik Gera bedanken. Zusätzlich gilt ihm noch mein Dank für das leihweise Überlassen eines Autokollimators zur Justage der Optik.

Mein Dank gilt Tim Vosgröne für die Bereitstellung der Proben und Rolf Wernhardt für das Aufschneiden der Nahfeldsonden mit der FIB-Anlage.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Jörn Bonse, der mit mir das Labor teilte und mir durch viele

Diskussionen eine Hilfe war. Auch für das Besorgen des ein oder anderen Literaturzitats, nach seiner Zeit in Siegen, gilt ihm mein Dank.

Besonders möchte ich mich für die herzliche Aufnahme in der Arbeitsgruppe an der Universität Siegen in der Physikalischen Chemie I bedanken, namentlich: Christian Blum, Christina Debus, Dr. Andreas Drechsler, Dr. Herbert Knepe, Rose-Marie Neidhardt, Gregor Schulte, Matthias Steiner.

Bei Prof. Dr. O. Marti, der meine Diplomarbeit an der Universität Ulm betreute, möchte ich mich für die Übernahme der Begutachtung bedanken.

Zusätzlich gilt mein Dank noch meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten und mich während der ganzen Zeit unterstützten. Nicht zuletzt möchte ich mich noch bei meiner Frau Ulrike für die Unterstützung und das Mitkommen nach Taunusstein und Siegen bedanken.