



**Konstruktion und Aufbau eines Rastertunnel-
Fasermikroskops für die Untersuchung von Oberflächen
auf der Nanometer-Skala**

Von der Fakultät V für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky
Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

angenommene Dissertation

von Herrn Jakob, René

geboren am 22.10.1982 in Wilhelmshaven

Erstgutachter: Prof. Dr. Niklas Nilius
Zweitgutachter: Apl.-Prof Dr. Achim Kittel
Drittgutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
Tag der Disputation: 20.7.2021

Im Folgenden möchte ich danken:

Herrn Prof. Dr. Niklas Nilius für die Promotionsstelle und das Vertrauen in meine Leistung, die zum Abschluss dieses Themas geführt haben

Herrn Apl. Prof. Dr. Achim Kittel für den Pipettenzieher, der eine ausgezeichnete Spitzenform erst ermöglicht hat und das Annehmen des Zweitgutachters

Herrn Dipl.-Ing. Ralf Nustedt für die freundliche Hilfe und guten Tipps beim Herstellen verschiedener Komponenten für das Mikroskop

Herrn Dipl.-Ing. Holger Koch für die Hilfe bei den Aufnahmen der REM-Bilder

Der gesamten mechanischen Werkstatt für die einzelnen Teile, die für mein Gerät hergestellt wurden und die schnelle Hilfe auch in brenzligen Situationen

Der Elektronikwerkstatt für die Hilfe bei der Konstruktion elektrischer Gerätschaften, die mein Projekt voran gebracht haben

Der Arbeitsgruppe Rastersondenspektroskopie für die angenehme Arbeitsatmosphäre, anregende Gespräche und die schöne Zeit an der Uni

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein Hybridmikroskop entwickelt, das die Rastertunnelmikroskopie mit der optischen Nahfeldmikroskopie kombiniert. Hierzu wurde ein Beetle-Mikroskopkopf aufgebaut, mit der Möglichkeit Glasfaserspitzen zu verwenden, um gleichzeitig den Tunnelstrom und optische Signale von ein und derselben Oberflächenposition detektieren zu können, ohne Versatz in der Aufnahme. Zu diesem Zweck wurde ein Verfahren zur Herstellung optischer Glasfaserspitzen entwickelt, welche zum einen optimale Spitzenformen mit Nanometer Apexradius besitzen, zum anderen optisch transparent, elektrisch leitfähig und gleichzeitig mechanisch robust sind. Dazu wurden geeignete Quarzfasern unter Lasereinwirkung gezogen, mit einem HF-Ätzschritt stabilisiert und mit einer Chrom- und Silberschicht bedampft.

Das Mikroskop wurde nach einigen Funktionstests in eine Ultrahochvakuumkammer eingebaut. In den Experimenten wurden die Glasfaserspitzen mit verschiedenen Lasern, entweder Halbleiter oder Nd-Yag, außerhalb der Vakuumkammer angeregt. Die optischen Signale aus dem Tunnelkontakt wurden mit Hilfe eines Spiegelsystems aufgesammelt und mit einer CCD Kamera bzw. einem Photomultiplier wellenlängenaufgelöst oder integral detektiert.

Erste Experimente wurden an Ruthenium (0001)- und Titandioxid (110)- Einkristallen durchgeführt. Auf beiden Kristallen wurden monoatomare Stufenkanten im Tunnelprozess beobachtet, und damit ein topographisches Auflösungsvermögen im Nanometerbereich nachgewiesen. Optische aktive Elemente wurden durch Silberdeposition auf die Oberflächen aufgebracht. Während auf Ru (0001) die Bildung flacher Silberinseln beobachtet wurde, kam es auf der dielektrischen TiO₂ Oberfläche zum Wachstum ellipsoider Nanopartikel. Im optischen Kanal des Mikroskops wurde für beide Substrate ein deutlicher Kontrast zwischen den Silberaggregaten und der Unterlage beobachtet. Die Ag-Inseln auf Ru (0001) erscheinen dabei heller als das umliegende Substrate, weil Silber als hervorragendes plasmonisches Material die Feldverstärkung im Spitze-Probenkontakt unterstützt. Die Silberpartikel auf TiO₂, hingegen, werden dunkel in den optischen Karten abgebildet, was auf den stark absorptiven Charakter von Mie-Plasmonen in Nanometer-großen Silberaggregaten zurückzuführen ist. Anhand der erkennbaren Details in den optischen Karten konnte ein räumliches Auflösungsvermögen des optischen Kanals in der Größenordnung von 1 nm abgeleitet werden.

Abstract

As part of this doctoral thesis, a hybrid microscope was developed that combines scanning tunneling microscopy with optical near-field microscopy. In Order to achieve this, a Beetle-microscope head was set up, with the option of using glass fiber tips in order to be able to detect the tunnel current and optical signals from one and the same surface position at the same time without any offset. For this purpose, a process for the production of optical glass fiber tips was developed, which on the one hand have optimal tip shapes with a nanometer apex radius, on the other hand are optically transparent, electrically conductive and at the same time mechanically robust. For this purpose, suitable quartz fibers were drawn with a laser, stabilized with an HF etching step and coated with a chrome and silver layer.

After a few functionality tests, the microscope was installed in an ultra-high vacuum chamber. In the experiments, the fiber optic tips were excited with various lasers, either semiconductors or Nd-Yag, from outside the vacuum chamber. The optical signals from the tunnel contact were collected with the aid of a mirror system and were detected wavelength-resolved with a CCD camera or integrally with a photomultiplier.

First experiments were carried out on ruthenium (0001) and titanium dioxide (110) single crystals. Monoatomic step edges in the tunneling process were observed on both crystals, thus demonstrating a topographical resolution in the nanometer range. Optical active elements were applied to the surfaces by means of silver deposition. While the formation of flat silver islands was observed on Ru (0001), the growth of ellipsoidal nanoparticles occurred on the dielectric TiO₂ surface. In the optical channel of the microscope, a clear contrast between the silver aggregates and the Crystal was observed for both substrates. The Ag islands on Ru (0001) appear brighter than the surrounding substrate because silver, an excellent plasmonic material, supports the field enhancement in the tip-sample contact. The silver particles on TiO₂, on the other hand, are shown dark in the optical maps, which is due to the strongly absorptive character of Mie plasmons in nanometer-sized silver aggregates. Based on the recognizable details in the optical maps, a spatial resolution of the optical channel in the order of magnitude of 1 nm could be derived.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Theorie	3
2.1 Entwicklung der hochauflösenden Mikroskopie und Entwicklung des Rastertunnelmikroskops	3
2.1.1 Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops	5
2.1.2 Berechnung des Tunnelstroms.....	6
2.1.3 Lichtemission mit dem STM	11
2.1.4 Spitzeninduzierte Plasmonen	13
2.2 Optische Mikroskopie.....	16
2.2.1 Nahfeldmikroskopie (Scanning Optical Nearfield Microscopy, SNOM)	19
2.2.2 Theorie der Nahfeldmikroskopie.....	22
2.2.3 Ausbreitung des Lichts in einem Wellenleiter.....	24
2.2.4 Ausbreitung des Lichts in einer Glasfaserspitze	26
3. Aufbau eines SNOM-STM-Hybridmikroskops	32
3.1 Konstruktion des Mikroskops.....	32
3.2 Aufbau des Mikroskops	34
3.2.1 Steuerung des Mikroskops	39
3.3 Glasfaserspitzen	43
3.3.1 Ziehen der Glasfaserspitzen	45
3.3.2 Ätzen der Glasfaserspitzen.....	49
3.3.3 Bedampfen der Glasfaserspitzen	51
3.3.4 Umbau der Spitzenaufnahme.....	54
3.3.5 Eigenschaften der gezogenen und bedampften Spitzen.....	56
3.3.6 Probleme mit den aktuellen Spitzen	60
3.4 Realisierung der Optik im SNOM/STM-Hybriden.....	62
3.4.1 Optische Quelle und Lichttransport ins STM.....	65
3.4.2 Einsammeln und Detektion des Lichts	70
3.4.3 Signalverarbeitung und Rauschunterdrückung.....	74
3.4.4 Probleme mit dem aktuellen Aufbau	75
3.5 Einbau des STMs in eine Vakuumkammer	77
3.5.1 Halterung und Pumpen der Kammer	79
3.5.2 Proben transfer und Präparation	82

3.5.3	Deckelflansch und Verkabelung des STMs	85
3.5.4	Komplette Kammer und Erweiterungsmöglichkeiten des Aufbaus	86
4.	Performancetest des Mikroskop.....	88
4.1	STM/SNOM-Hybrid – Historischer Abriss.....	88
4.2	Performance des STMs.....	95
4.2.1	Funktionalität der Vakuumkomponenten des neuen STMs.....	95
4.2.2	Rauschen des Tunnelstroms.....	97
4.2.3	Scanperformance	98
4.2.4	Dämpfung des STMs.....	100
4.3	Qualität der Optik.....	100
4.3.1	Stabilität des optischen Signals	101
4.3.2	Performance der Optik.....	103
4.3.3	Verbesserungsvorschläge	107
5.	Analyse und Interpretation der wissenschaftlichen Ergebnisse	108
5.1	Auswertung der Annäherungskurven	108
5.2	Auswertung der Topographie-Bilder	115
5.3	Auswertung der Topographie/Optik-Bilder.....	118
5.3.1	Vergleich der Höhenprofile zwischen Topographie und Photon Karte.....	130
5.3.2	Effekt von Doppelspitzen auf die Photon Karte	132
5.3.3	Frequenzabhängigkeit der Photon Karte	134
5.4	Defizite in der Verwendbarkeit der Faserspitzen für STM/SNOM Mikroskopie	136
6.	Ausblick	139

1. Einleitung

Zum größten Teil sind die Elemente unseres Periodensystems in einem makroskopischen Zusammenhang gut verstanden. Die makroskopischen Eigenschaften von Metallen und ihr Verhalten sind weitgehend bekannt. Auch die außergewöhnlichen chemischen Eigenschaften werden in Katalysatoren, welche die Aktivierungsenergie einer Reaktion drastisch reduzieren, großtechnisch ausgeübt, wie im Haber-Bosch-Verfahren. Gerade wenn jedoch Katalysatoren optimiert werden sollen, ist es nötig auch die mikroskopische Struktur und den Mechanismus dahinter zu verstehen. Mit üblichen optischen Mikroskopen ist dies jedoch nicht möglich, da durch das Abbe-Limit das Auflösungsvermögen einschränkt und keine atomare Auflösung erreicht werden kann. Durch die Erfindung des Rastertunnelmikroskops (Scanning Tunneling Microscope, STM) und des Rasterkraftmikroskops (Atomic Force Microscope, AFM) konnte ein Auflösungsvermögen im Atomaren Regime erreicht werden. Damit kann die Morphologie von Oberflächen und ihre Interaktion mit Adsorbaten orts aufgelöst beobachtet werden kann. Die Schwäche dieser beiden Messmethoden ist jedoch, dass sie die optischen Eigenschaften der Oberfläche nicht detektieren. Das STM benötigt elektrisch leitende Oberflächen und arbeitet mit der lokalen Elektronendichte zur Bildgebung, während das AFM mit den repulsiven und attraktiven Kräften zwischen den Atomen arbeitet. Mit diesen Methoden kann nicht erforscht werden, wie sich die optischen Eigenschaften von Oberflächen ändern, wenn ihre Struktur verändert wird. Zwar kann mit den beiden Methoden zum Beispiel Größe und Form eines Partikels beobachtet werden, jedoch kann das optische Verhalten der Plasmonen nicht erforscht werden. Zwar gibt es schon viele Ansätze für eine optische Analyse von Oberflächen, jedoch hat bis jetzt noch keine dieser Methoden atomare Auflösung erreicht. [1] [2] [3] Gerade nanoskopische Partikel weisen aufgrund von Oberflächenplasmonen aber völlig veränderte Eigenschaften zu ihrem makroskopischen Pendant auf, wo die Effekte durch ein meist weit ausgebreitetes Elektronengas verwaschen werden. [4] [5] [6] Auch andere Materialien, wie Halbleiter oder Dielektrika zeigen unterschiedliche Effekte auf der Nanoskala. Punktdefekte oder Verunreinigung, die zumeist gezielt eingebracht werden, um einen bestimmten Effekt zu erreichen induzieren z.B. lokalisierte optische Moden im Gitter. [7] [8] [9] [10] Auch, wenn die elektronische Struktur räumlich begrenzt wird, wie bei Quantentöpfen oder Heteroübergängen, kann eine veränderte optische Antwort auf das eingehende Signal beobachtet werden. [11] [12] [13] Jedoch finden die Mechanismen auf einer Nanoskala statt und sind mit den zuvor genannten Methoden nicht messbar.

Um die optische Aktivität eines Materials auf einer atomaren Skala zu untersuchen, wird schon seit Jahren eine geeignete Methodik gesucht. Das Simulated-emission-depletion microscope (Kapitel 2.2) ist ein Ansatz, welcher das Abbe-Limit weit unterschreitet, jedoch noch nicht an eine atomare Auflösung heran reicht. [14] Mit dieser Methode können jedoch große organische Moleküle und Proteine untersucht werden. Für anorganische Moleküle, die auch im Ultrahochvakuum stabil sind, gibt es weitere Ansätze zur Untersuchung. Eine Methode ist die optische Nahfeld-Mikroskopie (Scanning Near-Field Microscopy, SNOM, Kapitel 2.2.1), die viele Realisierungsmöglichkeiten besitzt. Auch mit dem STM ist es möglich ein optisches Antwortsignal der Oberfläche zu bekommen. Diese Methodik wird als STM-Licht Emission (STM-Light emission, STM-LE) bezeichnet und verwendet Elektronen zur lokalen Anregung der Oberfläche (Kapitel 2.1.3). [15] [16]

Auch die Kathoden-Lumineszenz (Cathode-Lumineszenz, CL), [17] welche mit einem Rasterelektronenmikroskop (Scanning electron Microscopy, SEM) oder einem Transmissionselektronenmikroskop (Transmission electron Microscopy, TEM) realisiert werden kann, ermöglicht es die optischen Eigenschaften eines Materials zu untersuchen. Das zu untersuchende Material wird dazu mit einem Elektronenstrahl beschossen und vom Grundzustand in einen energetisch höheren Zustand angeregt. Beim Relaxieren zurück in den Grundzustand wird die entsprechende Lumineszenz emittiert. Diese niederenergetische Lumineszenz ist zum größten Teil ein charakteristisches Merkmal der Relaxation der Elektronen im Valenzband. Das Signal kann dann über Spiegel durch einen Spektrometer zu einer CCD-Kamera oder einem Photomultiplier geführt werden. Die grobe Auflösung dieser Methode liegt im 20 nm Bereich und liefert damit auch keine atomare Auflösung.

Die Idee dieser Arbeit ist es nun ein optisches Mikroskop mit der Möglichkeit der atomaren Auflösung zu konstruieren, mit der Möglichkeit die oben genannten Systeme zu untersuchen. Um dies zu erfüllen habe ich ein glasfaserbasiertes Beetle-type-STM entwickelt, welches zum Scannen der Oberfläche eine mit Silber bedampfte Glasfaserspitze verwendet. Durch die Glasfaserspitze wird Licht am Spitzenapex emittiert und ermöglicht simultanes Scannen von Topographie und Licht derselben Probenoberfläche. Hierbei wird das Licht durch die Nahfeldverstärkung zwischen Spitze und Probe verstärkt. Die Möglichkeiten, welche dieses Mikroskop bietet konnten in ersten Experimenten eines mit Silber bedampften Ruthenium (0001)-, sowie Titandioxid (110)- Einkristalls gezeigt werden, in denen das Adsorbat auf den beiden Kristallen ein unterschiedliches Verhalten in der optischen Karte gezeigt hat.

2. Theorie

Im folgenden Kapitel werden die Theorien vorgestellt, auf welchen das von mir gebaute Mikroskop basiert. Kapitel 2.1 befasst sich mit den Grundlagen der Rastertunnelspektroskopie, während Kapitel 2.2 die Theorien der optischen Mikroskopie behandelt.

2.1 Entwicklung der hochauflösenden Mikroskopie und Entwicklung des Rastertunnelmikroskops

Um Oberflächen von Materialien auf ihre atomare Struktur zu analysieren, ist es notwendig das Objekt unter einem Mikroskop mit einer extremen Vergrößerung zu beobachten. Hier stoßen wir auf das Problem, dass das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops nicht ausreicht, um Oberflächen hinreichend zu vergrößern. Hier kommt die Auflösungsgrenze, auch Abbe-Limit genannt, zum Tragen, was dem minimalen Abstand entspricht, bei dem zwei Objekte noch voneinander unterschieden werden können [18]

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin(\alpha)} \quad 2.1$$

Mit d als kleinstem Abstand zwischen zwei Objekten, λ als Wellenlänge, n als Brechungsindex und $\sin(\alpha)$ als halber Öffnungswinkel des Objekts. Hierbei werden n und α oft zur numerischen Apertur (NA) zusammengefasst.

Eine Möglichkeit, um das Auflösungsvermögen des Geräts zu verbessern ist, eine Quelle zu nutzen, die eine niedrigere Wellenlänge besitzt. Das wird zum Beispiel im Elektronenmikroskop genutzt, was auf den kleinen Wellenlängen von Elektronen basiert. Louis de Broglie entdeckte 1924, dass nicht nur Licht Teilchen und Wellencharakter hat, sondern auch Masseteilchen, wie Elektronen. Ihre Wellenlänge lässt sich über folgende Formel berechnen:

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{m_e * v_e} \quad 2.2$$

Mit h als Plancksches Wirkungsquantum, p_e als Impuls des Elektrons, m_e als Masse und v_e als Geschwindigkeit des Elektrons.

Wenn die Elektronen mit der Geschwindigkeit v_e weiter beschleunigt werden, kann die Wellenlänge beliebig verändert werden. Die De Broglie Wellenlänge kann auch über die kinetische Energie für den nicht-relativistischen Fall hergeleitet werden.

$$E_{kin} = \frac{m * v^2}{2} = \frac{p^2}{2 * m} \rightarrow p = \sqrt{2 * m * E_{kin}} \quad 2.3$$

2.3 eingesetzt in 2.2 ergibt:

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{\sqrt{2 * m_e * E_{kin}}} \quad 2.4$$

Wenn die Beschleunigungsspannung nun 10 V beträgt, hat das Elektron eine Wellenlänge von $3,87 \times 10^{-10}$ m. Bei einer Beschleunigungsspannung von 1000 V liegt die Wellenlänge schon bei einem Wert von $1,22 \times 10^{-11}$ m.

Die reduzierte Wellenlänge von Elektronen nutzt das im Jahre 1931 von Ernst Ruska [19] erfundene Elektronenmikroskop. Das System hat jedoch den Nachteil, dass ein aufwendiges Linsensystem zur Fokussierung des Strahls verwendet werden muss. Zudem birgt eine hohe Beschleunigungsspannung das Problem, dass die Probe während des Scannens beschädigt wird. Zudem kann das Elektronenmikroskop nur unter gutem Vakuum betrieben werden.

Eine weniger invasive Methode die Oberfläche mit Elektronen zu mikroskopieren wurde 1972 von R. Young [20] mit dem sogenannten Topografier entwickelt, welcher einen Feld-Emissions-Strom zur Abstandskontrolle nutzt. 1982 wurde das gleiche Prinzip von Binnig und Rohrer [21] verwendet, wobei sie den quantenmechanischen Tunneleffekt zur Abstandskontrolle verwendeten. Bei beiden Methoden wird eine scharfe Metallspitze mit Hilfe von Piezokeramiken nahe an die Oberfläche gebracht, die daraufhin mit Hilfe von Elektronen mikroskopiert werden kann. Bei dem Ansatz von Young ist der gemessene Strom

direkt proportional zum Abstand von der Oberfläche, während bei Binnig und Rohrer der gemessene Tunnelstrom exponentiell von der Distanz zwischen Spitze und Probe abhängt.

Dank kleiner Spannungen und einem kontaktlosen Abrastern der Oberfläche ist das Rastertunnelmikroskop (STM, Scanning tunneling microscope) eine Mikroskopiemethode, bei welcher die Oberfläche nicht zerstört wird. Ein Nachteil der Rastertunnelmikroskopie ist jedoch die Notwendigkeit einer leitfähigen Probe. Sowohl mit dem Elektronenmikroskop, als auch dem Rastertunnelmikroskop ist es möglich eine Probe auf atomarer Ebene zu untersuchen, was bis zu diesem Zeitpunkt unerreicht war. Somit haben Ruska, sowie Binnig und Rohrer zu Recht 1986 den Nobelpreis für Physik erhalten.

Das STM hat viele Anwendungsmöglichkeiten. Neben dem Abrastern der Oberfläche zur Strukturanalyse und dem Erstellen elektronischer Maps ist es auch möglich elektronische, sowie optische Eigenschaften einer Oberfläche zu messen. Durch eine hohe Robustheit kann das STM bei verschiedenen Temperaturen bis unterhalb 1Kelvin verwendet werden. Zudem kann es sowohl in hohem Druckbereich als auch im UHV die Oberfläche abrastern.

2.1.1 Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops

Wie schon in Kapitel 2.1 beschrieben, arbeitet ein STM mit einer scharfen Metallspitze. Der genaue schematische Aufbau ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

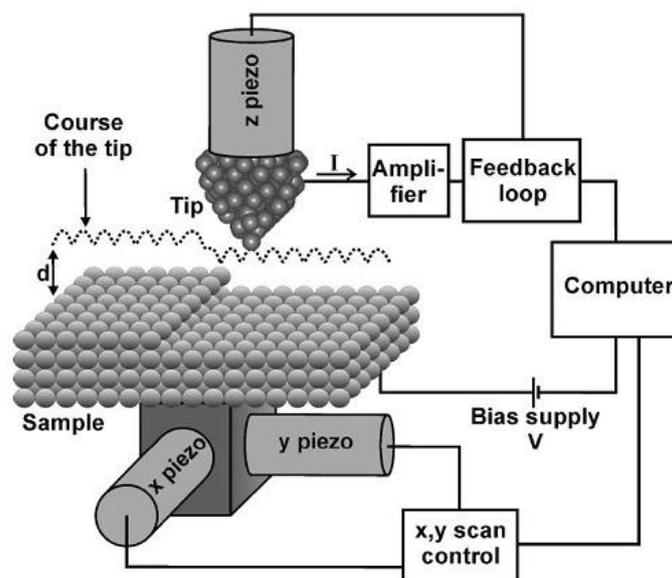


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines STMs. [22]

Um mit dem STM ein Bild aufnehmen zu können, wird die Spitze oder wie in der Darstellung die Probe auf eine Potential gelegt. Durch eine Piezokeramik kann nun die Spitze an die Probe angenähert werden. Wenn die Spitze nahe genug an die Oberfläche herangefahren wurde, können Elektronen von der Probe in die Spitze durch das Vakuum tunneln oder umgekehrt. An der Spitze kann somit ein Strom gemessen werden. Da der Strom sehr klein ist (im pA-Bereich) wird der Strom durch einen Verstärker vergrößert. Über einen Feedbackloop kann nun der Strom eingestellt werden, sodass die Spitze sich mit konstant gehaltener Distanz zu der Oberfläche bewegt. Dabei muss beachtet werden, dass der Strom exponentiell mit der Entfernung zwischen Spitze und Probe abfällt. Mit weiteren Piezokeramiken, die in Abbildung 2.1 an den Probenstisch angebracht sind, kann nun die Oberfläche in X und Y verfahren werden, womit die Probe durch die Spitze abgerastert werden kann. Mit dieser Methode ist es möglich, die Oberfläche mit einer lateralen Auflösung im Ångström-Bereich (1×10^{-10} m) abzurastern. Die Größe der Oberfläche, die ein STM abrastern kann, kann bei Raumtemperatur bis zu 10 μm groß sein. Das Problem bei so einer großen Fläche ist jedoch, dass atomare Auflösung aufgrund der Genauigkeit, mit welcher die Steuerspannung angefahren und ausgelesen werden kann. Die höchstmögliche Größe der Probenoberfläche mit atomarer Auflösung liegt um 1 μm herum [23].

2.1.2 Berechnung des Tunnelstroms

Laut klassischer Physik ist es im Prinzip nicht möglich, dass sich Elektronen innerhalb der Potentialbarriere zwischen Spitze und Probe aufhalten, jedoch wäre ein kontaktloses Arbeiten mit dem STM nicht möglich, wenn nicht dennoch ein Strom fließen würde. Das bedeutet, dass ein Elektron eine bestimmte Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der Potentialbarriere besitzt. Der zugrundeliegende Tunnelprozess der Elektronen durch eine eindimensionale Barriere ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

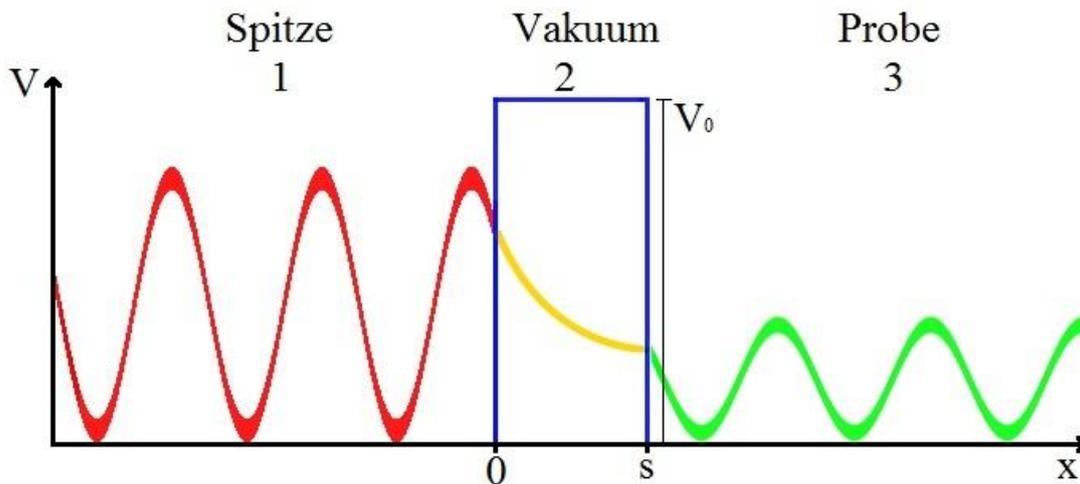


Abbildung 2.2: Darstellung der Elektronenwellenfunktion beim Passieren einer eindimensionalen Barriere. Die Amplitude der Wellenfunktion nimmt dabei exponentiell mit der Distanz zwischen Probe und Spitze ab

Das Vakuum (Bereich 2) in Abbildung 2.2 ist eine Potentialbarriere mit Höhe V_0 und einer Länge $0 < x < s$. Ein Elektron, welches von der Spitze (Bereich 1) kommt und eine Energie $E < V_0$ besitzt, würde laut klassischer Physik an der Potentialbarriere reflektiert werden, da es diese nicht passieren kann. Das Elektron außerhalb der Tunnelbarriere kann mit einer ebenen Welle $\psi_n(x)$ beschrieben werden:

$$\psi_n(x) = A_n * e^{iKx} + B_n * e^{-iKx} \quad 2.5$$

Mit dem Index $n = 1$ oder 3 , für die Wellenfunktion vor und nach der Vakuumbarriere (Bereich 1 und 3 in Abbildung 2.2) und Wellenvektor K , welcher gegeben ist mit:

$$K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad 2.6$$

Die Wellenfunktion $\psi_n(x)$ ist dabei eine Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung für das System:

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\delta^2}{\delta x^2} + V(x) \right] \psi(x) = E(x) * \psi(x) \quad 2.7$$

Für Gleichung 2.5 in dem Bereich vor der Tunnelbarriere beschreibt der erste Ausdruck der Formel, $A_1 * e^{iKx}$, die Bewegung der Elektronen auf die Barriere zu, womit aus Normierungsgründen $A_1=1$ gesetzt wird, da die Elektronen von der Spitze auf die Barriere zufließen. Der Ausdruck, $B_1 * e^{-iKx}$, beschreibt die Elektronen, die von der Potentialbarriere reflektiert werden, womit $B_1 > 0$ ist. In Bereich 3 in Abbildung 2.5 muss für den Koeffizienten $B_3=0$ gelten, da alle Elektronen ausschließlich aus der Potentialbarriere dringen und keine Elektronen auf die Barriere zu fließen. Der Koeffizient A_3 ist der Anteil der durch die Tunnelbarriere transmittierten Elektronen.

Innerhalb der Tunnelbarriere wird die ebene Welle beschrieben durch:

$$\psi_2 = A_2 * e^{kx} + B_2 * e^{-kx} \quad 2.8$$

Mit dem reellen Wellenvektor:

$$k = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad 2.9$$

da $V_0 - E > 0$ ist.

An den Punkten $x=0$ und $x=s$ müssen die Wellenfunktionen und ihre Ableitung stetig sein. Das bedeutet:

Tabelle 2.1.1: Bestimmungsgleichung für Koeffizienten A und B und ihre Ableitung an Punkt $x=0$ und $x=s$

	$x=0$	$x=s$
$\psi_x(x)$	$A_1 + B_1 = A_2 + B_2$	$A_2 e^{ks} + B_2 e^{-ks} = A_3 e^{iKs}$
$\frac{\delta\psi_x}{\delta x}$	$iKA_1 - iKB_1 = kA_2 - kB_2$	$kA_2 e^{ks} - kB_2 e^{-ks} = iKA_3 e^{iKs}$

Dabei bestimmt der Koeffizient B_1 die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron reflektiert und A_3 die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen transmittiert wird. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Teilchen reflektiert werden, ist hierbei das Betragsquadrat von B_1 : $R = |B_1|^2$. Und die Wahrscheinlichkeit, dass Teilchen durch die Barriere dringt ist gegeben mit $|A_3|^2$. Die

Transmissionswahrscheinlichkeit ist gegeben durch $T=|A_3|^2/|A_1|^2$. Mit den in Tabelle 2.1.1 gegebenen Randbedingungen ergibt sich daraus:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(K^2 + k^2)^2 \sinh^2(ks)}{4K^2k^2}} \quad 2.10$$

Da T ungleich 0 ist, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen durch die Barriere tunnelt gegeben. Für eine hinreichend große Barriere ($ks \gg 1$) ergibt sich für den Transmissionskoeffizienten T :

$$T \approx \frac{16K^2k^2}{(K^2 + k^2)^2} e^{-2ks} \quad 2.11$$

Der exponentielle Term der Formel leistet den Hauptbeitrag. Durch diese exponentielle Form hängt T stark von der Breite der Tunnelbarriere ab. Kleine Änderungen des Spitzen-Proben-Abstands führen zu einer großen Änderung des Transmissionsverhaltens der Elektronen.

Das bisherige Modell ging bis jetzt von einer eindimensionalen, rechteckigen Barriere aus mit einer ebenen Welle als Wellenfunktion. Ein realistischeres Modell zur Berechnung des Tunnelstroms hat J. Bardeen im Jahre 1961 aufgestellt, welches den Tunnelstrom über die zeitunabhängige Störungstheorie (Fermis goldene Regel) beschreibt. Hiernach ist die Wahrscheinlichkeit der Transmission zwischen zwei flachen Elektroden durch das Matrixelement $M_{\mu\nu}$ gegeben:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{2m}{\hbar} \int ds (\psi_\mu \nabla \psi_\nu^* - \psi_\nu^* \nabla \psi_\mu) \quad 2.12$$

Die Wellenfunktion ψ_μ ist die Spitzenfunktion und beschreibt die Bewegung der Elektronen im ungestörten Teil des Systems auf die Barriere zu (Abbildung 2.2 Bereich 1), während ψ_ν die Wellenfunktion der Probe ist und den Bereich nach der Störung beschreibt. (Abbildung 2.2 Bereich 3). Der Überlapp der Wellenfunktion im Integral der Formel 2.12 befindet sich an Ort s innerhalb der Störung, was in unserem Fall die Vakuum-Barriere ist. Die Transmissionsrate von einem Zustand μ in einen Zustand ν beträgt dabei $|M_{\mu\nu}|^2$. Berechnet

man nun für kleine Spannungen U_t und für eine Fermiverteilung am absoluten Nullpunkt der Temperatur erhält man für den Tunnelstrom:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U_t \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad 2.13$$

Wobei über die diskreten elektronischen Zustände E_i und E_f summiert wird.

Das Problem beim Lösen von Bardeens Ansatz ist, dass die Geometrie des Spitzenapex nicht bekannt ist. Durch die unbekanntelelektronische Struktur ist es nahezu unmöglich den Tunnelstrom korrekt zu berechnen. Tersoff und Hamann [24] [25] haben hierzu eine Annahme gemacht, um die komplizierte elektronische Struktur zu vereinfachen. Das Matrixelement $|M_{\mu\nu}|^2$ wird wie zuvor bei Bardeen aufgestellt. Für die Elektrode, welche die Probe darstellt, kann die Wellenfunktion über eine Fourier-Reihe bestimmt werden. Die Elektronen können sich bei der Wellenfunktion frei auf der Oberfläche verteilen und fallen senkrecht zur Oberfläche exponentiell ins Vakuum ab. Für die Spitze haben sie eine s-Welle mit dem Ortsvektor \vec{r}_0 als Mittelpunkt der Kugel verwendet, welche den Apex der Spitze bildet um somit die Spitzenform zu vereinfachen. Die Formel für den Tunnelstrom ergibt schließlich:

$$I \propto U \rho_s(E_F) \rho_p(\vec{r}_0, E_F) \quad 2.14$$

Für kleine Ströme ist der Tunnelstrom proportional zur Spannung U und zur Zustandsdichte ρ_p der Probe am Ort der Spitze r_0 an der Fermi-Energie E_F . Mit dieser Formel können die STM-Bilder einfacher interpretiert werden, weil die konkreten Spitzeneigenschaften ignoriert werden und das STM-Bild eine Darstellung der am Fermi-Level vorhandenen lokalen Zustandsdichte der Probe ist.

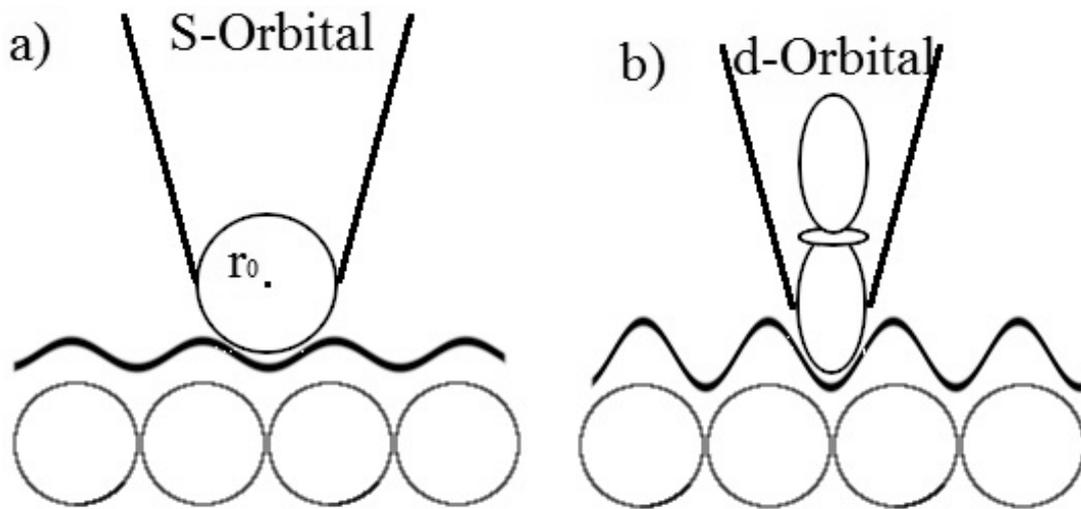


Abbildung 2.3: Weg der Spitze über die Oberfläche mit einem S-Orbital (a) und einem d-Orbital (b) als Spitzenapex

Die Vereinfachung der Spitze durch ein s-Orbital weist jedoch Mängel auf. Es konnte nicht erklärt werden, wieso das STM atomares Auflösungsvermögen erreicht. 1989 hat C. J. Chen [26] die theoretische Auflösung verbessert, indem er mit einem Wolframcluster an der Spitze gerechnet hat. Mit dem Wolfram $3d^3_z$ Orbital kann die Auflösung des STMs besser beschrieben werden, da das Orbital räumlich lokalisierter und somit das Auflösungsvermögen verbessert wird. In Abbildung 2.3 ist der Unterschied zwischen der Berechnung von Tersoff und Hamann, sowie der von Chen schematisch dargestellt.

2.1.3 Lichtemission mit dem STM

Wie in Kapitel 1 schon beschrieben, wird innerhalb dieser Arbeit ein SNOM/STM-Hybridmikroskop konstruiert, um topographische, als auch optische Informationen mit dem Mikroskop aufzunehmen. Doch auch ohne eine externe Lichtquelle ist es möglich, aus dem Tunnelkontakt heraus Lichtemission zu generieren. Die Emission wird durch zwei Mechanismen erzeugt, welche in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt sind:

- 1) Durch inelastisches Tunneln (IET). Hier wird die Energie der Elektronen zwischen Spitze und Probe zur Anregung optischer Moden genutzt
- 2) Durch heiße Elektronen in der Probe, die zum Fermi-Niveau relaxieren (Hot electron decay, HE). Hier wird ein Photon frei, nachdem das Elektron nach dem Tunneln zum Grundzustand in der Probe rekombiniert.

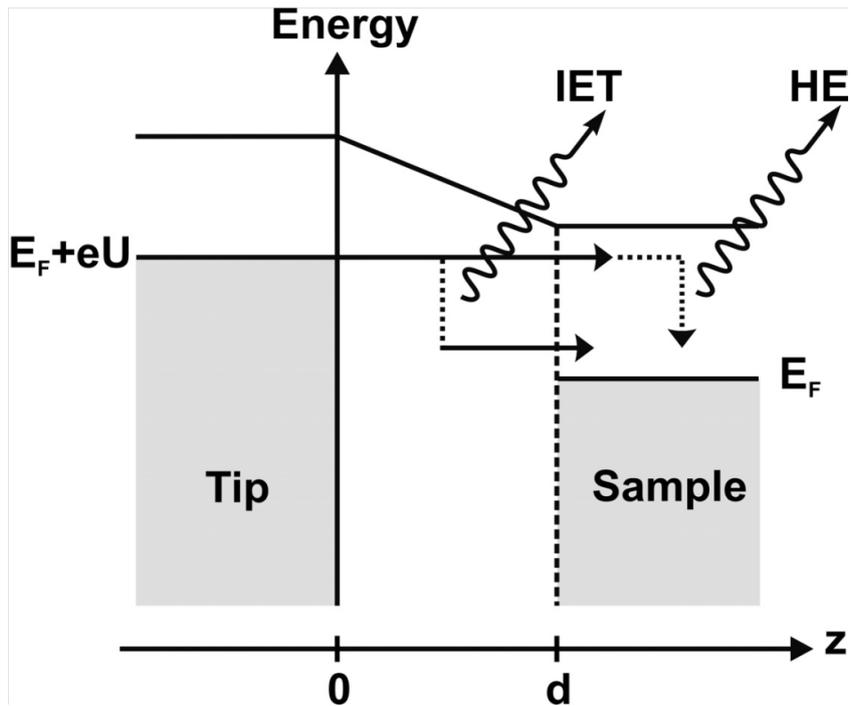


Abbildung 2.4: Die zwei möglichen Mechanismen, um aus einem Tunnelkontakt Licht zu emittieren. IET ist das inelastische Tunneln und HE beschreibt angeregte Elektronen die zum Fermi-niveau der Probe relaxieren. [27]

Die Wahrscheinlichkeit, dass die Übergangsprozesse zu einer Lichtemission führen und die Quantenausbeute kann theoretisch bestimmt werden [28]. Dabei macht der inelastische Tunnelstrom nur einen geringen Anteil des Gesamttunnelstroms aus, womit die Detektion der Photonen nicht einfach ist. Die plasmonenvermittelte Lichtemission getrieben durch den inelastischen Tunnelstrom ist bei Metall-Metall-Kontakten dominant, wobei das freie Elektronengas zu kollektiven Oszillationen angeregt wird. Bei Oxiden, Halbleitern und einzelnen Molekülen wird hingegen primär strahlende Elektronenrekombination über die Bandlücke beobachtet.

Lichtemission durch inelastisches Tunneln wurde zuerst von Lambe und McCarthy [29] beobachtet. Ihre Untersuchungen fanden an einer Metall-Isolator-Metall-Schicht statt, bei der ein Aluminiumfilm durch eine ca. 30 Ångström dicke Aluminiumoxid-Schicht von einer Metallelektrode (Ag, Au, Pb oder In) getrennt war. Wenn eine Spannung angelegt wurde, konnten sie Lichtemission aus der Grenzfläche der Elektroden beobachten. 1988 haben Gimzewski et al. explizit Lichtemission mit dem STM beobachten können [30]. In ihren Experimenten haben sie Lichtemission mit einer Iridiumspitze in einem polykristallinen Silberfilm induziert, welcher auf einem Si(111)-Wafer aufgedampft wurde.

2.1.4 Spitzeninduzierte Plasmonen

Es wurde anfänglich angenommen, dass Lichtemission aus dem Tunnelkontakt durch Oberflächenplasmonen entsteht, welche dann strahlend Energie abgeben. Die Erhaltung des parallelen Impulses verlangt hierbei, dass Plasmonen nur an Unebenheiten auf der Probe abstrahlen können. Johansson [28] hat jedoch eine Theorie aufgestellt, nach welcher die Geometrie der Oberfläche durch die Spitze gebrochen wird. Um das Problem mathematisch zu beschreiben hat er seine Theorie in zwei Teile aufgeteilt. Der erste Teil beschreibt das elektromagnetische Feld, welches in der Umgebung der Spitze aufgebaut wird. Der zweite Teil berechnet die Fluktuationen des Tunnelstroms als Ursache der Strahlung. In seiner Berechnung der Intensität des emittierten Lichts wird das elektrische Feld direkt unter der Spitze berechnet:

$$E(r, \omega) = \frac{1}{J_0} \int d^3r' E_{ind}(r, r', \omega) j(r', \omega) \quad 2.15$$

Dabei ist $E(r, \omega)$ das abgestrahlte elektrische Feld, welches weit von der Probe entfernt detektiert wird, E_{ind} das elektrische Feld an der Position der Spitze, $j(r', \omega)$ ist der inelastische Tunnelstrom. Durch das Reziprozitätstheorem der Elektrodynamik ist das Ergebnis einer Feldmessung unverändert, wenn man Quelle und Messposition vertauscht, weshalb Johansson die Formel 2.15 so nutzen konnte. In Abbildung 2.5 ist eine schematische Darstellung seiner Methode dargestellt. E_{ind} besteht dabei aus zwei Faktoren. Zum einen resultiert es aus der Kugelwelle, welche unter der Spitze durch die Laplace Funktion generiert wird und zum anderen werden die Geometrie und die Materialeigenschaften der Spitze berücksichtigt, welche zu einer Feldverstärkung $G(\theta, r', \omega)$ führen.

$$E_{ind}(r, r', \omega) = i \frac{\omega j_0}{c^2} \frac{e^{ikr}}{r} G(\theta, r', \omega) \quad 2.16$$

Die Feldverstärkungsfunktion $G(\theta, r, \omega)$ ist stark abhängig von der Geometrie des Tunnelkontakts, sowie den dielektrischen Funktionen von Spitze und Probe. Die Berechnungen, die Johansson et al. vorgenommen haben, werden mit einer Iridiumspitze und einer Silberprobe vorgenommen. In Abbildung 2.5 a) wurde der Spitzenradius R , welcher als Sphäre angenommen wird, vergrößert, während der Abstand d der Spitze zur Oberfläche

konstant gehalten wird. Damit ist das Verhalten der Emission nur von der Rate d/R abhängig. Was beobachtet werden kann ist, dass wenn der Spitzenradius vergrößert wird, G zunimmt. Dies kann damit erklärt werden, dass der Bereich, auf welchem das Grenzflächenplasmon sich ausbilden kann vergrößert wird. Bei einem Wert von ca. 3.55 eV reduziert sich G für alle Radien dramatisch. Das kann damit erklärt werden, dass sich Spitze und Probe elektromagnetisch entkoppeln, was mit der Frequenz zusammenhängt, bei welcher der Wert der dielektrischen Funktion für Silber gerade -2 beträgt. Dieser Wert für die dielektrische Funktion stellt eine dipolare Plasmonenresonanz auf einer isolierten Kugel dar. Damit ist G dominiert von der dielektrischen Funktion ϵ des Materials mit dem kleineren Imaginärteil, womit eine geringere Dämpfung des Plasmons im Material und eine größere Lichtemission einhergehen.

In Abbildung 2.5 b) ist die differentielle Strahlenleistung in Abhängigkeit der angelegten Spannung an der Probe aufgetragen. Dabei werden Proben-Spitzenabstand, sowie die Spannung gewählt, sodass der Tunnelstrom konstant bleibt. Bei einer Photonenenergie von 2,4 eV kann ein erstes Maximum beobachtet werden, das mit zunehmender Spannung größer wird und sich langsam, bis ca. 4 V verschiebt. Ab 4 V reduziert sich die Intensität wieder drastisch. Der anfängliche Anstieg der Lichtintensität kann mit einem starken Anstieg von Zerfallskanälen um 2,4 eV herum erklärt werden. Wenn die Spannung erhöht wird, vergrößert sich aber gleichzeitig der Spitzen-Proben Abstand. Dies führt zur Verringerung der elektromagnetischen Kopplung und damit zur Verringerung der Feldverstärkung G , womit die Lichtintensität abnimmt.

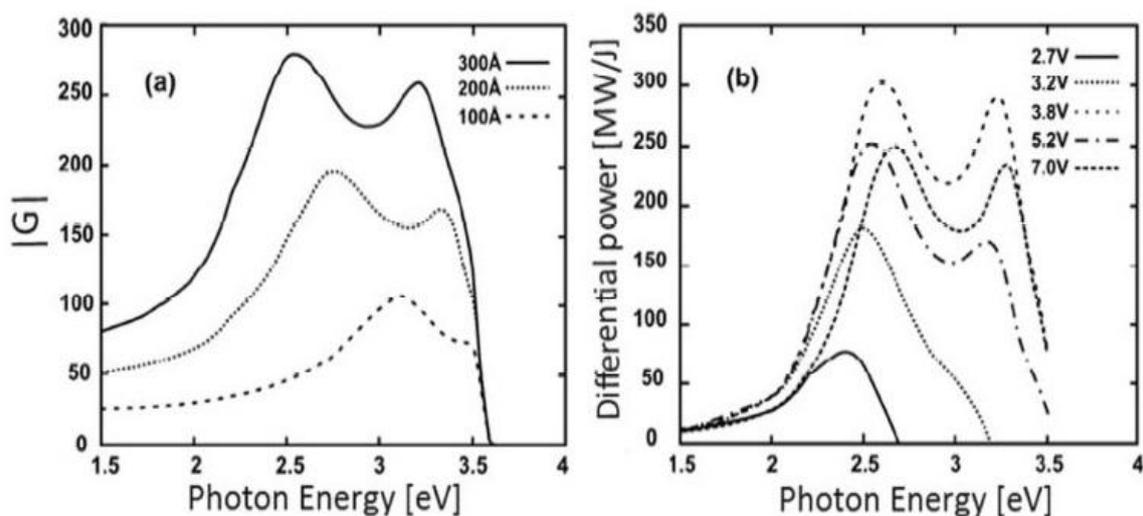


Abbildung 2.5: Verstärkungscharakteristik für einen Tunnelkontakt zwischen einer Iridiumspitze und einer Silberprobe. a) Abhängigkeit der Verstärkungsfunktion von dem Spitzenradius. b) Abhängigkeit der differentiellen abgestrahlten Leistung von der angelegten Spannung. [28]

Die inelastische Stromdichte $j(\mathbf{r}', \omega)$ in Gleichung 2.15 kann definiert werden mit:

$$j(\mathbf{r}', \omega) = -i \frac{e\hbar}{2m} \left(\frac{\delta\psi_f^*}{\delta z'} \psi_i - \psi_f^* \frac{\delta\psi_i}{\delta z'} \right) (\mathbf{r}') \quad 2.17$$

Mit ψ_i in der Probe als Anfangszustand und ψ_f in der Spitze als Endzustand des Systems. Werden Gleichungen 2.16 und 2.17 in 2.15 eingesetzt, ergibt sich:

$$E(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\omega}{c^2} \frac{e^{ikr}}{r} \frac{e\hbar}{2m} \int d^3r' G(\theta, r', \omega) \left(\frac{\delta\psi_f^*}{\delta z'} \psi_i - \psi_f^* \frac{\delta\psi_i}{\delta z'} \right) \quad 2.18$$

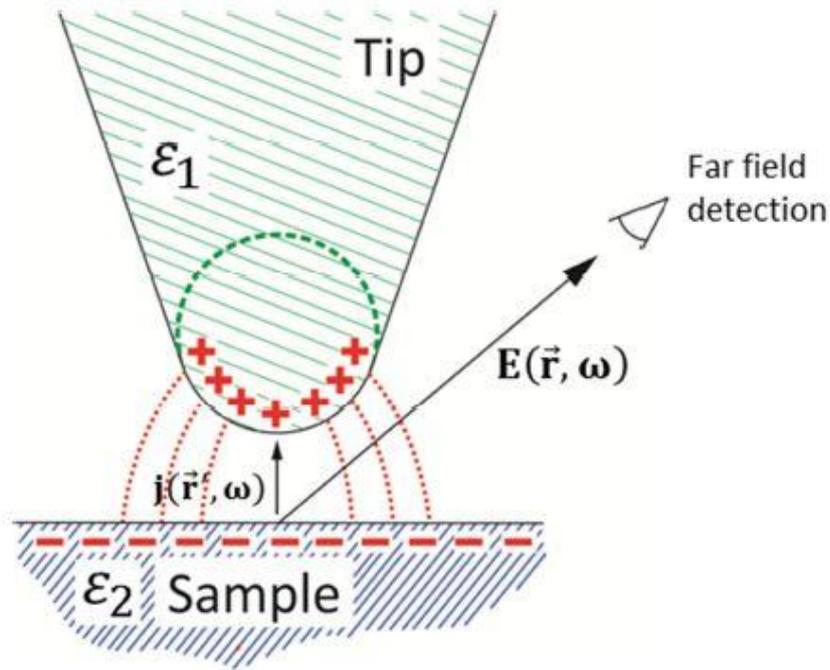


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Modells von Johansson et al. um die Feldverstärkung innerhalb eines Tunnelkontakts zu berechnen [31]

Die totale emittierte Strahlungsleistung (Intensität der Photonemission) pro Raumwinkel und Photonenergie ist gegeben mit:

$$\frac{d^2P}{d\Omega d(\hbar\omega)} = 2c\epsilon_0 \sum_{i,f} r^2 |E(\mathbf{r}, \omega)|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \quad 2.19$$

Dabei ist $E(r,\omega)$ schon definiert in Formel 2.18, ϵ_0 ist die dielektrische Funktion, c die Lichtgeschwindigkeit. Diese Methode wurde zum ersten Mal von Berndt et al. [15] eingesetzt.

2.2 Optische Mikroskopie

Mit dem menschlichen Auge ist es möglich Gegenstände bis in den Mikrometerbereich zu erkennen. Das beste Beispiel für dieses Auflösungsvermögen ist die Dicke eines menschlichen Haars, welches zwischen 50 und 80 μm dick sein kann. Sobald es diesen Bereich unterschreitet reicht das menschliche Auge allein nicht mehr aus, um Gegenstände erkennen zu können. Mit Hilfe von Optiken, wie Linsen, welche aus einer rotationssymmetrischen Glasscheibe mit zwei konkaven Ausbuchtungen bestehen, können kleinere Gegenstände und Oberflächen betrachtet werden. Jedoch konnte das Auflösungsvermögen erst mit einem Mikroskop deutlich verbessert werden. 1609 stellte Zacharias Janssen das erste Mikroskop mit zwei Linsen vor. Als gelernter Optiker verstand er sich auf das Schleifen von Gläsern, jedoch mangelte es den Linsen an Präzision, sodass die Bilder verzerrt wurden.

Ende des 17ten Jahrhunderts konnten die Mikroskope von Antonie van Leeuwenhoek (Abbildung 2.7) Erfolge erzielen, als er unter anderem 1668 bestätigen konnte, dass rote Blutkörperchen durch Kapillaren fließen. Sein Mikroskop bestand aus einer einzigen, dafür perfekt glatten Linse, mit der bisher unerreicht scharfe Bilder beobachtet werden konnten. Mikroskope wurden immer weiter verbessert und erreichen heute eine Auflösungsgrenze von bis zu 500 nm. Das hohe Auflösungsvermögen ist der Zusammenarbeit von Abbe und Zeiss zu verdanken. Abbe hat Berechnungen angestellt, nach denen das Mikroskop von Zeiss verbessert wurde.

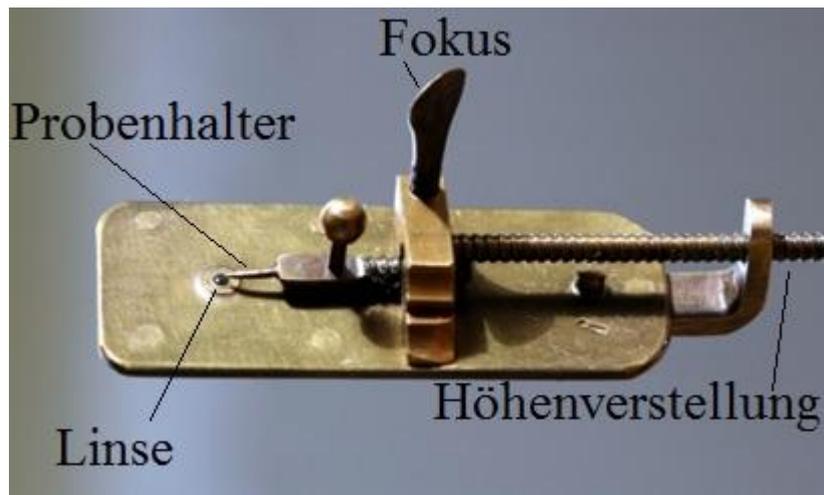


Abbildung 2.7: Van Leeuwenhoek Mikroskop. [32]

Die optische Mikroskopie konnte mit der Entwicklung des Konfokalen Mikroskops, dessen Prototyp 1955 von Marvin Minsky [33] entwickelt wurde, weiter vorangetrieben werden. 1969 entwickelten Egger und Davidovits dieses Mikroskop weiter, indem sie statt einer üblichen Lichtquelle einen Laser verwendeten [34]. Bei diesem Verfahren wird der Laser durch eine single-mode Glasfaser oder eine Lochblende geführt, wodurch es räumlich gefiltert und ein sauberes Gaussprofil gewährleistet wird. Nachdem das Licht die Glasfaser durchlaufen hat, wird es durch eine Linse auf die Probe kollimiert. Mit dieser punktförmigen Quelle wird die Probe abgerastert. Diese Mikroskopie-Art arbeitet mit einer Fokusebene, von welcher das Bild aufgenommen wird. Licht, welches nicht auf dieser Ebene liegt und sich auch nicht auf der optischen Achse befindet, kann die kleine Lochblende vor dem Detektor nicht treffen und diesen somit nicht erreichen. In Abbildung 2.8 ist eine Darstellung des optischen Aufbaus eines konfokalen Mikroskops zu sehen.

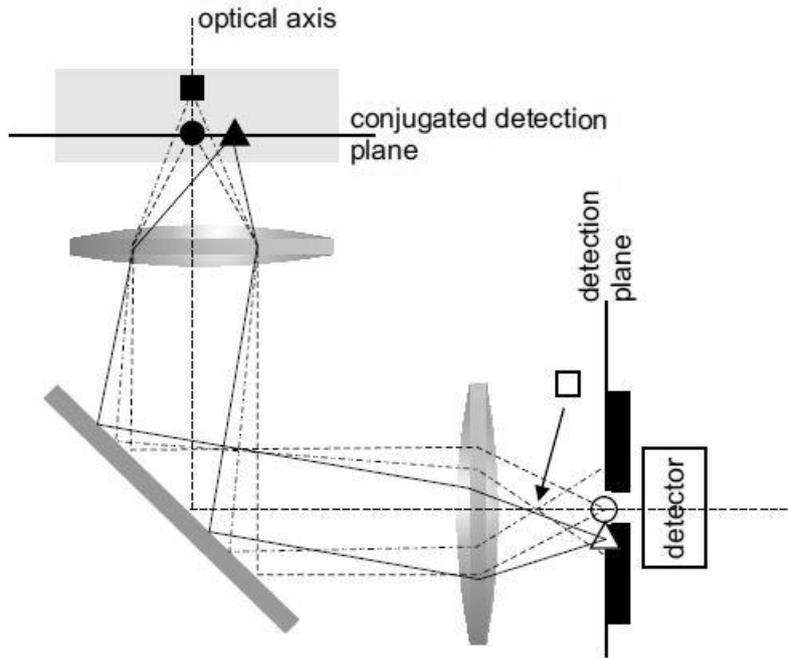


Abbildung 2.8: Strahlengang eines Konfokal Mikroskops. [1]

In Abbildung 2.8 ist als Kreis die Stelle dargestellt, welche auf der optischen Achse, sowie auf der Fokusebene liegt und damit den Detektor erreichen kann. Als Dreieck ist eine Stelle der Probe dargestellt, die zwar auf der Fokusebene liegt, durch einen Versatz von der optischen Achse aber nicht den Detektor erreicht. Als Viereck ist eine Stelle der Probe zu sehen, die zwar auf der optischen Achse liegt, durch einen Versatz zur Fokusebene, jedoch nicht im Detektor fokussiert wird.

Mit dem Konfokalen Mikroskop können Auflösungen um 200 nm erreicht werden, womit das Abbe-Limit für sichtbares Licht unterschritten wird.

Einen weiteren Fortschritt konnte Stefan Hell 1994 mit der Stimulated-Emission-Depletion (STED) Mikroskopie erreichen [35]. Dieses Verfahren arbeitet mit zwei Lasern, einem punktförmigen Laser, der einen kurzen Impuls zur Anregung erzeugt und einem verzögerten und längeren Laserpuls, welcher für eine stimulierte Emission sorgt, der das angeregte Elektron gezielt in den Grundzustand zurückbefördert. Dieser zweite Laser ist ringförmig und rot-verschoben zum ersten Laser. Mit dieser Mikroskopie Methode können Auflösungen von bis zu 50 nm erreicht werden. Für diese Entdeckung hat Stefan Hell 2014 den Nobelpreis in Chemie erhalten. In Abbildung 2.9 ist das STED-Mikroskop mit seinen Eigenschaften schematisch dargestellt.

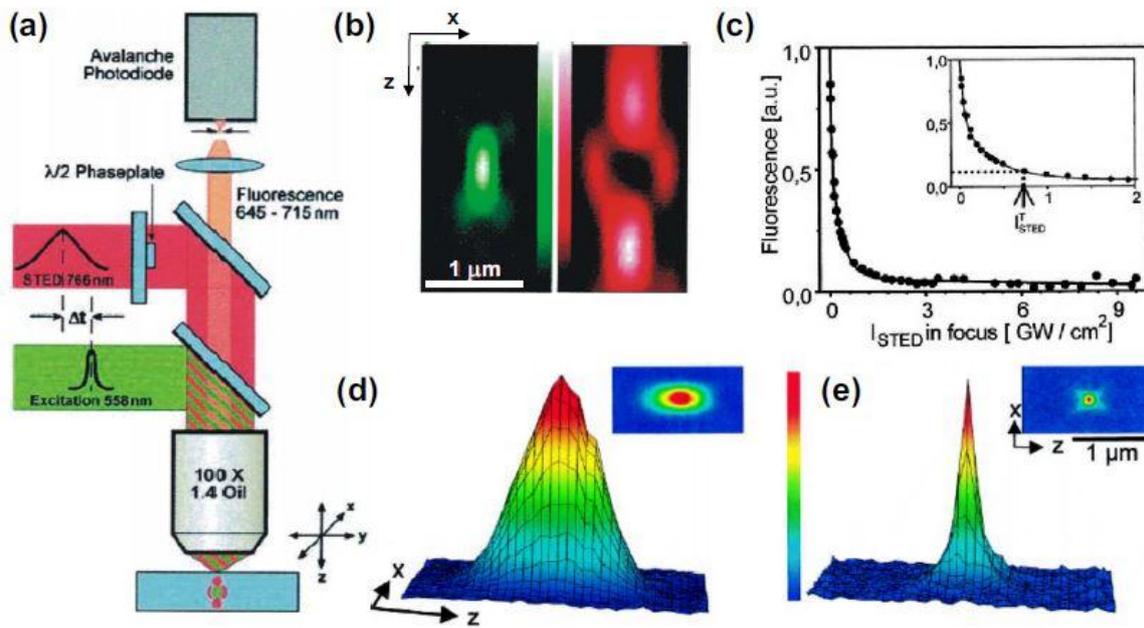


Abbildung 2.9: Darstellung eines STED-Mikroskops. a) stellt den experimentellen Aufbau dar mit einem kurzen Anregungspuls und einem Rotverschobenen STED puls. In b) ist der grüne Anregungsimpuls, sowie der Ringförmige STED Impuls dargestellt. c) Fluoreszenz aus dem Konfokalkvolumen in Abhängigkeit der STED Intensität. d) und e) Punktspreizfunktion ohne und mit STED-Laser. [35]

2.2.1 Nahfeldmikroskopie (Scanning Optical Nearfield Microscopy, SNOM)

Im vorangegangenen Kapitel wurde der Werdegang der optischen Mikroskopie dargelegt, welche stark durch das Abbe-Limit beschränkt ist. Es ist jedoch auch möglich mit dem sichtbaren Wellenlängenbereich das Abbe-Limit zu unterschreiten. Durch ein Auflösungslimit von ca. 5 nm wird eine atomare Auflösung jedoch nicht erreicht. Edward Hutchinson Synge hatte 1928 [36] die Theorie aufgestellt, dass Licht unterhalb seiner Wellenlänge zum Mikroskopieren verwendet werden kann, indem die Probe durch eine extrem kleine Lochblende (100 nm Loch) beleuchtet wird. Diese Theorie konnte 1972 von E.A. Ash und G. Nicholls [37] bestätigt werden. Sie haben in einem Versuch Mikrowellen ($\lambda = 3$ cm) durch eine 1,5 mm große Öffnung gestrahlt und konnten so eine Auflösung von $\lambda/60$ erreichen. Das erste SNOM, welches das sichtbare Lichtspektrum (488 nm) verwendet, wurde 1984 von

D.W. Pohl, W. Denk und W. Lanz entwickelt [38]. Eine Quarzspitze mit einer Apertur von maximal 20 nm wird wenige Nanometer an die Oberfläche herangebracht. Durch die Quarzfaser wird dann Licht auf die Probe gestrahlt und hinter dieser detektiert. Dieser Mikroskopier-Modus nennt sich „Illumination Mode“. Neben dem „Illumination Mode“ gibt es noch weitere Möglichkeiten ein SNOM zu betreiben, welche in Abbildung 2.10 dargestellt sind. Im „Collection Mode“ wird die Probe von der Rückseite beschienen, woraufhin das Licht von der Glasfaser Spitze aufgesammelt und zu einem Detektor geleitet wird. Beim „Reflection Mode“ handelt es sich um einen Prozess, bei dem die Probe durch die Spitze angestrahlt und die Reflektion der Oberfläche mit einem Detektor gemessen wird. Im „Total Reflection Mode“ wird das Licht auf der Rückseite der Probe reflektiert und Streulicht durch die Glasfaser eingefangen. Schließlich gibt es noch den „Illumination-Collection Mode“, indem das Licht durch die Glasfaser geleitet und mit dieser gleichzeitig detektiert wird. Wie schon weiter oben erwähnt, haben die SNOM-Glasfasern an der Spitze oft einen nicht bedampften Bereich, durch welchen das Licht austreten kann, die Apertur. Es werden auch Spitzen ohne Apertur verwendet, Die meist aus Metall sind und mit einem Laser von außen angeregt werden, wobei das Licht als Plasmon über die Oberfläche der Spitze zum Spitzenapex wandert.

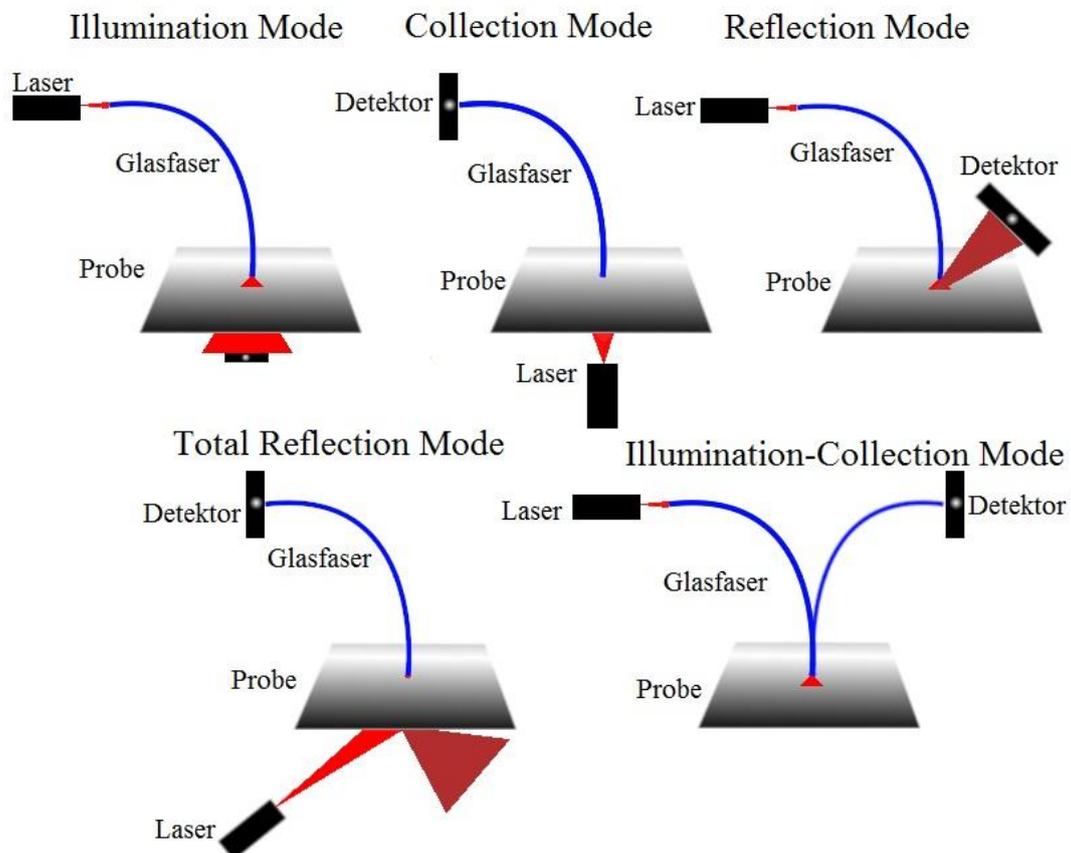


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der einzelnen Messmodis eines Nahfeldmikroskops.

Um mit einem SNOM messen zu können, muss die Spitze in ein Nanometer-Bereich an die Oberflächen herangebracht werden. Da es in diesem Abstandsbereich unmöglich ist, die Spitze optisch zu kontrollieren und über die Oberfläche rastern zu lassen, werden für die Abstandsregelung die Prinzipien vom STM oder AFM (Atomic Force Microscopy, Rasterkraftmikroskopie) verwendet. Bei der Kopplung mit dem STM wird ausgenutzt, dass dieses für den Tunnelkontakt in den Sub-Nanometerbereich an die Oberfläche herangefahren wird. Dazu bleibt eine Nano-Spitze neben der Apertur stehen, die dann das Tunneln übernimmt und mit einem Feedbackloop eine konstante Distanz zur Oberfläche garantieren kann. Im AFM werden die anziehenden und abstoßenden Kräfte der Atome ausgenutzt, um die Distanz zur Probenoberfläche einzustellen. Dazu wird die Spitze an einem Cantilever befestigt, welcher bei Annähern an die Probe durch die entstehenden Kräfte durchgebogen wird und so die Distanz hält. Das Durchbiegen des Cantilevers wird mit einem Lichtzeiger gemessen. Die Oberseite des Cantilevers wird mit einem Laser bestrahlt und die Reflektion des Lasers zeigt auf eine Photodiode mit zwei oder vier Segmenten. Wenn der Cantilever sich durchbiegt verschiebt sich der Laser auf der Photodiode und der Abstand kann gemessen werden. In Abbildung 2.11 ist dies schematisch dargestellt. Mit einer 4 teiligen Diode kann zusätzlich ein seitliches Ausscheren des Cantilevers gemessen werden.

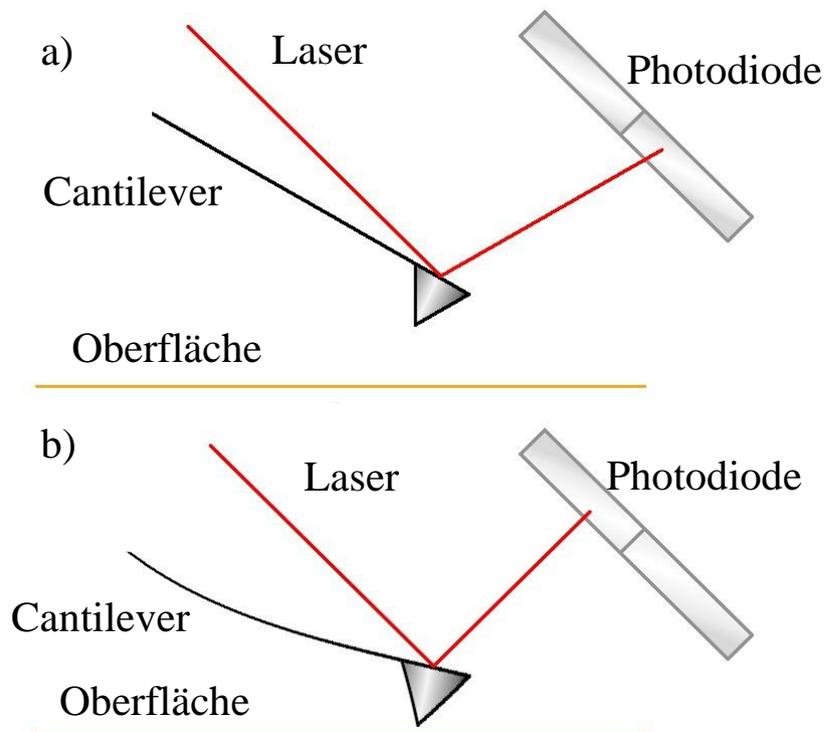


Abbildung 2.11: Lichtzeiger zur Messung des Abstands. a) Cantilever ist entspannt und der Laser zeigt auf die untere Diode. b) Cantilever ist durchgebogen und das obere Segment der Photodiode wird bestrahlt.

Im Falle eines modernen AFMs kann die Abstandsmessung durch eine Stimmgabel vollzogen werden. Die Stimmgabel schwingt mit einer Eigenfrequenz, typischerweise mit 30-40 kHz. Wird die Stimmgabel an die Oberfläche angenähert, verändert sich ihre Eigenfrequenz um wenige Hertz. Diese Veränderung kann zur Regulierung der Distanz verwendet werden.

2.2.2 Theorie der Nahfeldmikroskopie

Um das Abbe-Limit zu unterschreiten, muss zunächst eine evaneszente Welle generiert werden. Eine solche Welle entsteht an Grenzflächen zwischen Medien und an Nanostrukturen, wie einer Lochblende mit einem Apertur-Radius $r \ll \lambda$, also viel kleiner, als die Wellenlänge des eingestrahltten Lichts (Abbildung 2.12).

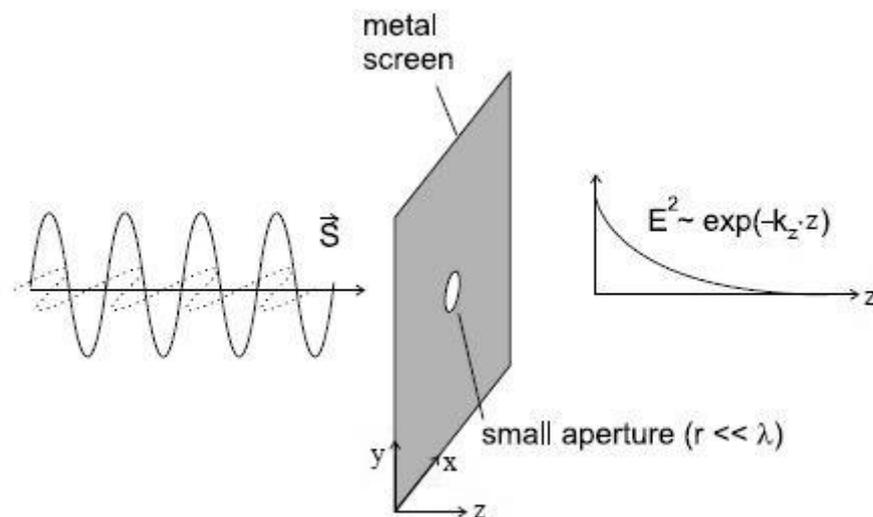


Abbildung 2.12: Durch die Beugung der elektromagnetischen Welle an einer Apertur, die kleiner als die Wellenlänge ist, entsteht ein evaneszentes Feld hinter der Blende, welches exponentiell abfällt. [39]

Das einfallende Licht kann mit einer ebenen Welle beschrieben werden, wobei z die Ausbreitungsrichtung ist:

$$A(z) = A_0 e^{-i(k_z z - \omega t)} \quad 2.20$$

Mit dem Betrag des Wellenvektors $|k_z| = \frac{2\pi}{\lambda_z}$. Der Wellenvektor setzt sich dabei aus allen drei Raumrichtungen zusammen, mit z parallel zur Ausbreitungsrichtung (k_{\parallel}) und x, sowie y als magnetische, sowie elektrische Komponente, senkrecht zur Ausbreitungsrichtung (k_{\perp}). Die propagierende Welle ist aus allen drei Raumrichtungen zusammengesetzt und wird durch Formel 2.21 beschrieben:

$$\vec{k}_0^2 = \vec{k}_x^2 + \vec{k}_y^2 + \vec{k}_z^2 = \varepsilon\mu \frac{\omega^2}{c^2} \quad 2.21$$

Und umgeformt auf die Ausbreitungsrichtung:

$$\vec{k}_z^2 = \sqrt{\varepsilon\mu \frac{\omega^2}{c^2} - \vec{k}_x^2 - \vec{k}_y^2} \quad 2.22$$

Das bedeutet, dass die Ausbreitungsrichtung z der Welle von den Komponenten x und y abhängig ist. Damit ist der größte übertragene Wellenvektor gegeben durch:

$$\vec{k}_x, \vec{k}_y < \vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad 2.23$$

Damit k im sub-Abbe-Limit existiert, müssen k_x und k_y also größer werden. Damit dies geschieht, müssen die Wellenvektoren imaginär werden. Innerhalb des Spalts wird die propagierende Welle in einen Bereich gezwungen, der kleiner, als das Abbe-Limit ist. Dabei wird der senkrechte Teil von k imaginär. Somit gilt für den Teil nach der Blende:

$$A \approx A_0 e^{-(k_{\perp} x)} \quad 2.24$$

Hinter der Blende existiert die Welle weiter, jedoch mit sich reduzierender Intensität. Hier breitet sich ein evaneszentes Feld aus. Wenn in der Nähe der Blende eine Glasfaser zum Einkoppeln des evaneszenten Felds vorhanden ist, kann dies weiter propagieren, wobei die Intensität reduziert zu der Welle vor der Blende ist. Dieser Mechanismus wird auch als optischer Tunneleffekt bezeichnet. Hierbei trifft der Wellenvektor auf ein Material mit höherem Brechungsindex, als in dem derzeitigen Material. Ein Teil der Intensität wird in das Material transmittiert, wobei man von frustrierter Totalreflexion spricht. Dadurch wird das evaneszente Feld wieder in eine propagierende Welle überführt.

Das Berechnen des Feldes innerhalb eines sub-Nanometer großen Loches ist nicht so trivial. Die Fresnelschen Gleichungen reichen nicht aus, um die Brechung von Licht an einem Loch, welches kleiner, als die Wellenlänge ist zu beschreiben. Das Problem wurde von Bethe berechnet und später von Bouwkamp korrigiert. Er hat das Feld für eine schmale Scheibe berechnet und dann mit dem babinetschen Prinzip auf eine Apertur umdefiniert. Dieser Ansatz wird Bethe- Bouwkamp-Theorie genannt. In Abbildung 2.13 ist eine Darstellung der Werte, wobei sich die Welle in Z-Richtung ausbreitet, mit den senkrechten Komponenten X und Y.

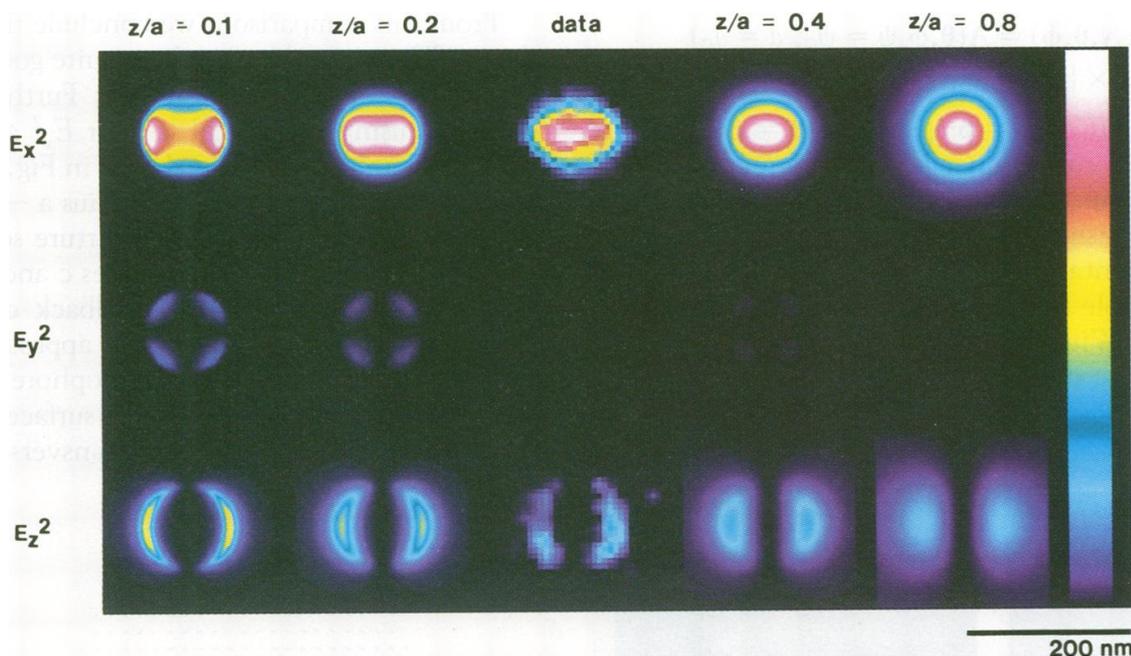


Abbildung 2.13: Berechnung von x-polarisiertem Licht nach der Bethe und Bouwkamp-Theorie. z beschreibt den Durchmesser der Apertur und a beschreibt den Abstand zu der Apertur. [40]

2.2.3 Ausbreitung des Lichts in einem Wellenleiter

Um das Nahfeld des Lichts zum Mikroskopieren einer Oberfläche zu verwenden, gibt es, wie in Kapitel 2.2 dargestellt, zwei Möglichkeiten. Entweder wird das Licht per Fernfeld auf die Probe gestrahlt und das Nahfeld detektiert oder das Licht wird im Nahfeld auf die Probe gestrahlt und mit einem Detektor im Fernfeld eingefangen. Auf beiden Wegen ist es notwendig, dass sich das Licht in einem Lichtwellenleiter bewegt. Hierbei handelt es sich um einen dielektrischen Wellenleiter zum Transport elektromagnetischer Strahlung mit einem Wellenlängenbereich vom UV- (350 nm) bis hin zum IR-Spektralbereich (2500 nm). Der Lichtwellenleiter besteht aus einer Glasfaser, zumeist mit einem Quarzglaskern, sowie einem

ihn umgebendes Cladding. Das Cladding ist dabei mit Bor oder Fluor dotiert und verringert so den Brechungsindex. Im Allgemeinen gibt es drei unterschiedliche Arten von Wellenleitern, die in Abbildung 2.14 dargestellt sind. Es gibt die Singlemode-Faser (b), bei welcher im Quarkern eine einzige Mode transportiert wird. Der Brechungsindex steigt dabei vom Mantel (n_2) zum Kern (n_1) sprunghaft an ($n_2 < n_1$). Die Leitung des Lichtes entsteht dabei durch die Totalreflexion an der äußeren Schicht

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad 2.25$$

In Abbildung 2.14 a) ist eine Multimode-Faser gezeigt, die ähnlich zur Singlemode-Faser funktioniert mit dem Unterschied, dass die Glasfaser mehrere Moden gleichzeitig transportiert. Durch die stufenartige Veränderung des Brechungsindex werden diese Glasfasern auch Stufenindex-Fasern genannt. Ein Problem, was bei einer Multimode-Faser entstehen kann, ist ein Gangunterschied durch die sich unterschiedlich schnell ausbreitenden Moden. Solange die Glasfaser kurz gehalten wird und wenig gebogen ist, hält sich der Gangunterschied in Grenzen. Um den Gangunterschied zu reduzieren, kann eine Gradientenindex-Faser benutzt werden (Abbildung 2.14 c). Bei dieser Glasfaser nimmt der Brechungsindex von der Mitte des Quarkerns nach außen hin graduell ab. Moden, die sich vom Faserkern weiter nach außen hin ausbreiten legen, wie bei der Multimode-Faser, zwar einen längeren Weg zurück, hohlen jedoch durch den Geringeren Brechungsindex zeitlich wieder auf, wie aus der Definition des Brechungsindex ersichtlich:

$$n = \frac{c_0}{c_m} \quad 2.26$$

Hierbei ist c_0 die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Vakuum und c_m die Ausbreitungsgeschwindigkeit in einem Medium.

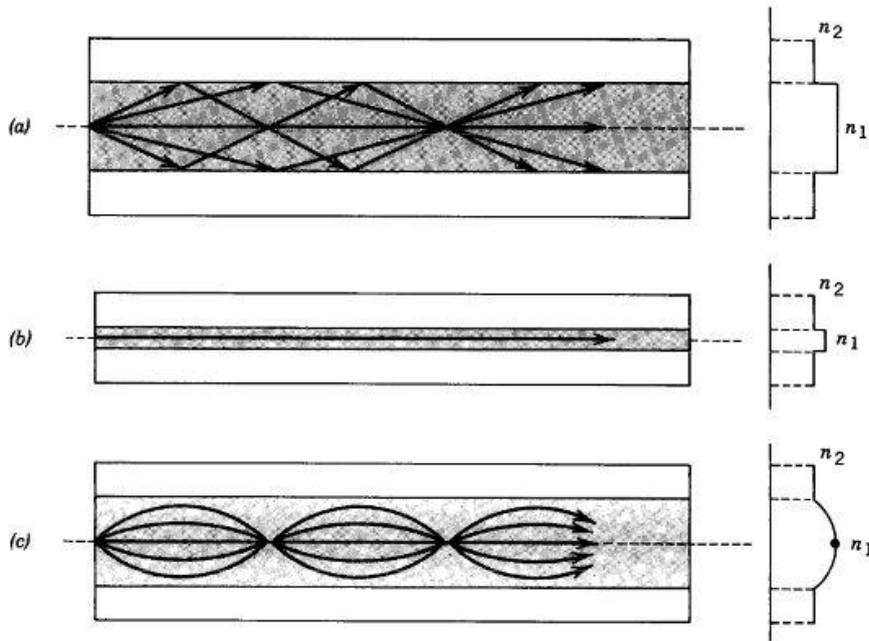


Abbildung 2.14: Unterschiedliche Glasfasertypen. a) Multimode-Faser mit einem stufenhaften Anstieg des Brechungsindex. b) stellt eine Singlemode-Faser dar. c) zeigt eine Gradientenindex Glasfaser, bei welcher der Brechungsindex des Kerns vom Zentrum nach außen allmählich abnimmt. [41]

2.2.4 Ausbreitung des Lichts in einer Glasfaser Spitze

Wenn eine geeignete Glasfaser für die gestellte Aufgabe gewählt wurde, muss die Glasfaser nun mit einem zugespitzten Ende versehen werden, um für ein evaneszentes Feld am Ende der Spitze zu sorgen. Zudem sorgt das Zuspitzen der Glasfaser dafür, dass eingestrahktes Licht an dem Spitzenapex lokalisiert wird. Die zugespitzte Glasfaser wird schließlich mit einer Metallschicht versehen (z.B. Silber, Gold, Aluminium). Das Licht propagiert nun zur Spitze hin durch die Glasfaser bis die Bedingung $d = \frac{\lambda}{2}$ erfüllt ist. Ab diesen Punkt beginnt der evaneszente Abklang der Welle. In Abbildung 2.15 ist die Ausbreitung einer Welle in einem Lichtleiter schematisch dargestellt. Es gibt nun zwei Möglichkeiten, wie das Licht bis zur Spitze wandern kann. Wenn die Glasfaser sich schnell verengt, so ist es möglich, dass das evaneszente Feld, welches durch die Einengung des Lichts entsteht, noch über die Glasfaser hinaus in Richtung der Probe besteht. Eine weitere Möglichkeit der Propagation besteht an der Grenzfläche zwischen dem Lichtleiter und dem Metall. Das Licht kann in dem Metall ein Oberflächenplasmon anregen, welches bis zur Spitze wandert, wo es schließlich als Licht abgestrahlt wird. Innerhalb des Metalls kann sich das Plasmon nicht mit Lichtgeschwindigkeit bewegen, sondern wird gedämpft. Dadurch ändert sich bei gleichbleibender Frequenz die

Wellenlänge des Lichts. $\lambda' = \frac{c'}{f}$ wobei λ' die reduzierte Wellenlänge ist. Über die Länge des Metalls reduziert sich die Intensität exponentiell. Dabei ist die Ausbreitungsdistanz von den dielektrischen Eigenschaften des Metalls abhängig. In Gold kann sich ein Plasmon ca 9 μm , in Silber etwa 60 μm weit ausbreiten.

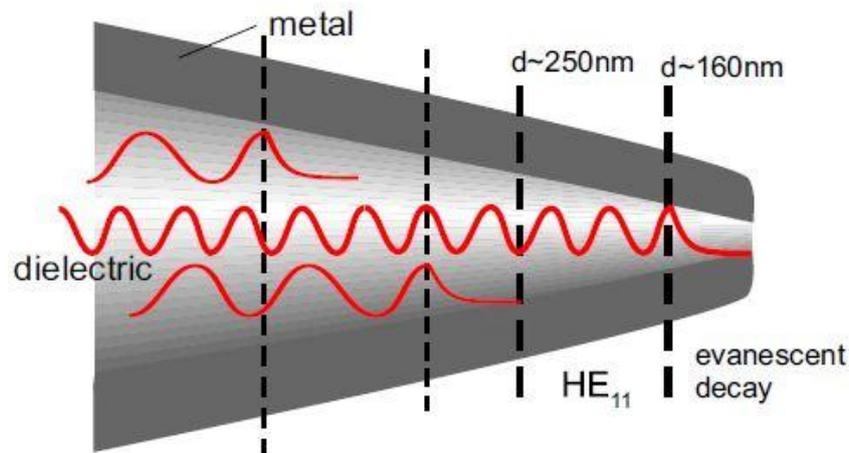


Abbildung 2.15: Darstellung einer Apertur-Glasfaser. Die Elektromagnetischen Lichtwellen breiten sich in dem Dielektrikum aus, bis die Breite $d = \lambda/2$ unterschritten wird, wonach exponentielle Schwächung des Lichtes eintritt. [1]

J. Barthes et al. [42] haben die Grenzflächen zwischen Dielektrikum und Metall, sowie Metall und Umgebung simuliert, um die Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (SPP, Surface-Plasmon-Polariton) theoretisch zu betrachten. Dabei betrachten sie das System einer zugespitzten Glasfaser, wie es in Abbildung 2.19 dargestellt ist.

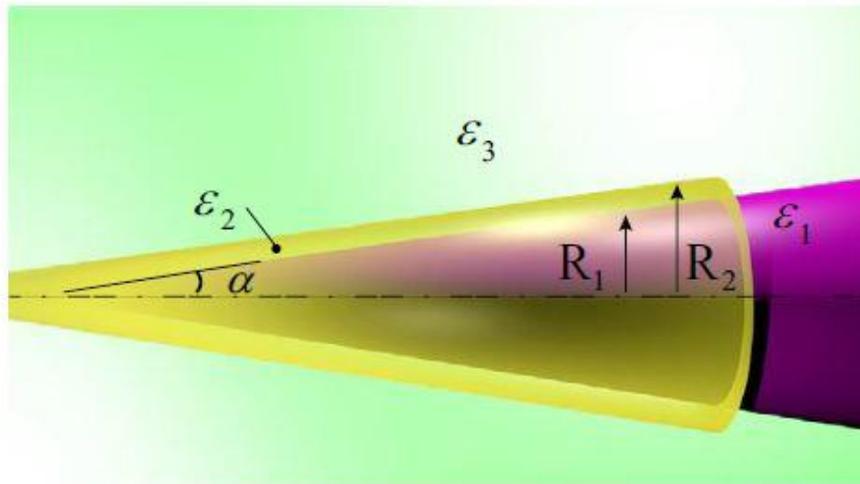


Abbildung 2.16: Darstellung einer bedampften Glasfaser mit R_1 als Radius der Glasfaser, R_2 als Radius des bedampften Metalls, $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ als dielektrischen Konstanten für Glasfaser, Metall und Umgebung. [42]

Das Licht breitet sich in der Glasfaser aus und besitzt dabei einen transversal elektrischen (TE) und einen transversal magnetischen (TM) Anteil, welche stets als Hybridmoden innerhalb eines Lichtleiters auftreten (Abbildung 2.2.9 HE_{11}). In ihren Berechnungen für die propagierenden Wellen konzentrieren sie sich auf die ersten drei TM Moden (TM_{01} , TM_{02} , TM_{03}). Die drei berechneten TM Moden innerhalb des Systems sind in Abbildung 2.17 dargestellt. Die TM_{01} Mode ist an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Metall am stärksten, womit sie mit dem Dielektrikums-seitigen SPP korrespondiert. Die TM_{02} -Mode hat ihr Maximum im Inneren der Faser und ist die Standardmode innerhalb der Glasfaser. TM_{03} ist an der Grenzfläche zwischen Metall und Umgebung lokalisiert. Dabei haben sie beobachtet, dass der Kern, welcher aus dem Dielektrikum besteht, Fasermoden (TM_{02}) und propagierende SSPs unterstützt, welche im Hohlzylinder an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Metall (TM_{01}) entstehen. Der metallische Zylinder, welcher das Dielektrikum umgibt, unterstützt SSPs, welche an der Grenzfläche zwischen Metall und Umgebung (TM_{03}) liegen. Die Kurven in Abbildung 2.17. a) stellen die Ausbreitung der Moden mit abnehmendem Glasfaserradius dar. Die Graphen wurden für eine Wellenlänge $\lambda = 1550$ nm als Funktion des Radius des Fasermantels R_2 berechnet. Dabei sind die effektiven Moden

$$n'_{eff} = Re\left(\frac{\beta}{k_0}\right) \quad 2.24$$

wobei β die Ausbreitungskonstante der in der Glasfaser geführten Mode ist. Die Bound Mode, welche durch die Glasfaser läuft besteht solange, wie die effektive Mode über dem äußeren optischen Index liegt:

$$n_3 = \sqrt{\epsilon_3} \quad 2.25$$

Die gestrichelte Linie stellt dabei die Grenze zwischen der Mode in der Glasfaser und der austretenden Mode dar:

$$\textit{Bound mode: } \operatorname{Re}\left(\frac{\beta}{k_0}\right) > \sqrt{\epsilon_3} \quad 2.26$$

$$\textit{Leaky mode: } \operatorname{Re}\left(\frac{\beta}{k_0}\right) < \sqrt{\epsilon_3} \quad 2.27$$

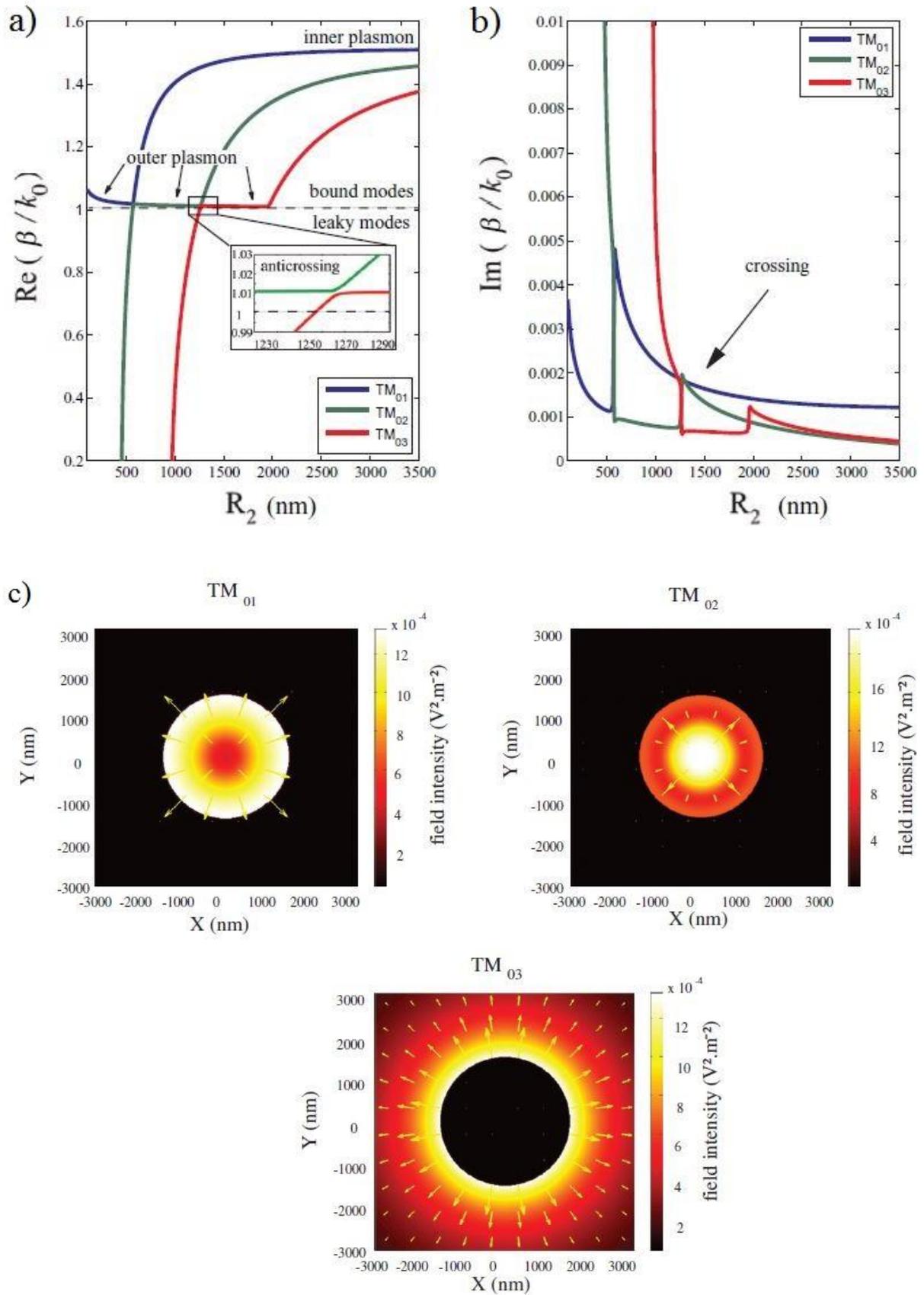


Abbildung 2.17: Darstellung der unterschiedlichen TM Moden innerhalb der bedampften Glasfasern. TM_{01} ist lokalisiert als innere SPP Mode, TM_{02} ist die Glasfasermode, TM_{03} stellt die äußere SPP Mode dar. [42]

In Abbildung 2.17 a) sind die beiden Formeln anhand der gestrichelten Linie für $\epsilon_r = 1$ zu sehen. Bis zu der gestrichelten Linie ist die Mode TM_{02} innerhalb der Glasfaser lokalisiert. Sobald $\left(\frac{\beta}{k_0}\right) = 1$ erreicht wird, findet eine Umwandlung in die TM_{03} Mode statt.

Abbildung 2.16 b) stellt den Imaginären Teil der drei Moden dar. Der Pfeil bei ca. $R_2=1,25 \mu\text{m}$ zeigt eine Stelle, an der sich die TM_{02} und die TM_{03} kreuzen. Der imaginäre effektive Index ist n''_{eff} . Damit wird der Energieverlust einer Mode angegeben. Der Peak weist hierbei auf eine starke Kopplung zwischen der Glasfasermode (TM_{02}) und des äußeren SPP (TM_{03}) hin. Der effektive Index der Glasfasermode nimmt nach der Kopplung wieder stark ab, da sich die Mode nun als äußeres Oberflächenplasmon weiter bewegt. Ein ähnliches Verhalten ist um $R_2=500 \text{ nm}$ zu sehen, wo die TM_{01} mit der TM_{02} -Mode kreuzt. Durch die Kopplung ist das Wandern des Grenzflächenplasmons bis zur Spitze der Glasfaser möglich.

In Abbildung 2.18 ist eine Spitze dargestellt, die sich immer weiter verjüngt. Gut zu sehen ist die Glasfasermode, die fast bis zur Spitze durch die Glasfaser wandert. Bei 10 nm geschieht eine Umwandlung zum inneren SPP, die dann schließlich bis zum Apex der Spitze wandert.

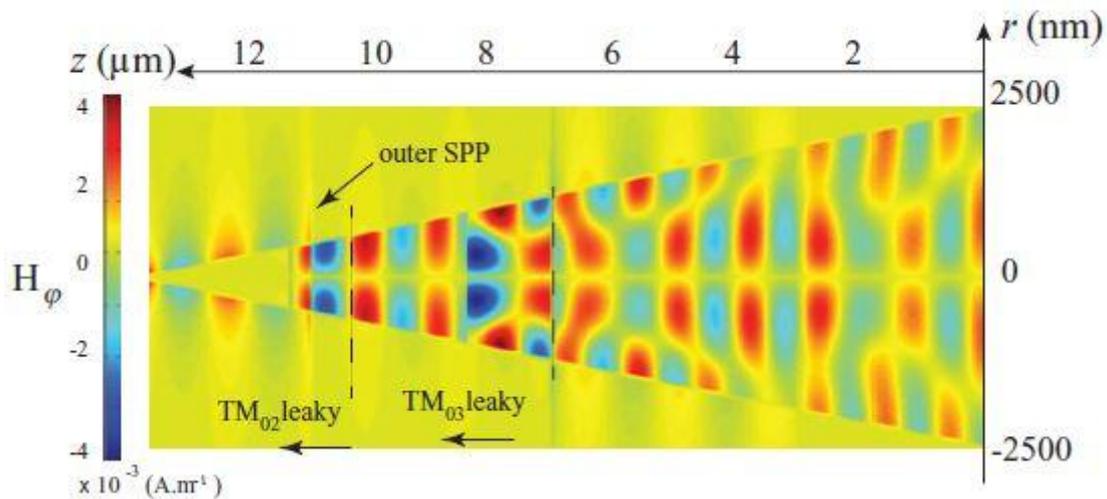


Abbildung 2.18: Darstellung der elektromagnetischen Moden innerhalb einer Spitze [42]

3. Aufbau eines SNOM-STM-Hybridmikroskops

Um die Idee eines SNOM-STM-Hybridmikroskops zu realisieren, musste eine komplett neue Apparatur konstruiert und aufgebaut werden. In dem folgenden Kapitel werden die einzelnen Schritte des Baus dargestellt. Kapitel 3.1 und 3.2 konzentrieren sich auf die Auswahl eines geeigneten Mikroskopkopfes, welcher sowohl für die Verwendung als Rastertunnelmikroskop dient, als auch einen geeigneten Lichtpfad ermöglicht. Kapitel 3.3 beschäftigt sich mit der Herstellung der Glasfaserspitzen und ihrem späteren Einbau in den Mikroskopkopf. In Kapitel 3.4 wird auf den Hybridaspekt des Mikroskops eingegangen und wie er für das hier beschriebene Mikroskop realisiert wurde. Kapitel 3.5 beschreibt schließlich den Einbau des Mikroskops in eine Vakuumkammer, in welcher schließlich Experimente an Einkristallen durchgeführt werden konnten.

3.1 Konstruktion des Mikroskops

Für den Aufbau eines Rastertunnelmikroskops gab es in der Vergangenheit viele Realisierungskonzepte, die alle ihre Stärken und Schwächen haben. Das erste realisierte Mikroskop von Binnig und Rohrer zum Beispiel arbeitete mit einer Laus, mit welcher der grobe Spitzen/Proben Abstand verändert werden kann, während die Spitze an einem Piezodrivein befestigt ist, um die Scanbewegung zu ermöglichen. Ein weiteres Beispiel wäre das PAN-Design, bei dem der Scanpiezo an einem Saphir befestigt ist, welcher zwischen Piezostacks geklemmt wird. Durch die Piezostacks wird das Annähern und Zurückziehen der Spitze gesteuert.

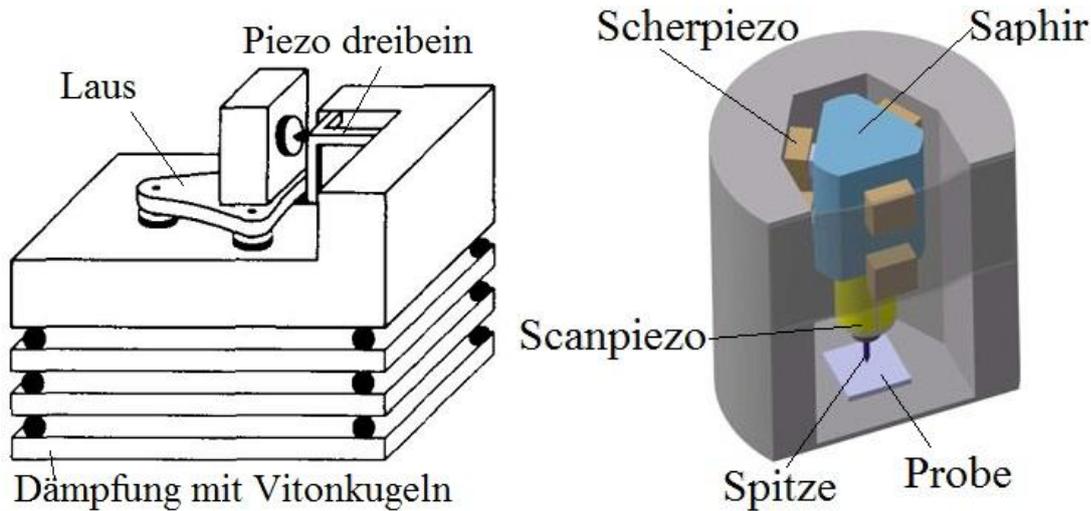


Abbildung 3.1: Links: STM Aufbau von G. Binnig und H. Rohrer [43]. Rechts: Beispiel eines Pan-type STMs [44]

Um zwischen den verschiedenen Ideen die ideale Umsetzung des eigenen Systems zu finden, sollten man die Anforderungen beachten, welche an das STM gestellt werden. Für die Problemstellung der Kombination von STM und SNOM haben wir uns für ein Beetle-Type STM entschieden. Dieser Mikroskop-Typ hat den Vorteil, dass er von der Bauform her sehr kompakt ist und in einem kleinen Raum die Möglichkeiten für x-, y-, und z-Bewegungen bietet. Dieses kompakte Design macht es möglich, das Mikroskop in einen Hohlspiegel zu integrieren, welcher für die optische Detektion nötig ist. Bei dem Beetle-Type-STM wird die Probe in einen Probenhalter platziert, an welchem sich drei im Kreis angeordnete, gleichlange und gleich geneigte Rampen befinden. Diese Rampen werden auf drei Piezos platziert, welche mit einer Slip-Stick Bewegung die Probe langsam absenken. Bei einem Slip-Stick-Antrieb gibt es jeweils eine schnelle Bewegung, bei der die Piezos unter den Rampen hinwegrutschen, sowie eine langsame Bewegung, bei der die Rampen der Probe an den Piezos haften und somit langsam im Kreis mit bewegt werden. Durch diese Bewegungen wird das Annähern, sowie Zurückziehen der Probe realisiert. Bei dem Beetle-Type STM handelt es sich um einen sehr robusten Aufbau, bei dem die Bewegungen der Probe sehr leicht zu kontrollieren sind. Durch den Aufbau mit drei Haltepiezos für die Probe wird auch eine gute thermische Kompensation erreicht, da das gesamte System sich bei Temperaturänderung ausdehnt und zusammenzieht. Zudem ist für die Problemstellung dieser Doktorarbeit auch noch wichtig, dass eine leichte Integration in einen optischen Aufbau möglich ist.

3.2 Aufbau des Mikroskops

Um das STM Kompakt zu bauen und alle Komponenten auf einer Basis zu haben, habe ich eine Grundplatte, wie in Abbildung 3.2 gezeigt, entworfen. Auf der Grundplatte sind drei Keramikblöcke befestigt (Abbildung 3.2 a), in denen sich Löcher zur Überführung von Kabeln befinden. Ein weiterer, runder Keramikblock (Abbildung 3.2 b) wurde eingesetzt, um die empfindlichen Kabel für den Tunnelstrom zu führen. In den jeweiligen Löchern der Keramiken sind Steckverbindungen untergebracht, mit denen die Kabel vom STM, in Richtung Kammer weitergegeben werden, bis sie schließlich über eine Deckelplatte (im Kapitel 3.5.3 Deckelflansch und Verkabelung des STMs näher beschrieben), zu den Kontrollgeräten geführt werden. In der Mitte der Grundplatte befinden sich hexagonal angeordnet 7 Durchführungen (Abbildung 3.2 c), um die Kabel, die in den Keramiken übergeben wurden, zum STM zu führen.

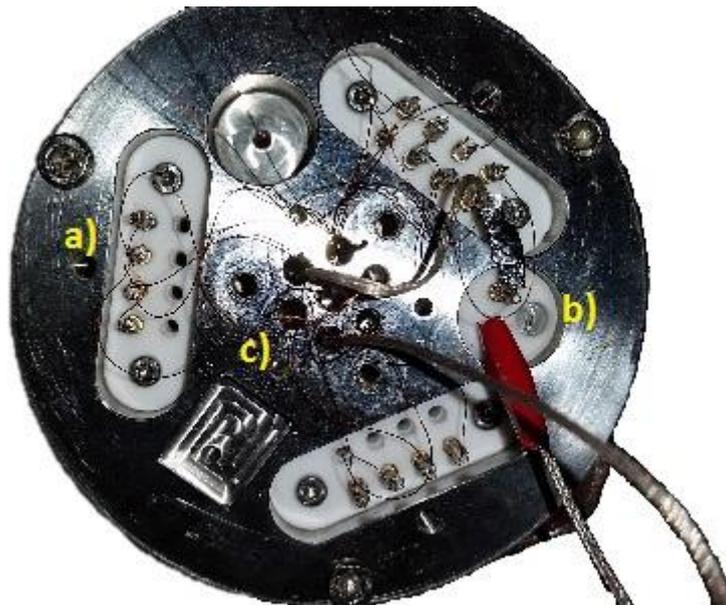


Abbildung 3.2: Grundplatte des STMs mit a) Keramikplatten für Kabeldurchführungen, b) Durchführung für den Tunnelstrom und c) Durchführung für Kabel zum STM (Rückansicht).

Auf der Oberseite der Grundplatte, direkt über den hexagonal angeordneten Durchführungen, ist ein weiterer runder Metallblock festgeschraubt, auf welchem sich der Scankopf des Mikroskops befindet. Der Scankopf ist mit insgesamt 4 Piezoröhrchen ausgestattet; drei äußere und ein innerer Piezo. Die Piezos wurden von PI gekauft. Sie sind 10 mm hoch, haben einen Außendurchmesser von 2 und einen Innendurchmesser von 1 mm. Auf der Außenseite

der Piezos befinden sich jeweils 4 Elektroden (Sektoren) und innerhalb des Röhrchens befindet sich eine weitere Elektrode. Die drei Außenpiezos haben die Aufgabe, die Probe zu tragen und den groben Spitzen/Probenabstand einzustellen. Die Piezos wurden mit einem UHV beständigen Kleber auf dem Metallblock im 120° Winkel von der Mitte aus gesehen zueinander aufgeklebt. Auf den Piezos ist jeweils ein Saphir befestigt, auf dem eine Stahlkugel festgeklebt ist. Die Kugel ist mit einem geschirmten Kabel durch den Piezo kontaktiert und hat zwei Aufgaben. Zum einen soll durch die Kugel mit ihrer punktförmigen Auflagefläche gewährleistet werden, dass während der Slip-stick-Bewegung die Haftung zu den Rampen leichter gebrochen wird und die Piezos unter der Probe hinweg rutschen können. Zum anderen gewährleistet die Stahlkugel, dass der Tunnelstrom über die Probe fließen kann. Der Saphir sorgt dafür, dass die Stahlkugeln elektrisch isoliert von den einzelnen Sektoren der Piezos sind. An den Sektoren jedes Piezos sind Drähte festgelötet, die mit Kapton Ummantelt sind. Die Kabel werden durch die Platte des Mikroskops, sowie die Grundplatte geführt. Die Innenelektrode eines jeden Piezos liegt auf Massepotential. In der Mitte von den drei Außenpiezos ist ein weiterer Piezo auf der Platte befestigt, der Scanpiezo. Der Scanpiezo ist fast gleich zu den äußeren Piezos aufgebaut, mit der Ausnahme, dass auf dem Saphir eine Vorrichtung zur Halterung für die Spitze angebracht ist, welche in Kontakt mit der Probe treten soll. In einem ersten Design befand sich im Scanpiezo eine Kapillare mit 500 µm Innendurchmesser, in welche die Spitze mitsamt Buffer gesteckt wurde. Später wurde dieses Design durch einen Magneten und einen Spitzenhalter ausgetauscht (Genauere Beschreibung im Kapitel 3.3.4: Umbau der Spitzenaufnahme).

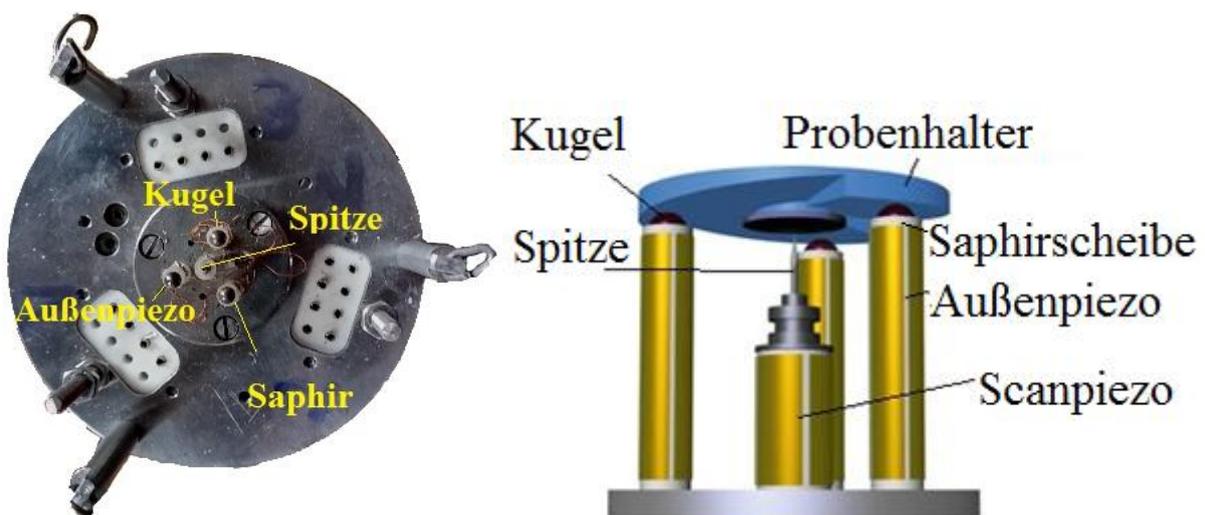


Abbildung 3.3: Links: STM von Oben. Rechts: Schematische Zeichnung eines Beetle-Type-STM [44]

Die Spitze ist ebenfalls mit einem isolierten Kabel verbunden. Der Grund, dass die Kabel für den Tunnelstrom und die Tunnelspannung geschirmt sein müssen, liegt darin, dass die Mess-Signale sehr empfindlich sind. Die Stromgröße des Tunnelsignals liegt im Nanoamper-Bereich und reagiert damit sehr empfindlich auf kleine kapazitive Aufladungen. Die Sektoren werden mit größeren Spannungen gefahren und sind deshalb weniger empfindlich.

Bei der Rastertunnelmikroskopie sind während des Scannens Probe und Spitze nur wenige Ångström voneinander entfernt. Jede Form von Schwingung oder Vibrationen, die von außen in das System eingebracht wird, kann zu Störungen während des Scannens führen oder zu einem Crash der Spitze in die Probe. Um das System optimal zu dämpfen, gibt es ein äußeres (Beschrieben im Kapitel 3.5 Einbau des STMs in eine Vakuumkammer) und eine innere Dämpfung. Bei der inneren Dämpfung handelt es sich um zwei gekoppelte Systeme, die dem Prinzip eines gedämpften, harmonischen Oszillators gehorchen. Zum einen sind dieses drei Federn (Federkonstante 50 kg/s^2) zum Anderen eine Wirbelstrombremse. Diese besteht aus 8 gefächerten Armen, die jeweils einen Neodym Magneten (Magnetstärke auf 4 mm Distanz 166 mT) tragen. Ein metallisches Gegenstück aus Aluminium, welches genau in die Zwischenräume der aufgefächerten Arme passt, ist unter dem STM platziert und dient der Unterdrückung möglicher Bewegungen. Wenn nun mechanische Störungen in das STM gelangen, bewegen sich die Magneten aus ihrer Ruheposition, 4 mm von den Aluminiumrippen entfernt, hin und her womit sich das magnetische Feld gegenüber dem starren Aluminiumblock ändert. Das sich verändernde Magnetfeld induziert eine Spannung im Aluminium, wodurch ein Strom fließt. Dieser erzeugt wiederum ein Magnetfeld, das laut Lenzscher Regel dem von außen angelegten Magnetfeld entgegengesetzt ist. Durch diesen Effekt werden Bewegungen durch die entgegengesetzten Magnetfelder gebremst. In Abbildung 3.4 ist der Aufbau des Mikroskops mit den drei Federn, sowie der Wirbelstrombremse dargestellt.

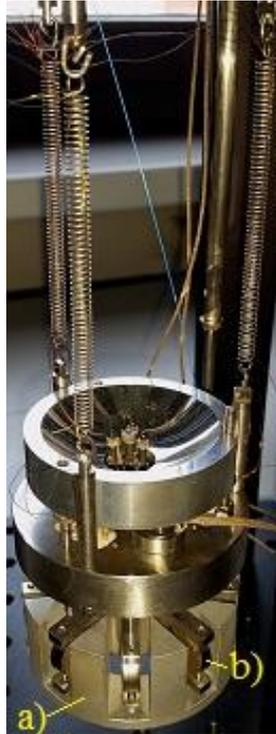


Abbildung 3.4: STM an Federn hängend mit Wirbelstrombremse, wobei a) der Aluminiumblock und b) die Magnethalterung darstellt

Die Federn sorgen dafür, dass alle Schwingungen $\omega > \omega_0$ ab einer Frequenz von 1,4 Hz gedämpft werden. Die Wirbelstrombremse verringert die Resonanz des Mikroskops und Frequenzen mit $\omega < \omega_0$ werden durch eine externe Dämpfung in Form von aktiven piezoelektrischen Dämpfern unterdrückt. In Abbildung 3.5 ist dieses in einem Diagramm dargestellt.

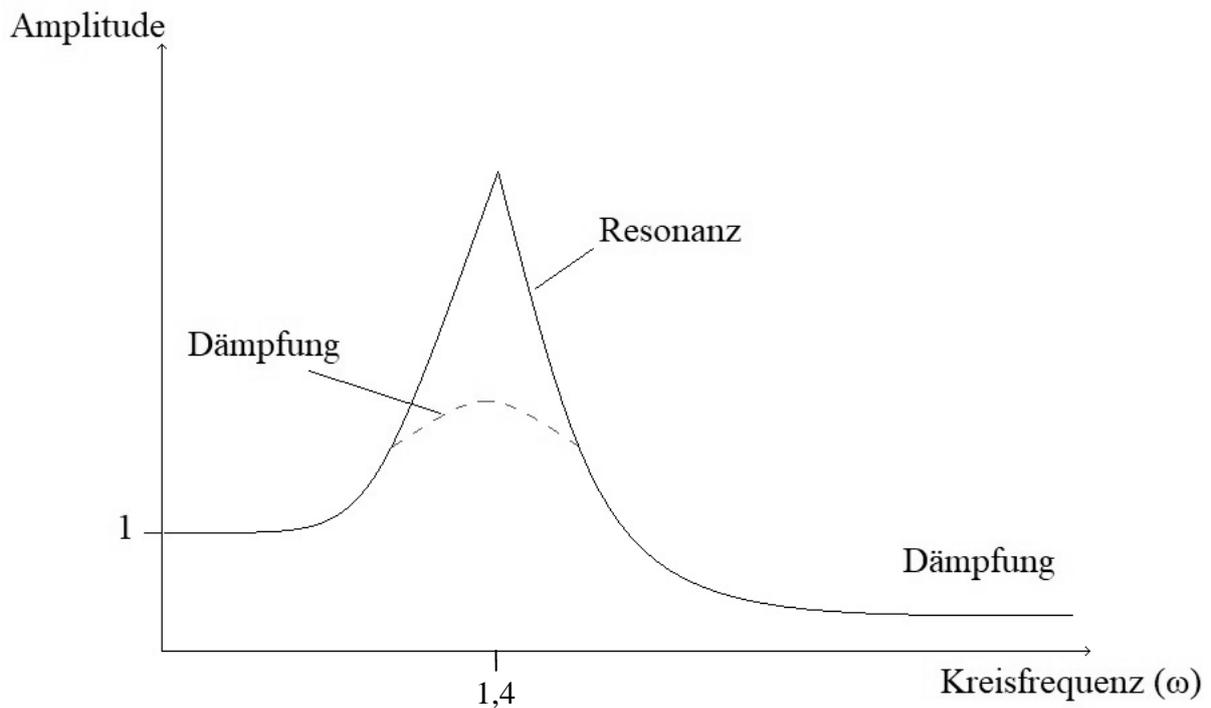


Abbildung 3.5: Dämpfung im Modell des harmonischen Oszillators. Die Dämpfung der Frequenz über $1,4\omega$ wird durch die Federn gedämpft, die Resonanz durch die Wirbelstrombremse unterdrückt, während eine externe Dämpfung Frequenzen $< 1,4$ Hz dämpft.

Da es sich bei dem Aufbau nicht nur um ein STM, sondern auch um ein SNOM mit einer Glasfaser als Spitze handelt, muss das Licht von einer Quelle außerhalb des Mikroskops bis zur Spitze transportiert werden. Zusätzlich muss die Glasfaser Spitze, ebenso wie eine normale Metallspitze, mit minimalem Aufwand austauschbar sein. Um eine leichte Austauschbarkeit zu gewährleisten, habe ich zwei Glasfasern in dem STM verbaut. Eine Glasfaser transportiert das Licht von einer außenliegenden Lichtquelle zum STM, wo es dann mit Hilfe eines Faserkopplers, wie in Abbildung 3.6 dargestellt, an eine weitere Glasfaser mit Spitze übergeben wird. Der Faserkoppler ist ein 7 mm langer Metallzylinder mit 2 mm Durchmesser und einem Innenradius von knapp über $500 \mu\text{m}$. Mit einer kleinen Schraube kann die Glasfaser, die das externe Licht transportiert, befestigt werden und von dem anderen Ende des Kopplers kann die Glasfaser Spitze gegen die befestigte Spitze geschoben werden.

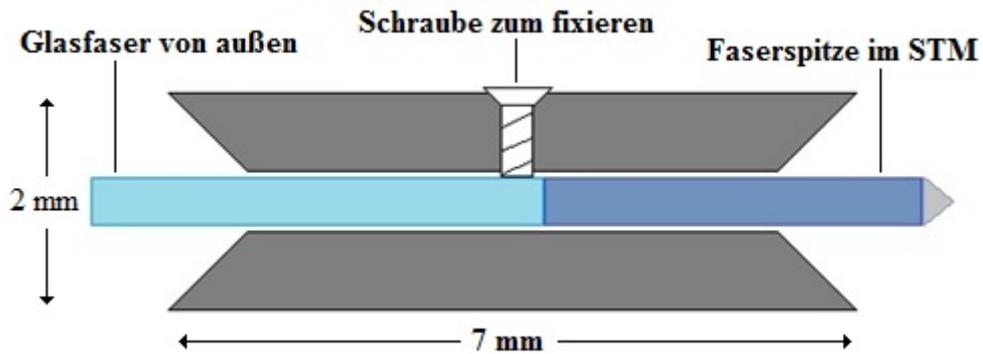


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Faserkopplers

Damit der Faserkoppler nicht selbst aus dem dafür vorgesehenem Loch in der Grundplatte rutscht, kann er mit einer weiteren Schraube, die von der Seite in die Grundplatte eingeschraubt wird, befestigt werden. Der Austausch der Glasfaser Spitze findet dann durch die schon oben genannte Kapillare statt, welche sich im Piezo befindet und später, nach einem Umbau der Spitzenaufnahme, (Kapitel 3.3.4 Umbau der Spitzenaufnahme) durch einen Magnetwechsler statt.

Um nun während des Betriebs des Mikroskops auch die Lichtemission der Probe zu messen, muss das Licht von der Probe zu einem Detektor geführt werden. Dies wurde mit einem Spiegelsystem gelöst. Ein großer Parabolspiegel, welcher um die Außenpiezos, liegt, sammelt das Licht von der Spitzen-Proben Grenzfläche auf und führt es zu einem weiteren Spiegel über dem Mikroskop. Die Spitze sollte sich möglichst im Brennpunkt des Spiegels befinden, sodass so viel Licht, wie möglich von der Spitze der Glasfaser eingefangen wird. Ein parabolischer Spiegel oberhalb des STMs fokussiert schließlich das Licht in den Detektor, der aus einem Photomultiplier für optische Karten oder einer CCD-Kamera, für wellenlängenbasierte Experimente, bestehen kann.

3.2.1 Steuerung des Mikroskops

Für die Erzeugung der Rampen für die Grobannäherung und die Scanbewegung wurde ein Controller von Anfatec verwendet. Der Anfatec-Controller hat einen Sub-d-25 Ausgang, auf dem die Rampensignale für das Annähern und Zurückziehen der Probe bereitgestellt werden und 5 BNC-Ausgänge für die Scansignale in x und y Richtung, sowie für den Z-Hub. Ein

weiterer BNC-Stecker überträgt die Tunnelspannung. Zudem besteht die Möglichkeit über weitere Eingänge Spannungssignale, wie für die optische Detektion mit einem Log-in Verstärker, einzuspeisen. Wie in Kapitel 3.1 schon erwähnt, wird zum Annähern eine Slip-Stick-Bewegung verwendet. Bei der Slip-Stick Bewegung gibt es, wie in Abbildung 3.7 a) gezeigt, zwei Rampenteile. Bei einer Rampe wird der Piezo über Zeit langsam aufgeladen, sodass die Probe sich mit dem Piezo bewegt, während der zweite und deutlich schnellere Rampenteil dafür sorgt, dass der Piezo unter der Probe hinweg rutscht.

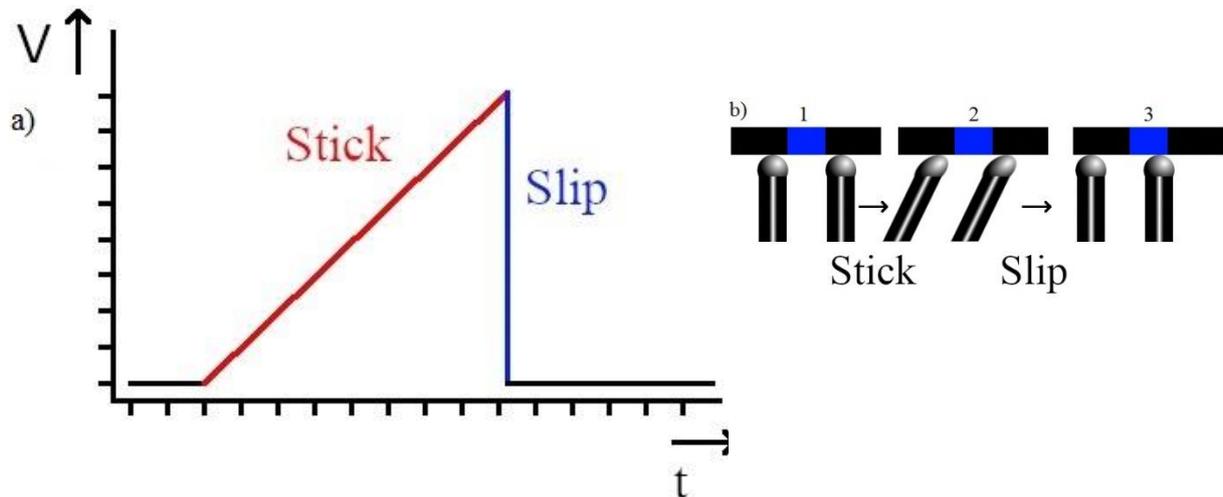


Abbildung 3.7: a) Schematische Darstellung des Spannungsverlaufs über die Zeit während einer Slip-Stick Bewegung. Der Piezo wird aus der Ruhestellung (schwarz) mit einer langsamen Laderampe (Rot) bewegt, wobei die Probe mitgezogen wird (b 1 zu 2). Im Anschluss wird der Piezo wieder schnell entladen (blau) und der Piezo rutscht unter der Probe hinweg (b 2 zu 3)

Die Rampen, welche über ± 100 V laufen, werden im Anfatec-Controller durch das Laden und Entladen von Kondensatoren generiert. Die Kondensatoren können frei gewählt werden und werden hinter das Ausgangssignal des Controllers geschaltet. Hierbei musste beachtet werden, dass die korrekten Kondensatoren für die Piezogröße gewählt werden, damit die Rampen eine Sägezahnform beibehalten. Wenn die Kapazität zu klein gewählt wird, wird die Ladekurve des Kondensators, wie in Abbildung 3.8 gezeigt, flacher und der Sägezahn rundet ab, womit die Haftung zwischen Kugel und Probenhalter nicht mehr gebrochen wird und die Slip-Stick-Bewegung kaum noch funktioniert.

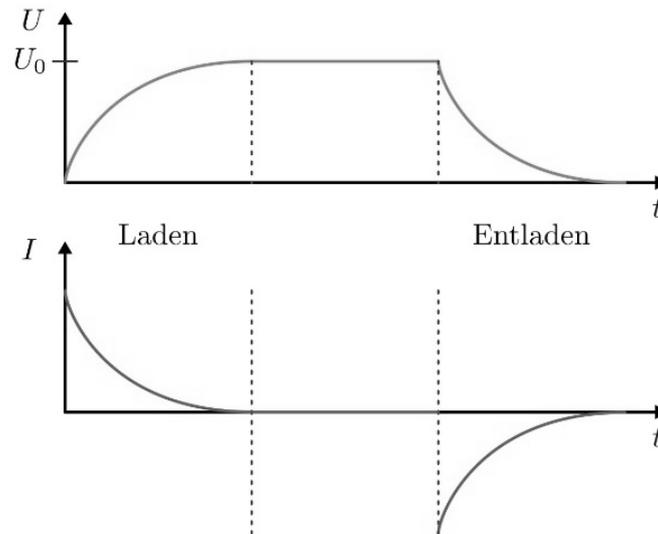


Abbildung 3.8: Lade- und Entladekurve eines Kondensators, wenn die Kapazität zu klein gewählt wird

Das Scansignal, welches eine Größenordnung von ± 10 V hat, sorgt dafür, dass sich der Piezo langsam verbiegt und eine stetige Bewegung zum Abrastern der Probe vollzogen wird. Das Scansignal besteht aus einer positiven und negativen Komponente der X und Y-Richtung und wird auf die vier Sektoren des Scanpiezos gelegt. Die Innenelektrode des Piezos liegt auf Masse. Die Potentialdifferenz zwischen der Innenelektrode und den äußeren Elektroden ergibt schließlich das elektrische Feld zum Verbiegen des Piezos. Um neben dem Scansignal auch einen Z-Hub für den Scanpiezo zu realisieren, gibt es zwei Möglichkeiten. Die erste Möglichkeit besteht darin, dass Scansignal auf die äußeren Sektoren des Scanpiezos mit dem Z Signal zu addieren. Damit würde auf dem Scanpiezo das Z-Signal als Offset auf dem Scansignal liegen und somit Probendistanz, sowie Position der Spitze auf der Probe bestimmen. Eine weitere Möglichkeit wäre, auf die äußeren Sektoren des Scanpiezos ausschließlich den Z-Hub zu legen, und das Scansignal auf die äußeren drei Transport-Piezos, die ursprünglich nur für die Grobannäherung zuständig waren, zu legen. Da die Scanbewegungen klein sind und keine Slip-Bewegung ausführen ruht die Probe sicher auf den Piezokugeln und folgt der Scanbewegung des Scanpiezos. In Abbildung 3.9 ist die tatsächliche Realisierung anhand eines Bildes der Piezos dargestellt.

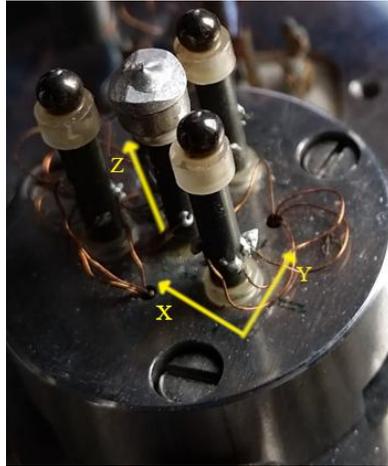


Abbildung 3.9: Darstellung der Verteilung von Z-Hub auf dem inneren Piezo und X-Y-Bewegung auf den drei äußeren Piezos.

Für die Realisierung unseres Mikroskops habe ich mich für die zweite Möglichkeit entschieden, welche mit einer Schalterbox leicht umzusetzen war. Zu der leichten Realisierbarkeit kommt hinzu, dass durch eine Addition von Scansignal und Z-Hub auf dem Scanpiezo die absolute Scanrange um das Z-Signal verringert wird, womit das Umlegen des Scansignals auf die Außenpiezos die sinnigere Möglichkeit darstellt. Die Schalterbox, welche von unserer Elektronikwerkstatt realisiert wurde, erhält sowohl das Signal von dem Sub-D-25 Stecker, als auch von den vier BNC-Anschlüssen für die Scanbewegung.



Abbildung 3.10: Links: Schalterbox von vorne. Rechts Schalterbox von Hinten mit den Anschlüssen für die vier Scanrichtungen, den SUB-D 25 für das Annäherungssignal und SUB-D 15 als Ausgang zum STM .

Mit der Box besteht nun die Möglichkeit mittels eines Schalters zwischen dem Annäherungssignal, sowie dem Scansignal für die äußeren Piezos zu wechseln.

Die Tunnelspannung, welche die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe vermittelt, wird von dem Controller herausgegeben. Der sich durch den Tunnelwiderstand einstellende Strom ist wenige Nanoampere groß und muss, bevor es zu dem Controller geschickt wird, erst Impedanz-gewandelt werden. Dazu fließt der Strom in einem geschirmten Kabel zu dem Vorverstärker, wo der Strom-Spannung Wandler das Signal von Ampere in Volt umwandelt ($1V = 10\text{ nA}$). Im Anschluss fließt die Spannung weiter zum Anfatec-Controller.

Die Steuerung des Controllers wird über die mitgelieferte Software von Anfatec vollzogen und bietet in der Scansoftware nicht nur die Möglichkeit den Tunnelstrom und die Topographie darzustellen, sondern über einen Auxiliary-Anschluss auch das Photosignal zu mappen, welches vorher von einem Photomultiplier detektiert wurde. Zudem verfügt die Scansoftware über ein eigenes Oszilloskop, mit welchem Tunnelstrom, Spitzenhub und Photostrom überprüft werden können.

3.3 Glasfaserspitzen

Übliche STM-Spitzen bestehen aus Metallen wie Gold oder Platin, welche eine gute Leitfähigkeit aufweisen und chemisch inert sind, womit sie sich ideal als Spitze zum Abrastern einer Probe eignen. Schon mit diesen Metallspitzen ist es möglich optische Eigenschaften der Oberfläche auf der Nanometer-Skala zu erhalten. Das optische Signal entsteht hierbei durch vom inelastischen Tunnelstrom induzierte Oberflächeplasmonen, die beim Relaxieren ihre Energie als Photonen abgeben. In Abbildung 3.11 ist der Mechanismus grafisch dargestellt.

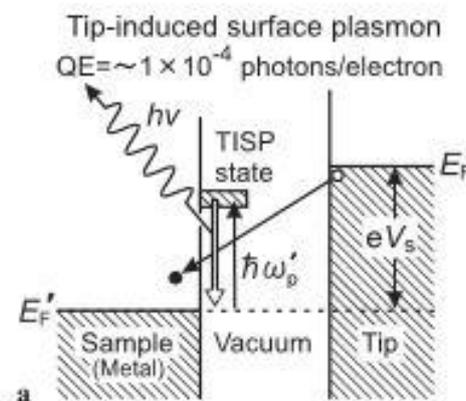


Abbildung 3.11: Darstellung des Tunnelstrom-induzierten Lichts auf einer Metalloberfläche [45]

Mit unserem Aufbau will ich das optische Antwortsignal der Probe nicht mittels Elektronen, sondern mittels Photonen auslösen. Im Gegensatz zu der nicht resonanten elektrischen Anregung mit den Metallspitzen erlaubt dieses Anregungsschema resonante Photoanregung, sowie Verwendung der optischen Polarisation. Um dies zu erreichen, habe ich eine Glasfaser Spitze entworfen, deren Licht über den Tunnelkontakt mit der Oberfläche lokal wechselwirken kann. Im Anschluss wird das optische Antwortsignal der Probe über ein Spiegelsystem zu einem Detektor geführt, wie im Folgenden demonstriert. Dabei gibt es mehrere Herausforderungen die wir in drei Kategorien einteilen möchten:

1. Einkoppeln des Laserlichts in eine Glasfaser
2. Wechselwirkung von Spitze und Probe über Tunnelkontakt im optischen Nahfeldbereich
3. Rauschfreie Detektion des optischen Signals aus dem Tunnelkontakt.

In diesem Kapitel werde ich auf den zweiten Punkt eingehen und die Spitzenherstellung und die Beschaffenheit der Spitze erläutern, die für die optischen Experimente im Tunnelkontakt geeignet waren. Punkt 1 und 3 werden in dem Kapitel 3.4 genauer behandelt.

Um eine Glasfaser als Tunnelspitze verwenden zu können muss sie mehrere Anforderungen erfüllen. Anders als Metallspitzen, wie sie in einem üblichen STM verwendet werden, sind Glasfasern spröde und neigen dazu schnell zu brechen. Die reduzierte mechanische Stabilität und Robustheit muss also bei der Optimierung der Spitzenpräparationsschritte beachtet werden.

Neben einer guten Spitzenform ist es ebenso wichtig, die Glasfaser mit einem Metall zu bedampfen, um elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Die ursprüngliche Faser, bestehend aus Quarzglas, ist von selbst nicht leitfähig und somit nicht für einen Tunnelkontakt geeignet. Schließlich sollten die Spitzen am Ende des Herstellungsprozesses so gestaltet sein, dass der Umgang mit ihnen leicht ist und keine Komplikationen bei der Handhabung der Spitze entstehen.

Ich habe die Spitzenpräparation in drei Kapitel unterteilt, dem Ziehen der Spitze, dem chemischen Nachätzen der Spitzenform und dem Bedampfen. Die Glasfaser, die wir in unseren Experimenten verwendet haben, ist von Thorlabs (Thorlabs FG200 UCC). In Abbildung 3.12 ist der Aufbau der Glasfaser dargestellt.

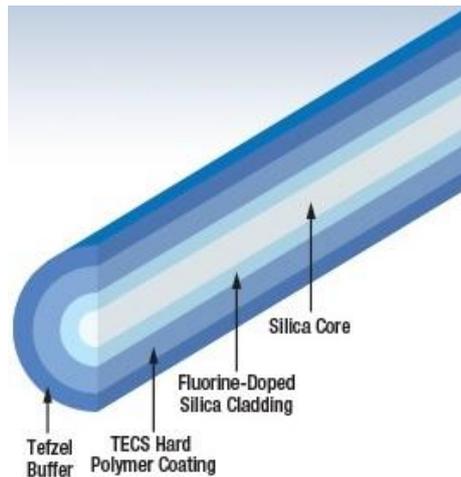
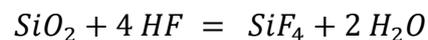


Abbildung 3.12: Aufbau der Glasfaser. [46]

Die Glasfaser besteht aus dem Kern mit 200 µm Durchmesser und drei weiteren Schichten. Um den Kern liegt das Cladding mit 240 µm Durchmesser, dann das Coating mit 260 µm Durchmesser und schließlich der Buffer mit 400µm Durchmesser. Bei dieser Faser handelt es sich um eine Multimode-Faser geeignet für einen Wellenlängenbereich von 250-1200 nm.

3.3.1 Ziehen der Glasfaser Spitzen

Um aus einer Glasfaser eine Spitze zu formen gibt es mehrere Möglichkeiten. Die Glasfaser kann mit Hilfe von Wasserstofffluorid, auch Flusssäure (HF) genannt, geätzt werden. Flusssäure ist die einzige Säure mit der Eigenschaft Glas unter der Entwicklung von Siliziumtetrafluorid (SiF₄) zu lösen.



Die Schärfe der Spitze hängt dabei von der Konzentration der Flusssäure, einer Pufferlösung, sowie der Temperatur [47] ab. Die dabei entstehenden Glasfasern sind sehr schmal und spitz. In Abbildung 3.13 ist eine Spitze von Puygranier et al. Dargestellt.

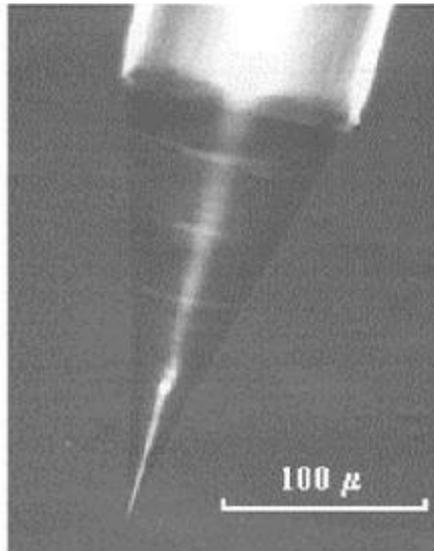


Abbildung 3.13: Eine ca 225 μm lange Glasfaser Spitze mit Flussäure geätzt. [47]

Eine weitere Möglichkeit bietet das mechanische Schleifen. Dabei wird die Glasfaser in einem Winkel über Schmirgelpapier mit stetig reduzierender Körnung geschliffen, um die Spitze so schmal, wie möglich zu bekommen. Die letzte Möglichkeit bietet das thermische Ziehen der Spitze, welches in der Regel mit einer Wärmequelle und einem Gewicht vollführt wird, das die Glasfaser auseinanderzieht. Um zwischen den einzelnen Methoden die günstigste für unsere Anforderungen zu finden, muss man die Vor und Nachteile der einzelnen Verfahren betrachten. Ich habe mich für das thermische Ziehen der Spitzen entschieden. Ein mechanisches Schleifen der Spitze ist langwierig und die daraus hervorgehenden Spitzen sind zumeist stumpf. Der Grund dafür liegt im häufigen Brechen der Spitzen, wenn sie einmal schmal genug sind um den Schleifprozess zu überstehen. Chemisches Ätzen ist ein Verfahren, bei dem die Spitzen wohl definiert und sehr scharf werden. Das Problem hierbei besteht darin, dass die Spitzen mechanisch zu instabil sind und zum Zerbrechen neigen. Beim thermischen Ziehen handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die Spitzenform mit Hilfe eines CO_2 -Lasers durch verschiedene Parameter eingestellt werden kann. Für das thermische Ziehen haben wir in unseren Experimenten einen Pipettenzieher von Sutter Instruments (P-2000) verwendet. Das Ziehen der Spitzen mit diesem Gerät ist leicht und die Reproduzierbarkeit der so hergestellten Spitzen ist hoch. In Abbildung 3.14 ist ein Bild des von uns verwendeten Pipettenziehers zu sehen.



Abbildung 3.14: Verwendeter Pipettenzieher der Firma Sutter-Instruments

Um die Glasfaser mit dem Pipettenzieher zu ziehen, wird die Glasfaser zunächst, wie in Abbildung 3.15 gezeigt, zwischen zwei bewegliche Halter geklemmt. Die Halter sorgen dafür, dass sich die Glasfaser im Brennpunkt eines fokussierenden Spiegels befindet. Wenn die Glasfaser eingespannt und mit zwei Klemmen fixiert ist, kann die Wärmequelle, in diesem Fall ein CO_2 -Laser mit 20 W Leistung, bestrahlt werden. Da die Wellenlänge des Lasers im infraroten Bereich liegt und dieser Wellenlängenbereich von Glas nicht transmittiert wird, erhitzt sich die Glasfaser und beginnt zu schmelzen. Gewichte, die an einem Seilzug an beiden Haltearmen befestigt sind, ziehen die Glasfaser dabei langsam auseinander. Wenn die Glasfaser durch das Schmelzen eine im Gerät voreinstellbare Geschwindigkeit erreicht, werden die Arme mit den beiden Glasfaserenden ruckartig auseinandergezogen. Dabei entstehen zwei hochsymmetrische Glasfaserspitzen.

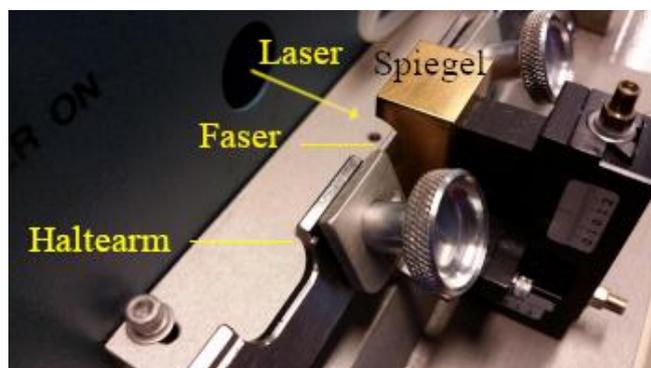


Abbildung 3.15: Strahlengang des Pipettenziehers. In der Mitte ist die Glasfaser im Fokus des Spiegels eingebaut

Damit die Glasfaser mit der maximalen Intensität vom Laser bestrahlt werden kann, muss sie im Brennpunkt des Spiegels fokussiert werden. Zu diesem Zweck kann die Höhe und die Distanz des Spiegels zu dem Laser variiert werden. Ein weiterer Spiegel, welcher den Laserstrahl aus dem in Abbildung 3.14 zu sehenden Loch im Metallgehäuse des Spitzenziehers leitet, kann ebenfalls in der Höhe verstellt werden. Da es viele Freiheitsgrade beim Verstellen gibt und es schwer zu erkennen ist, ob sich die schmale Glasfaser (Durchmesser 250 μm) im Fokus befindet, wurde die Grobjustierung zuerst mit einem großen Glasröhrchen (Durchmesser 2 mm) durchgeführt. An dem Glasröhrchen haben wir an einer Seite einen Strich gezeichnet und das Röhrchen mit einem speziell vorgegebenen Programm gezogen. In Abbildung 3.16 a) ist dargestellt, wie die Glasfaser nach dem Ziehen aussieht, wenn der Spiegel falsch eingestellt ist und wie das Glasröhrchen aussehen sollte, wenn es im Brennpunkt des Spiegels liegt (Abbildung 3.16 b).

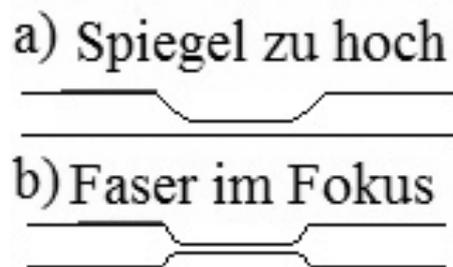


Abbildung 3.16: a) Der Spiegel ist zu hoch eingestellt und muss runtergedreht werden. b) Faser befindet sich im Fokus des Spiegels. [48]

Nachdem der Fokus mit Hilfe des Glasröhrchens gefunden wurde, konnte der Vorgang mit der eigentlichen Glasfaser wiederholt werden bis auch diese sich im Brennpunkt des Spiegels befand.

Nachdem der Spiegel des Pipettenziehers korrekt auf die Glasfaser fokussiert war, wurde das Ziehprogramm weiter verfeinert, bis es die gewünschte Spitzenform hervorgebracht hat. In Abbildung 3.17 sind zwei Beispiele von ersten Ziehversuchen einer Spitze zu sehen.



Abbildung 3.17: a) Abgerissene Spitze, die mit zu viel Kraft gezogen wurde b) Zu lange Spitze, die mit einer zu hohen Geschwindigkeit gezogen wurde

In Abbildung 3.17 a) läuft die Spitze zu einem Plateau zusammen. Dieses Bild gehört zu einem der ersten Versuche mit den Pipettenzieher und zeigt, was passiert, wenn die Spitze mit zu viel Kraft gezogen wird und dabei bricht. In Abbildung 3.17 b) ist eine Spitze abgebildet, die viel zu lang geworden ist. Hier war die Einstellung der Geschwindigkeit falsch. Die Glasfaser wurde vor dem eigentlichen ruckartigen Ziehen von dem Pipettenzieher zu schnell gestreckt. Mit kontinuierlichen Veränderungen der Einstellungen des Ziehprogramms haben wir Einstellungen gefunden, die eine für uns geeignete Spitzenform hervorgebracht haben.

3.3.2 Ätzen der Glasfaserspitzen

Abbildung 3.18 zeigt eine Spitzenform, wie wir sie mit den richtigen Programmeinstellungen des Pipettenziehers erreicht haben.



Abbildung 3.18: Spitzenform mit abgerundetem Ende und kleiner Spitze

Die Spitze läuft nicht spitz zu, sondern hat ein abgerundetes Ende, auf welchem sich eine kleine Wulst befindet. Das abgerundete Ende macht die Spitze sehr robust und erfüllt somit die Anforderung hoher mechanischer Stabilität. Die Spitze ist mit der Rundung am Ende auch nicht zu lang. Die eigentliche Tunnelspitze liegt am Ende der Rundung und ist kurz genug, dass Licht auch im evaneszenten Modus (außerhalb des Propagationsradius der Glasfaser) diese noch verlassen und die Probe erreichen kann. Einziges Problem bei dieser Spitze besteht

darin, dass sie keinen wohlgeformten Apex hat, sondern eine durch den Ziehvorgang sehr undefiniert Wulst. Um aus der Wulst eine symmetrische Spitze zu erzeugen, heb ich einen Ätzschritt mit Flusssäure vollzogen. Dazu wurde Flusssäure in einen kleinen Teflon-Tiegel gegeben und unter einen höhenverstellbaren Arm gestellt. Die Spitze wurde in diesen Arm eingespannt und langsam auf die Flusssäure zugeführt, bis sie schließlich in die Säure eingetaucht ist. Das Eintauchen der Spitze wurde optisch verfolgt. Wenn die Spitze die Oberfläche der Flüssigkeit durchsticht, bildet sich aufgrund der Oberflächenspannung zwischen Glasfaser und Flusssäure eine Ringform um die Spitze, die als Schattenmuster auf dem Boden des Tiegels gesehen werden kann. Damit habe ich sichergestellt, dass ausschließlich der Spitzeapex in die Säure eintaucht. In Abbildung 3.19 ist das Spitzenätzen im Teflon-Tiegel dargestellt.

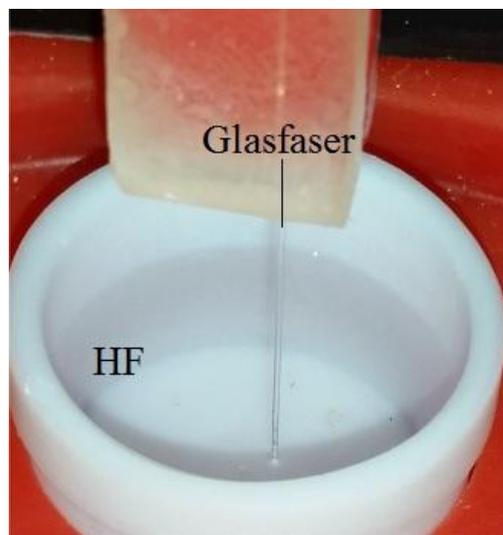


Abbildung 3.19: Ätzen der Glasfaser, um eine definierte Spitze zu erhalten.

Nach 10 Minuten in der Flusssäure erhält die Glasfaser nun eine Spitzenform, wie sie für die folgenden Experimente geeignet ist. Die finale Spitzenform ist in Abbildung 3.20 dargestellt, wobei sich am Apex der Glasfaserrundung eine kleine Mikrospitze befindet, welche durch den schmal zulaufenden Korpus mechanische Stabilität erhält.



Abbildung 3.20: Links: Fertige Spitze, wie sie später verwendet wurde. Rechts: Apex der Spitze. Auf der Kugel ist die kleine Mikrospitze zu sehen.

3.3.3 Bedampfen der Glasfaserpitzen

Die Glasfaser hat zwar die gewünschte Form, ist jedoch noch nicht leitfähig. Die Leitfähigkeit wird durch eine ca. 100 nm dicke Metallschicht auf der Oberfläche gewährleistet. Dafür kommen Aluminium, Silber und Gold in Frage, die sich alle durch gute plasmonische Eigenschaften auszeichnen. Wir haben uns für Silber entschieden, da es nicht oxidiert und eine hohe Leitfähigkeit hat. Gold kam für unsere Experimente durch die hohen Kosten nicht in Frage. Ein Problem beim bedampfen von Quarzfasern mit Silber ist der, durch das vollbesetzte 4d-Band des Silbers, niedrige Haftkoeffizient. Da Quarzglas ein Oxid ist und Silber, durch das tiefliegende d-Band, eine niedrige chemische Reaktivität besitzt, haftet es nur schlecht auf dem Quarzglas und lässt sich leicht von der Oberfläche der Faser entfernen. Um die Adhäsion des Silbers zu erhöhen, muss ein Haftvermittler verwendet werden, welcher eine höhere chemische Reaktivität besitzt. Übliche Haftvermittler, die in solchen Fällen benutzt werden, sind Titan oder Chrom [49]. Beide Metalle sind chemisch reaktiver und bilden Bindungen mit der Glasoberfläche aus. Silber muss schließlich nur noch eine Metall-Metall-Bindung aufbauen, was wieder einfach möglich ist. Der Haftvermittler, in unserem Fall Chrom, wird als dünne 5-10 nm dicke Schicht aufgedampft.

In meiner speziell dafür gebauten Aufdampfkammer befinden sich ein Spitzenhalter mit Platz für vier Spitzen, zwei Elektronenstoßverdampfer bestückt mit Chrom (ein 1 mm³ großes Stück) und Silber (ein 5mm³ großer Tiegel), sowie ein Fluxmonitor. Die Kammer wird mit einer kleinen Turbopumpe (Saugvolumen 50 l/s) und einer Vorpumpe auf einen Druck von 1x10⁻⁶ mbar gebracht. (Abbildung 3.21). Während die festen Teile der Kammer mit CF-Dichtungen verschlossen sind, ist der Spitzenhalter nur mit einer KF-Dichtung verschlossen, womit er schnell geöffnet und geschlossen werden kann.

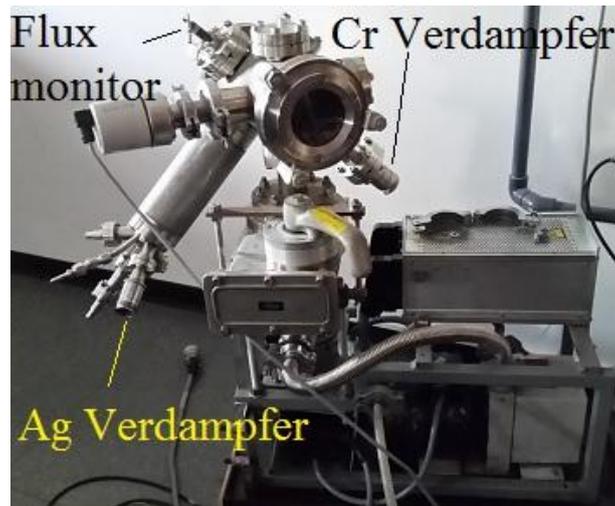


Abbildung 3.21: Für die Bedampfung der Spitzen verwendete Aufdampfkammer

Wenn die Kammer ihren finalen Druck erreicht hat, wird als erstes der Haftvermittler aufgedampft. Um eine reproduzierbare Schichtdicke zu gewährleisten, habe ich den Fluxmonitor verwendet, der Ionenströme aus den Verdampfern messbar macht. Um die Spitzen gleichmäßig von allen Seiten zu bedampfen, ist der Halter der Spitzen drehbar angebracht. In jeweils 90° Winkeln wurde die Spitze 2 Minuten mit Chrom und daraufhin 10 Minuten mit Silber bedampft. In Abbildung 3.22 ist ein Beispiel für eine bedampfte Glasfaser zu sehen.



Abbildung 3.22: Glasfaser nach Aufdampfzyklus

In meinen ersten Versuchen wurde die Glasfaser mitsamt Buffer verwendet. Der Durchmesser des Buffers ($400\mu\text{m}$) entspricht dem Durchmesser der ursprünglich eingesetzten Kapillare im Spitzenpiezo des Mikroskops. Damit wurde eine gute mechanische Stabilität, sowie elektrische Kontaktierung gewährleistet (Abbildung 3.23). Die Haftung der Glasfaser in der Kapillare wurde allein durch mechanische Kräfte gewährleistet. Dazu habe ich den blauen Buffer, welcher die Glasfaser umgibt, thermisch angeraut. Ein andauerndes Problem dieser Befestigungstechnik war der schlechte elektrische Kontakt vom Piezo zum Spitzenapex, der an zwei Stellen gestört sein konnte. Zunächst gab es ein Problem beim Übergang von der

Spitze zum Buffer aufgrund einer zu großen Stufe. Dadurch konnte es passieren, dass dieser Absatz, wie in Abbildung 3.23 dargestellt, nicht leitend bedampft wurde.

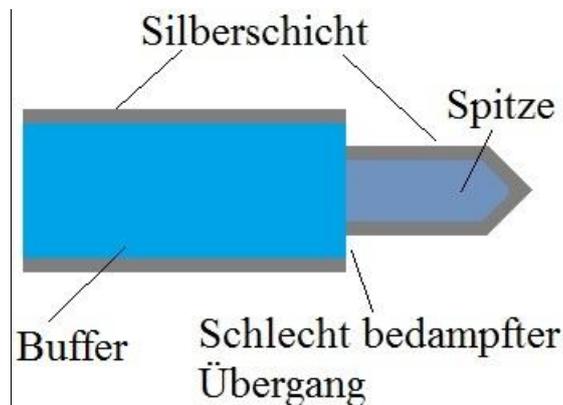


Abbildung 3.23: Darstellung der Bedampfungsprobleme beim Übergang von Buffer zu Glasfaser

Um dieses Problem zu lösen, habe ich einen weiteren Ätzschritt eingefügt, bei dem der Buffer mit heißer Schwefelsäure geätzt wurde, um die Form des Buffers abzurunden. In Abbildung 3.24 sind zwei Glasfasern vor und nach dem Aufdampfen dargestellt, deren Buffer mit Schwefelsäure angeätzt wurden.

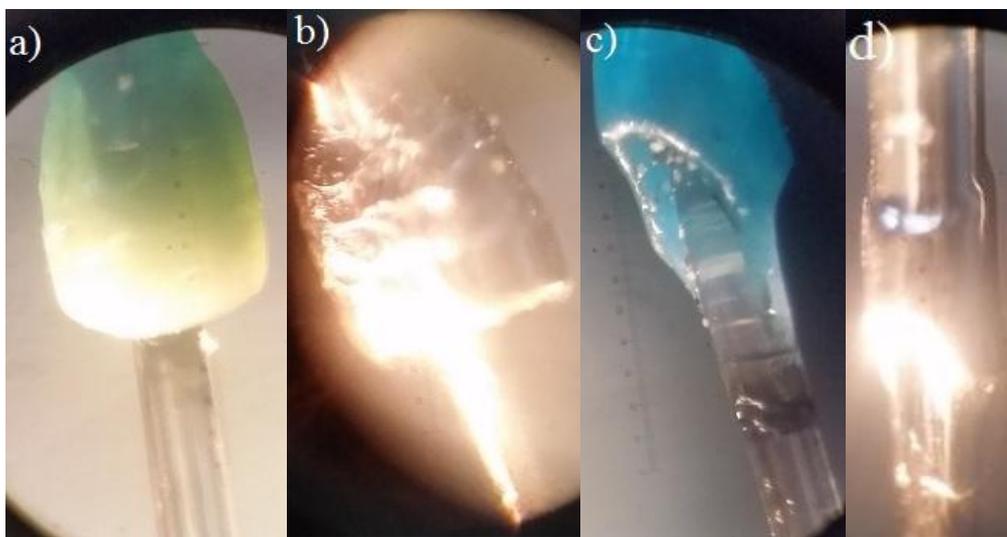


Abbildung 3.24: Zwei Beispiele von mit Schwefelsäure geätzten Buffer, unbedampft (a und c) und bedampft (b und d).

Die zweite Stelle, an der Leitfähigkeitsprobleme aufgetreten sind, war der Übergang vom Buffer der Faser zur Kapillare des Spitzenpiezos. Die Silberschicht hat, trotz Haftvermittler, nur schlecht an dem Buffer gehaftet, weshalb es schnell abgerieben werden konnte, wenn die Spitze in die Kapillare des Spitzenpiezos eingeführt wurde. Beim einmaligen Einstecken in

den Scanpiezo konnte die elektrische Leitfähigkeit noch gewährleistet werden. Aber bei häufigem Nachjustieren der Spitzenhöhe konnte es passieren, dass kein durchgehender elektrischer Kontakt zwischen Spitze und Kapillare mehr vorhanden war.

3.3.4 Umbau der Spitzenaufnahme

Ein weiteres Problem und damit finaler Grund zur Veränderung des Aufbaus war das umständliche Justieren der Spitze im Spitzenpiezo mit Hilfe der ursprünglichen Spitzenaufnahme per Kapillare. Der Bereich, in dem Spitze und Probe in Tunnelkontakt treten können ist, gegeben durch die Rampenhöhe des Probenhalters von ca. 0,5 mm. Wenn die Spitze weit genug aus dem Spitzenpiezo ragt, sodass sie in dieser Reichweite liegt, kann während des Annäherns per Slip-Stick-Motion ein Tunnelkontakt erfolgen. Liegt die Spitze über der von den Rampen angegebenen Höhe, berührt sie sofort beim Aufsetzen der Probe das Probenmaterial. Liegt die Spitze unter dem Rampenbereich, wird bis zum Rampenende kein Tunnelkontakt hergestellt. Die Höhe konnte im ersten Aufbau nur per Hand eingestellt werden, da es keine mechanisierte Möglichkeit gab. Um die Spitzenjustage zu erleichtern musste der Spitzenpiezo umgestaltet werden. Dazu habe ich die Kapillare auf dem Saphir entfernt und stattdessen einen Neodym Ringmagneten auf den Piezo geklebt (Abbildung 3.25 b). Um die Spitze zu halten, haben wir einen Spitzenhalter entworfen, in welchen die Glasfaserspitze eingeklebt werden kann. In Abbildung 3.25 ist einmal der Scanpiezo vor dem (a) Umbau, nach dem Umbau (b) und der Spitzenhalter (c) dargestellt.

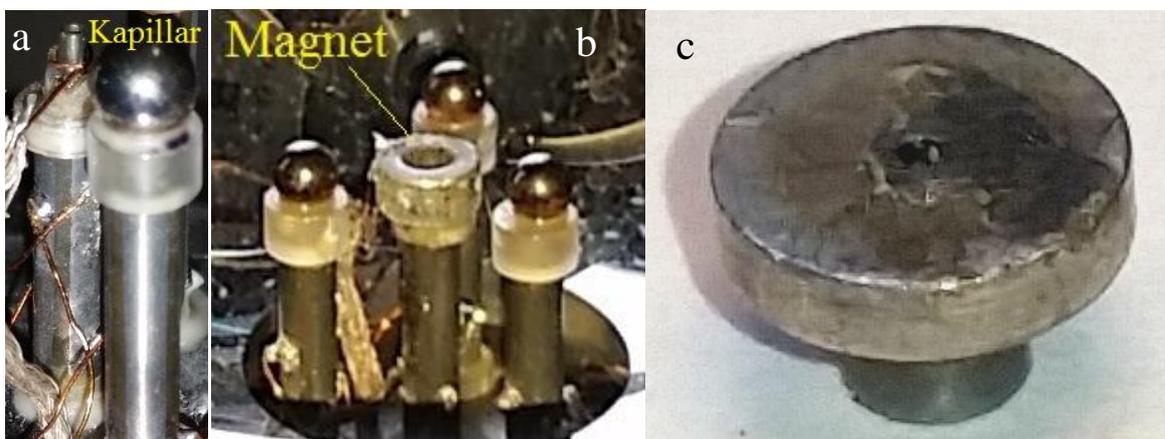


Abbildung 3.25: a) Mittelpiezo vor dem Umbau mit einer Kapillare als Spitzenhalter. b) Mittelpiezo nach dem Umbau mit einem Magneten für einen Spitzenhalter. c) Spitzenhalter aus Stahl in welchen die Spitzen eingeklebt werden können.

Um die Spitze nun in der richtigen Höhe einkleben zu können, habe ich einen optischen Zeiger-Aufbau entworfen, welcher in Abbildung 3.26 dargestellt ist. Mit Hilfe eines Lasers wird die Glasfaser beschienen und danach von einer Linse fokussiert. Die Linse erzeugt ein vergrößertes Bild der Spitze und wirft ihr Schattenbild auf einen Schirm. Auf dem Schirm befindet sich eine Markierung, welche die optimale geometrische Höhe der Spitze angibt, ohne dass diese sofort in Kontakt mit der Probe gelangt. Wenn ich die Spitze leicht unterhalb der Markierung eingeklebt haben, wurde die korrekte Spitzenhöhe leicht und reproduzierbar eingestellt.

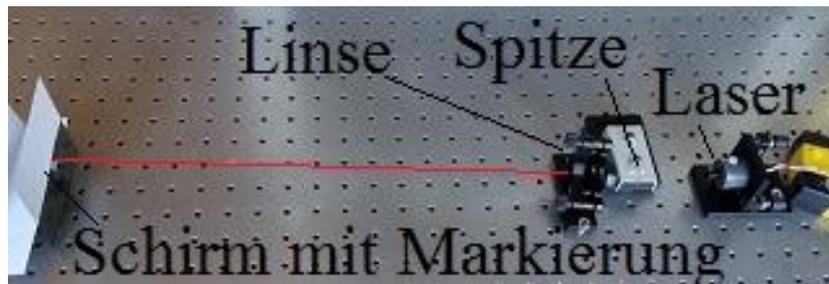


Abbildung 3.26: Optischer Zeiger-Aufbau zur optischen Justierung der Spitzenhöhe im Spitzenhalter

Somit ist die Justierung der Spitze im Spitzenpiezo als auch die Einstellung der Position im Brennpunkt des Spiegels einfacher geworden.

Weitere Vorteile des neuen Spitzenhalters waren die höhere Stabilität der Spitze, sowie eine zuverlässigere elektrische Kontaktierung. Die Stabilität wird dadurch verbessert, dass die Spitze statt 3 cm nur noch wenige Millimeter lang ist. Zudem gewinnt die Spitze durch das Einkleben in den Spitzenhalter zusätzliche Stabilität. Die elektrische Leitfähigkeit wird dadurch gewährleistet, dass nun die Glasfaser mitsamt Spitzenhalter in der Aufdampfkammer bedampft wird. Dadurch ist eine Leitfähigkeit von dem Spitzenhalter bis hin zum Spitzenapex sicher gewährleistet. In Abbildung 3.27 ist eine Spitze dargestellt, die in den Spitzenhalter eingeklebt wurde.



Abbildung 3.27: Spitze in Spitzenhalter eingeklebt und aufgesetzt auf den Neodymmagneten des Spitzenpiezos.

Der in Kapitel 3.1 erwähnte Faserkoppler kann bei diesem Aufbau jedoch nicht mehr verwendet werden, da er nicht in den mittleren Piezo passt. Stattdessen hält er nur noch die Glasfaser im Inneren des Mikroskops fest. Die Glasfaser reicht nun bis rauf ans Ende des mittleren Piezos, wo sie in dem Saphir steckt und dort optischen Kontakt mit der Glasfaserspitze macht.

3.3.5 Eigenschaften der gezogenen und bedampften Spitzen

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben gab es bei der Herstellung der Glasfasern viele Hürden, die zu bewältigen waren. Von ungeeigneten Spitzenformen über Leitfähigkeitsprobleme bis hin zur schlechten Halterung der Spitzen im Mittelpiezo gab es viele Prozessschritte, die verfeinert und angepasst werden mussten. In Abbildung 3.28 sind zwei optimale Glasfasern zu sehen, wie sie am Ende der vielen Optimierungsschritten der Spitzenpräparation entstanden sind.

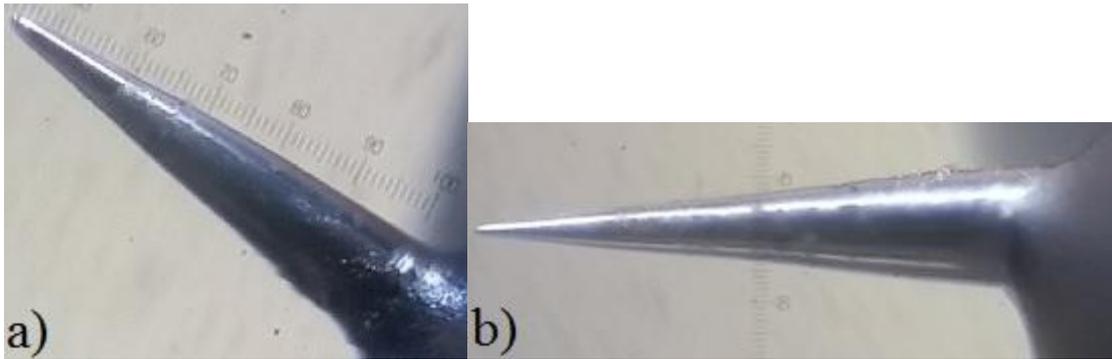


Abbildung 3.28: Glasfaserspitzen nach dem gesamten Herstellungsprozess.

Das Herstellungsdatum der beiden Glasfasern liegt drei Monate auseinander. An den Spitzen ist zu erkennen, dass mit Hilfe des Pipettenziehers und anschließender chemischer Aufbereitung eine reproduzierbare Spitzenform hergestellt werden kann.

Nicht nur die Spitzenform konnte ich zuverlässig reproduzieren, auch elektrische Kontaktierung war bei den optimierten Spitzen sicher möglich. Die ersten Spitzen in dieser Doktorarbeit besaßen hingegen noch eine schlechte Leitfähigkeit und funktionierten zumeist nur bei einer bestimmten Spannung und für wenige Stunden. Spitzen, wie sie in Abbildung 3.28 gezeigt werden, konnten über Wochen zum Messen im STM eingesetzt werden. Verbleibende Grenzen der Lebensdauer der Glasfasern sind auf einen Abrieb der Leitfähigkeitsschicht während des Tunnelprozesses zurückzuführen. In Abbildung 3.29 sind REM Aufnahmen von hergestellten Spitzen zu sehen, auf denen sowohl die elektrische Leitfähigkeit, als auch die Spitzenform verifiziert werden konnten.

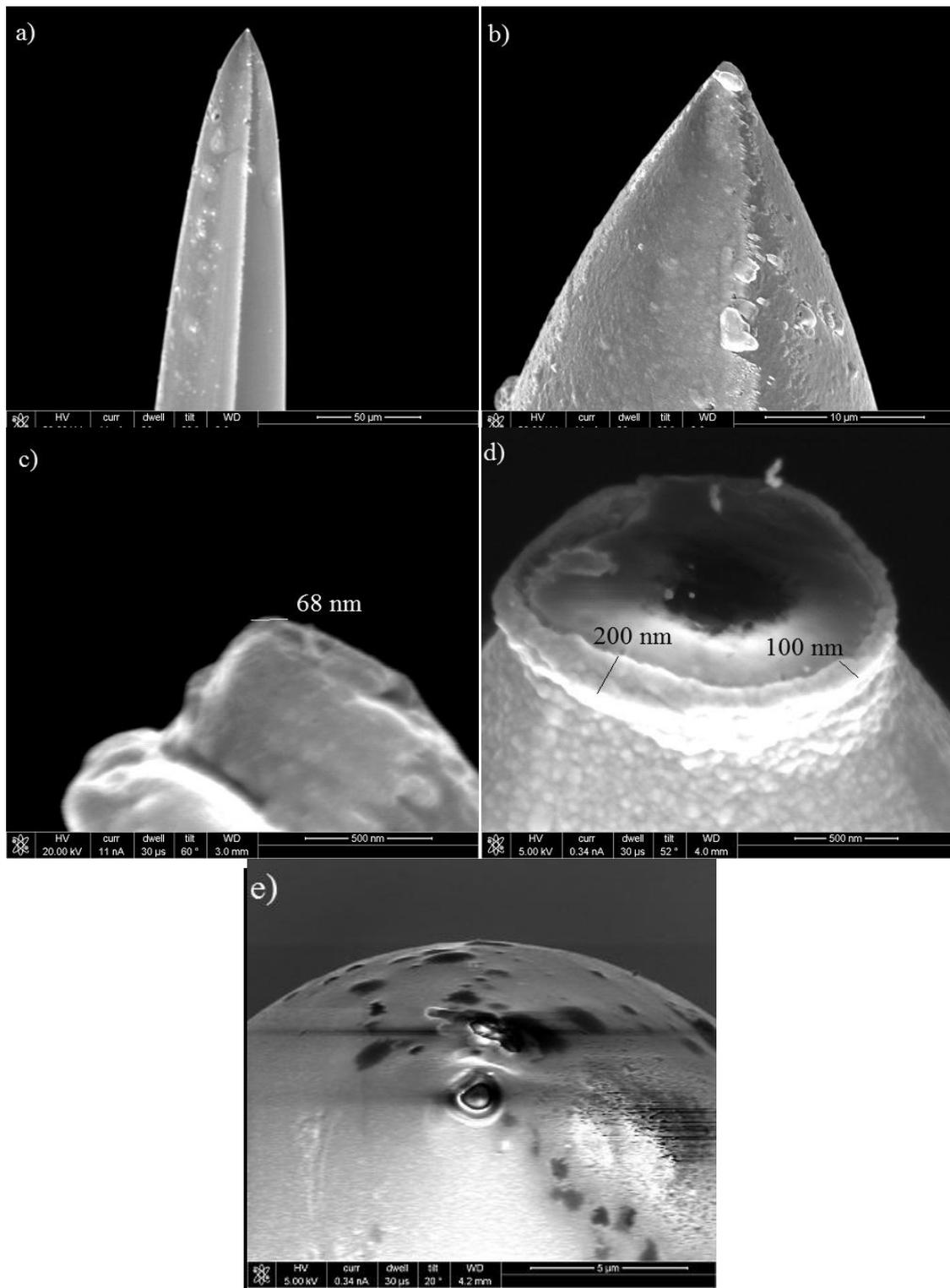


Abbildung 3.29: REM-Bilder von Spitzen. a)-c): Neu bedampfte Glasfaser mit zunehmender Vergrößerung. d) Glasfaser mit Plateau. e) Glasfaser nach zwei Wochen Scannen.

In Abbildung 3.29 a) ist eine typische Spitze im REM unter einer kleinen Vergrößerung gezeigt. Offensichtlich ist, dass der Silber-Film geschlossen ist und es gibt keine örtlichen Aufladungseffekte durch freiliegendes Glas gibt. b) zeigt die Spitze mit stärkerer

Vergrößerung. Die Spitzenform zeichnet sich durch große Symmetrie aus. In c) ist das Ende der Spitze zu sehen, deren Apex ca. 68 nm Durchmesser besitzt. d) zeigt eine andere Spitze mit ausgeprägtem Plateau, an dessen Seite die Dicke der Silberschicht nachgemessen werden konnte. Die Schichtdicke schwankt zwischen 100 und 200 nm, was dick genug für eine stabile Leitfähigkeit aber dünn genug für hohe optische Transmission ist. Abbildung 3.29 e) zeigt eine Glasfaser, die über mehrere Wochen im STM im Einsatz war. Gut zu sehen sind die Aufladungseffekte am Apex der Spitze, wo die Silberschicht abgerieben wurde.

Der Lichttransport durch die Glasfaser wurde ebenfalls getestet und war in den meisten Fällen sicher gewährleistet. In Abbildung 3.30 ist ein Bild einer Glasfaser zu sehen, welche mit einem Laser kontaktiert ist. Das Licht tritt dominant an zwei Stellen hervor. An der Spitze ist ein deutlicher Lichtpunkt zu sehen, was bedeutet, dass Licht durch die Glasfaser bis an den Apex transportiert werden kann. Die zweite Emissionsquelle befindet sich an der Basis der Spitze, wo diese in den Spitzenhalter eingeklebt wird. In Kapitel 3.3.6 wird auf das Streulicht aus dem Kleber genauer eingegangen.



Abbildung 3.30: Glasfaser mit eingekoppelten Laser.

Auch beim Einkoppeln des Lichts im Mikroskop hat sich der Umbau der Spitzenaufnahme als positiv herausgestellt. Der neue Spitzenhalter macht es leichter, die kurze Spitze mit der Glasfaser zu verbinden, die das Licht von außerhalb des Mikroskops zu Spitze transportiert. Durch die Beschaffenheit des Spitzenhalters und die Passform des Ringmagneten wird die Glasfaser stets gleich auf die Transportfaser gesetzt. So muss die Transportfaser nur einmal bezüglich der Spitze fokussiert werden.

3.3.6 Probleme mit den aktuellen Spitzen

Wie aus Abbildung 3.30 hervorgeht, besitzt jede Glasfaser mehrere Stellen an denen Licht aus der Glasfaser austritt. Zwar werden beim Aufdampfen der Glasfasern stets die gleichen Parameter verwendet, trotzdem unterscheidet sich deren Bedeckung stark. In Abbildung 3.31 ist ein weiteres Beispiel einer Glasfaser gegeben, in welche ein Laser eingekoppelt wurde. Auch hier ist wieder die leuchtende Spitze zu sehen, was bedeutet, dass Licht den Spitzenapex erreicht. Auf dem Weg dorthin tritt das Licht jedoch an einigen Stellen aus der Silberbeschichtung aus.



Abbildung 3.31: Eingekoppelter Laser in Glasfaser. Viele Stellen sind zu sehen, an denen das Licht des Lasers austritt

Zum einen leuchtet der Kleber, welcher sich an der Basis der Spitze befindet, zum anderen zeichnet sich auch auf dem Weg zum Spitzenapex ein deutlicher Pfad ab. Der Pfad wird nicht bei jeder Spitze beobachtet und signalisiert, dass die Bedampfung der Glasfasern noch nicht gleichmäßig genug ist. Möglicherweise muss der Aufdampfprozess dahingehend optimiert werden, dass die Spitzen bei einer definierten Aufdampfzeit mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit um 360° gedreht werden. Das Austreten des Lichtes aus dem Kleber kann zwei Gründe haben. Das Lösungsmittel des Klebers könnte das Cladding um den Quarzkern lösen. Dieses mit Fluor gedopte Quarzcladding dient als Reflexionsschicht und lokalisiert das Licht innerhalb des Quarzkerns. Durch eine Beschädigung dieser Reflexionsschicht ist die Totalreflexion innerhalb des Kerns nicht mehr gegeben und Licht kann aus der Glasfaser austreten. Die Silberschicht kann ebenfalls für Totalreflektion sorgen, wenn die bedampfte Oberfläche glatt genug ist. Zu sehen ist dies an den dick bedampften Stellen der Glasfasern in Abbildungen 3.30 und 3.31, an denen durch Totalreflexion kein Licht hervortritt. In Abbildung 3.32 ist ein REM-Bild des Klebers zu sehen, auf dem die raue Oberfläche ersichtlich ist.

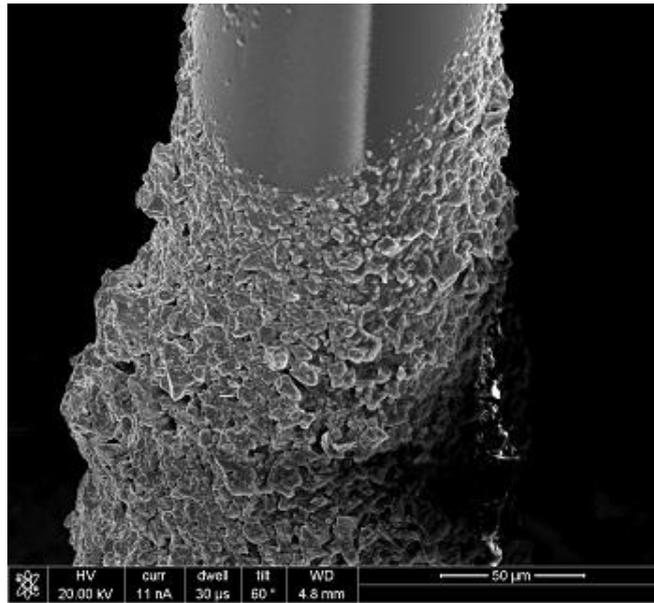


Abbildung 3.32: REM-Bild des Klebers auf der Glasfaser. Deutlich ist die raue Oberfläche des Klebers zu sehen.

Durch diese Oberflächenrauigkeit kann der Kleber nicht gleichmäßig dick bedampft werden und Licht kann austreten. Eine Lösung wäre es, für eine glatte Oberfläche zu sorgen, auf der das Silber wieder als Reflektionsschicht dienen kann. Eine zweite Möglichkeit wäre es zu versuchen das Coating, welches zwischen Buffer und Cladding liegt, beim Abziehen des Buffers auf der Glasfaser zu behalten. Diese Schicht würde dann vom Kleber gelöst werden und das Cladding bliebe erhalten.

Eine zweite Ursache kann mit dem Einkoppeln des Lichts in die Glasfaser Spitze zusammenhängen. Da zwischen zwei Glasfasern, die aufeinander treffen häufig ein kleiner Spalt vorhanden ist, wird ein Teil des Lichtes nicht zwingend in die zentrale Mode der neuen Faser eingekoppelt. Das, an der Faser vorbeigestrahlte Licht könnte an der Grenzfläche von Spitzenhalter und Glasfaser, beziehungsweise Cladding, eindringen und dort weiter transportiert werden. An der Stelle, wo das Metall des Spitzenhalters endet und der Kleber beginnt, strahlt nun das Licht aus der Grenzfläche ab und beleuchtet den Kleber mit der in Abbildung 3.31 gezeigten Intensität. Dieses Problem lässt sich lösen, indem die Kopplung der Fasern im Scanpiezo verbessert wird. Dazu kann eine Saphirscheibe mit einem kleineren Innenloch zur Kopplung verwendet werden. Damit wäre gewährleistet, dass die Spitzen aufeinander zu geführt werden.

Ein weiteres Problem der Spitzen ist in den REM-Bildern (Abbildung 3.29) zu sehen. Zwar sind die Spitzen verhältnismäßig scharf, doch ein Durchmesser von 68 nm am Spitzenapex

hat sicherlich noch Potential zur Verbesserung. Die stumpfen Spitzen bieten den Elektronen viele Kanäle zum Tunneln an, womit oft Sprünge in den Bildern entstehen können. Auch für das Licht ist ein großer Spitzenradius von Nachteil. Das optische Antwortsignal muss zwischen Spitze und Probe austreten, um an den Spiegel zu gelangen. Ist die Glasfaser zu breit, schirmt sie das Licht geometrisch ab und reduziert das optische Signal. Eine stumpfe Spitze hat auch den Nachteil, dass der Punkt stärkster Lichtemission nicht mit dem eigentlichen Tunnelkontakt übereinstimmen muss. Um den Spitzenradius zu verringern können zwei Prozesse verbessert werden. Zum einen kann der Ätzschritt der Glasfasern optimiert werden, wobei bei einer verlängerten Ätzzeit die Spitze einen kleineren Durchmesser am Apex bekommt. Als zweites könnte das Aufdampfen optimiert werden. Wenn das Silber sich an der Spitze auftürmt, kann es den Spitzenradius vergrößern. Eine Lösung wäre hier die Optimierung der Rotation des Spitzenhalters, um die Spitzen gleichmäßiger zu bedampfen. Zudem könnte die Spitze für kürzere Zeit bedampft und dann durch eine Blende abgedeckt werden, um den Schaft der Spitze dicker zu beschichten. Nachteil eines weniger bedeckten Spitzenapex ist jedoch die reduzierte Langlebigkeit der Spitze durch schnelleres Abreiben der Silberschicht.

3.4 Realisierung der Optik im SNOM/STM-Hybriden

Wie schon in Kapitel 3.3 erwähnt muss es für die Analyse der Probe mit dem optischen Nahfeld einen Weg geben, Licht von einer externen Lichtquelle bis hin zur Probe zu transportieren, wo es dann im Tunnelkontakt mit der Oberfläche wechselwirken kann. Eine Methode dies zu erreichen ist der direkte Transport des Lichtes durch eine Glasfaser bis hin zum Spitzenapex. Eine weitere Methode ist die Verwendung einer Metallspitze auf dessen Schaft ein Gitter aufgebracht wurde. Auf dieses Gitter wird ein Laserstrahl fokussiert, wodurch ein Oberflächenplasmon entsteht, welches bis zum Apex propagiert, wo es dann abgestrahlt wird. Eine Realisierung der Methode ist in Abbildung 3.33 dargestellt. [50]

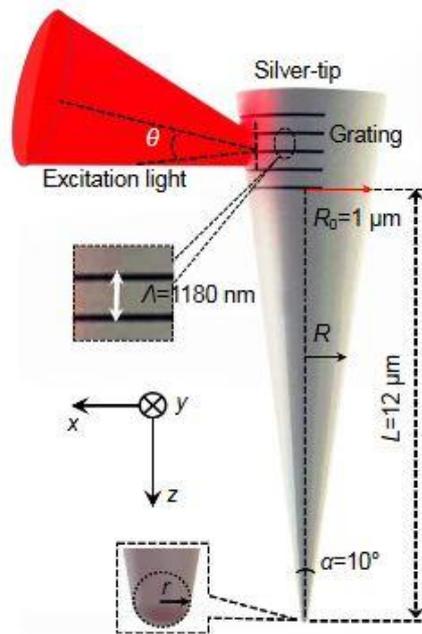


Abbildung 3.33: Darstellung einer Spitze mit einem Gitter für ein lichtinduziertes Oberflächenplasmon. [50]

Um das Licht bis in den Tunnelkontakt zu transportieren gibt es auch die Möglichkeit, eine Spitze mit einer Apertur zu verwenden. Hierbei wird die Spitze mittels Tunnelstrom an die Oberfläche angenähert und das Licht dann durch den nicht bedampften Apex auf die Oberfläche gestrahlt. Ebenso ist es möglich die Probe direkt mit Licht anzustrahlen und es von der Probenoberfläche mit einer Glasfaser-Spitze im Tunnelkontakt einzufangen.

Ich habe mich für die Verwendung einer Glasfaser entschieden, weil sie einige Vorteile gegenüber den anderen Methoden besitzt. Zwar ist eine Metallspitze einfacher zu handhaben, jedoch ist die Wellenlänge des abgestrahlten Lichtes am Spitzenapex durch das Spitzenmaterial, das heißt dessen dielektrische Eigenschaften bestimmt. Zudem wäre es unmöglich mit unserer Designidee die Spitze zu treffen, da Probenhalter und Spiegel den optischen Weg versperren. Mit einer Glasfaser, die das Licht direkt in den Tunnelkontakt transportiert ist es möglich einen großen Wellenlängenbereich zur Anregung der Probe zu verwenden. Zudem erlaubt die Glasfaser Spitze einen schüsselförmigen Spiegel um das Mikroskop, durch welchen ein großer Raumwinkel für das Sammeln des Lichts abgedeckt wird. Außerdem besteht die Möglichkeit der umgekehrten Verwendung des optischen Aufbaus, bei dem die Probe über den Spiegel direkt beleuchtet wird. In Abbildung 3.34 ist der optische Aufbau unseres STMs, vom Laser bis zum Controller, wie er in den nächsten Kapiteln beschrieben wird, schematisch dargestellt.

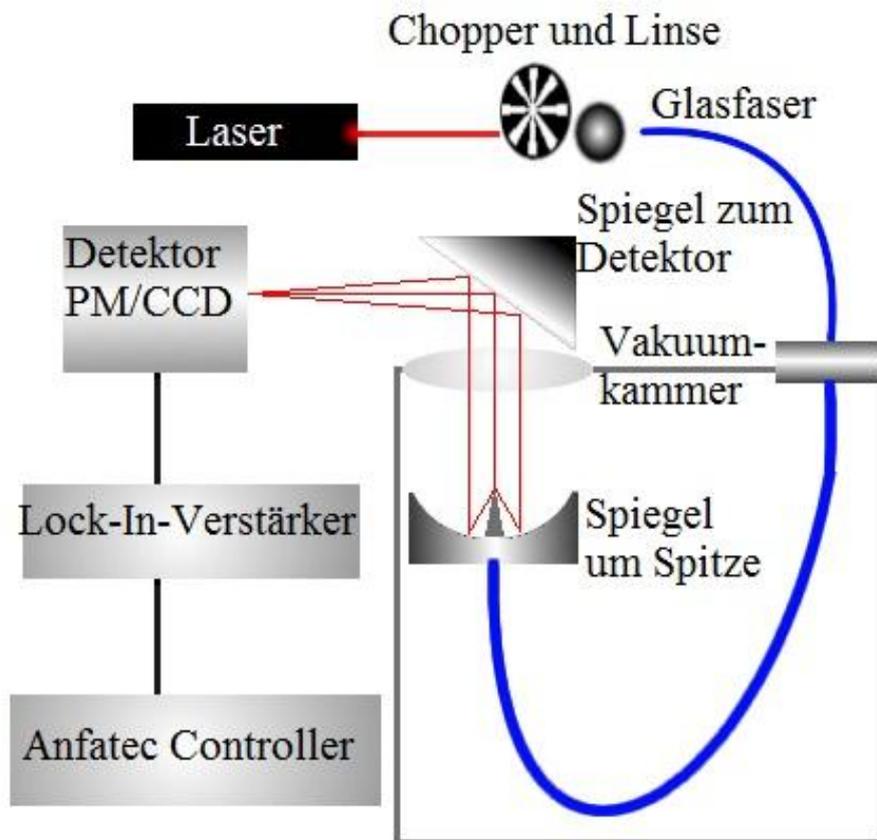


Abbildung 3.34: Optischer Pfad des Lichts.

In den folgenden drei Unterkapiteln werde ich auf die Realisierung unseres Aufbaus eingehen.

1. Optische Quelle und Lichttransport ins STM
2. Einsammeln des Lichtes aus dem Tunnelkontakt und Detektion
3. Signalverarbeitung und Rauschunterdrückung

Im ersten Teil werde ich auf die unterschiedlichen Lichtquellen eingehen, die ich zum Messen verwendet habe und erklären, wie das Licht über eine Glasfaser zur eigentlichen Glasfaserspitze transportiert wird. Der zweite Teil befasst sich mit dem Spiegelsystem zur Auskopplung der Strahlung aus dem Mikroskop und dessen geeigneter Detektion im Fernfeld. Der dritte Teil beschreibt die Verarbeitung des Signals mit dem Anfatec-Controller und unsere Anstrengungen aus dem ursprünglichen Signal die gewünschte Information zu extrahieren. Dabei gehe ich auf die verschiedenen Evolutionsschritte im optischen Design ein, sowie auf limitierende Faktoren, welche den Aufbau der Kammer von Beginn an bestimmt haben. Das Design der Vakuu-m-Kammer und der Einbau des STMs in die Kammer

werden in Kapitel 3.5 beschrieben. In diesem Kapitel geht es ausschließlich um den optischen Pfad, der beim Aufbau des SNOM/STM-Hybriden realisiert wurde.

3.4.1 Optische Quelle und Lichttransport ins STM

Um ein optisches Nahfeld zum Abrastern der Probe im Tunnelkontakt zu generieren, ist es essentiell einen hochtransparenten optischen Pfad bis zum Spitzenapex zu haben. Zum Transport des Lichts ins STM müssen gewisse Designprinzipien von Mikroskop und Kammer berücksichtigt werden. Bei unserem Mikroskop handelt es sich um ein Beetle-Typ-Mikroskop mit kompakter Bauweise, der uns besonders geeignet zum Aufbau eines Hybridmikroskops erschienen ist. Wie in Kapitel 3.3 dargestellt, ist ein Kernstück des Mikroskops die Glasfaser Spitze, welche im mittleren Piezo über einen Faserkoppler an die Glasfaser angebunden ist. Diese wird dann durch die Grundplatte des STMs und ein Loch in der Wirbelstrombremse in die Vakuumkammer unterhalb der Mikroskopaufhängung geführt. Von hier muss die Glasfaser eine Durchführung in der Vakuumkammer passieren und von dort weiter zur eigentlichen Lichtquelle verlegt werden. Für den Lichttransport vom Spitzenapex durch die Vakuumdurchführung zur externen Quelle wurden unterschiedliche Optionen getestet.

In einer ersten Testphase des STMs stand das Gerät ohne Vakuumkammer direkt auf einem Optik Tisch und konnte somit direkt zu einem Laser geführt werden. Um den Laser in die Glasfaser einzukoppeln, wurde dieser auf einen X-, Y-, Z-Mikrometertisch befestigt. Mit dem beweglichen Tisch konnte der Laser zuverlässig in die am Tisch fixierte Glasfaser fokussiert werden. Die optimale Einkopplung wurde durch ein Maximum der Intensität am Photomultiplier hinter dem Tunnelkontakt überprüft. Nach Abschluss der Testphase wurde das STM in eine Vakuumkammer eingebaut und das Einkoppeln des Lichtes in die Glasfaser musste geändert werden, da es nun die Edelstahlkammer passieren musste. Um das ganze Mikroskop einfach in die Kammer einsetzen und herausnehmen zu können, haben wir die Glasfaser, sowie die gesamte Verkabelung des STMs (Beschrieben in Kapitel 3.5) durch den Deckelflansch geführt, an welchem auch das Mikroskop selbst aufgehängt ist. In einer ersten Variante wurde die Faserdurchführung durch ein Loch in einem 16er Flansch realisiert. In dieses wurde die Glasfaser mittels vakuumtauglichen Klebers, der schon in Kapitel 3 erwähnt wurde, eingeklebt. Direkt über der Glasfaser konnte dann die Lichtquelle in Form einer

Laserdiode angebracht werden. In Abbildung 3.35 ist die der Deckelflansch, sowie die Halterung des Lasers dargestellt. Die Laserdiode selbst (3 mW Laser mit 655 nm Wellenlänge) besitzt eine Linse, mit dem der Strahl fokussiert werden konnte.

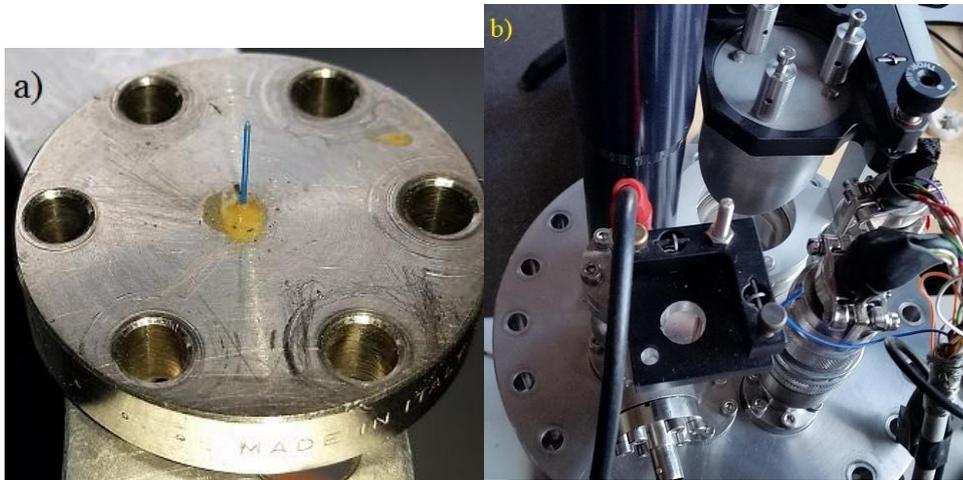


Abbildung 3.35: a) Deckelflansch mit eingeklebter Glasfaser. In Blau ist das Coating zu sehen. b) Halterung für Laserdiode direkt über dem in a) gezeigten Flansch

Diese Variante zeichnete sich durch hohe Kompaktheit und mechanische Stabilität aus, war jedoch nur für kleine Laserdioden geeignet. Um die optische Faser vor Streulicht zu schützen, haben ich von der Universitätsinternen mechanischen Werkstatt einen Hut aus Plastik bauen lassen, welcher in Abbildung 3.36 dargestellt ist.

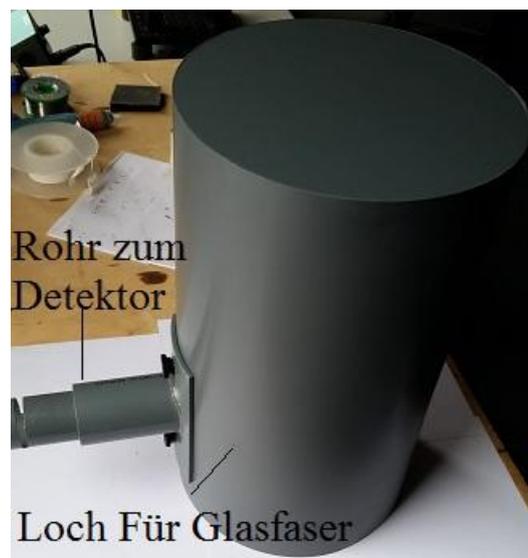


Abbildung 3.36: Hut zum Abdecken des STMS

In einer zweiten Ausbaustufe wurde der Faseraustritt aus der Vakuumkammer verändert, sodass auch größere Laser, wie ein Superkontinuum Laser (Fianium), in den optischen Pfad eingepasst werden konnten. Dazu wurde die Faser aus der Vakuumkammer über eine speziell

gefertigte Durchführung an die kommerzielle Faser von Thorlabs übergeben. Mit einer Kapillare habe ich einen Faserkoppler gefertigt, mit dem ich die in den 16er Flansch eingeklebte Glasfaser mit einer weiteren koppeln konnte. Diese externe Glasfaser habe ich dann durch ein kleines Loch aus dem Hut heraus geführt und an einer schwingungsgedämpften Plattform direkt neben der Vakuumkammer befestigt (in Kapitel 3.5 genauer beschrieben). Die neue Plattform bot genug Platz, um sowohl verschiedene Laserquellen, als auch Optionen zur Fokussierung und Modulation des Lichts bequem zu platzieren. In Abbildung 3.37 ist die Führung der Glasfaser einmal mit und einmal ohne optische Abschirmung dargestellt, sowie der optische Aufbau auf dem Tisch. Um den Superkontinuum Laser zu verwenden, wird der Laser in Bild 3.37 c) in den Monochromator eingekoppelt. Der Eingang des Monochromators befindet sich zur Unterkante des Bilds gewandt. Linse, Chopper und Glasfaser (3 und 4) Können dann so gestellt werden, dass der Laser in die Faser eingekoppelt werden kann.

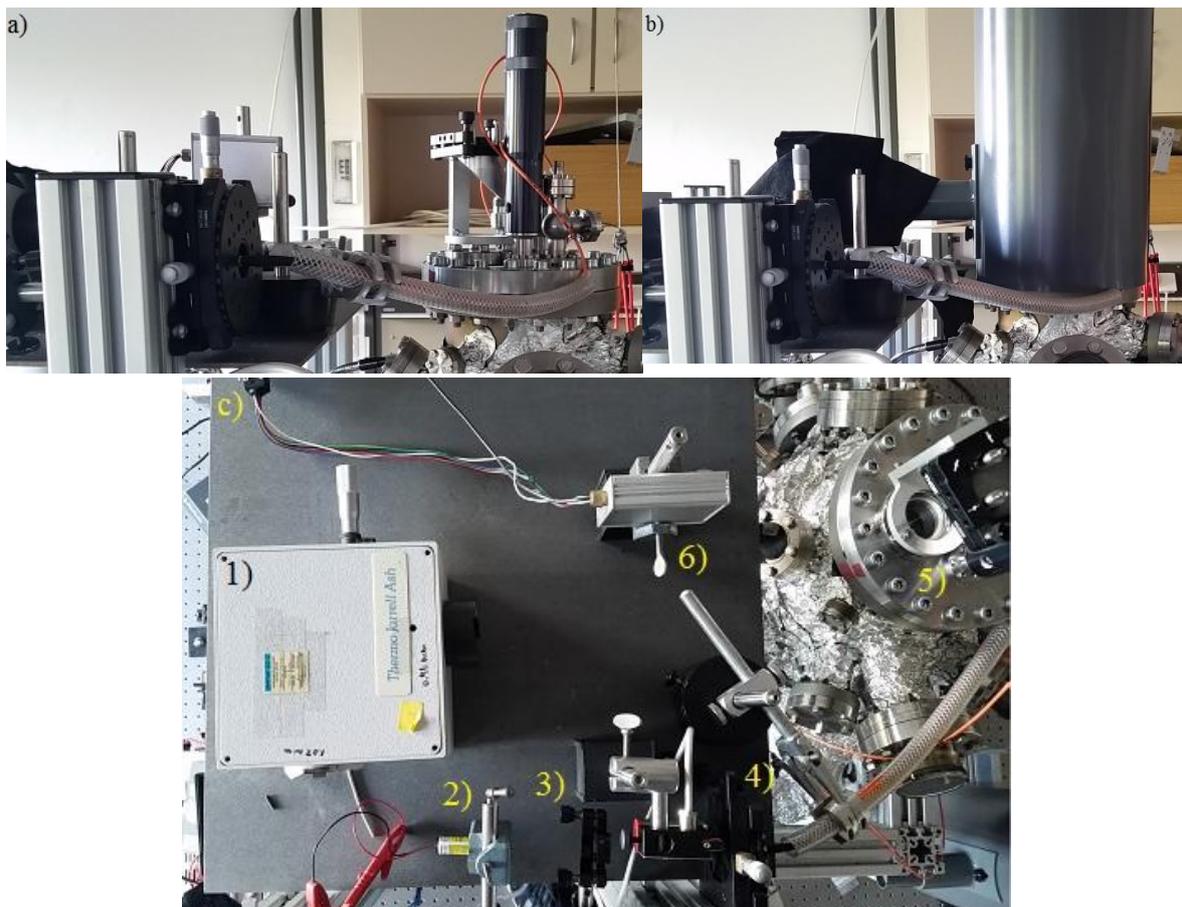


Abbildung 3.37: a): Glasfaserführung ohne optische Abschirmung. b): Glasfaserführung mit optischer Abschirmung c): Der Optik-Tisch von oben mit 1) Monochromator für den Superkontinuum Laser, 2) Laserdiode, 3) Linse zum Fokussieren des Laserstrahls, 4) Chopperrad vor Glasfaser, die in einen X-Y-Tisch geschraubt ist, 5) Spiegel zum Fokussieren des austretenden Lichts in Detektor und 6) Photomultiplier.

Die speziell gefertigte Glasfaserdurchführung besteht aus einem CF 16 Flansch, welche luftseitig einen Aufsatz für Fiber Connector (FC) Glasfasern besitzt, während die vakuumseitige Glasfaser in den CF 16 Flansch eingeklebt ist. Um zu gewährleisten, dass die Glasfasern sich exakt gegenüberstehen, wurden die Glasfasern gekoppelt und mit einem Laser verknüpft. Durch Maximierung der Lichtintensität durch den Kontakt wurde nun die ideale Klebposition der Glasfaser bestimmt. Somit waren eine gute Kopplung der beiden Glasfasern, sowie eine reproduzierbare luftseitige Ankopplung der Glasfaser gewährleistet. In Abbildung 3.38 ist der überarbeitete CF16 Flansch gezeigt.



Abbildung 3.38: 16er Flansch mit Faseraufsatz für eine Glasfaser mit FC

Insgesamt wurden vier Laser als Lichtquellen zum Pumpen der optischen Glasfasern verwendet:

1. Eine 3 mW rote Laserdiode mit 655 nm Wellenlänge und Fokulinse aus AlGaInP
2. Ein 5 mW grüne Laserdiode mit 535 nm Wellenlänge aus Nd-YAG
3. Ein 5 mW blaue Laserdiode mit 405 nm Wellenlänge aus InGaN
4. Ein 550 mW Superkontinuum Laser von Fianium mit 390 bis 2600 nm Wellenlänge

Bei den AlGaInP und InGaN Laserdioden handelt es sich um Geräte, wo das Licht durch Halbleitermaterialien generiert wird und sich dabei kohärent verhält. In den Laserdioden gibt es einen P und einen N-Leiter. Durch Anlegen einer Spannung wird der angeregte Zustand des P-Leiters geflutet. Bei der Rekombination von Elektron und mit den Löchern des N-Leiters, wird Energie in Form eines Photons frei. Jedoch wäre die Intensität durch Relaxation von Elektronen sehr gering und wenig kohärent. Bei einem Laser, was für Light amplification by stimulated emission of Radiation (Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung) steht, werden die emittierten Photonen zusätzlich zwischen halbtransparenten

Spiegeln gefangen und innerhalb des Halbleitermoduls reflektiert. Diese Photonen wechselwirken mit angeregten Elektronen und verringern deren Rekombinationszeit. Dadurch werden weitere kohärente Photonen erzeugt. Wenn die Intensität eine bestimmte Grenze überschreitet, wird sie als kohärentes Licht emittiert und der Laser strahlt [51].

Anders, als die vorher genannten Dioden ist der Nd-YAG-Laser ein Festkörperlaser. Durch Pumpen werden Elektronen in einen angeregten Zustand gehoben, auf welchem nur eine kleine Lebensdauer besteht. Die Elektronen fallen in einen niedrigeren metastabilen Zustand, welches mit Elektronen gefüllt wird, bevor diese in den Grundzustand relaxieren [51].

Bei dem Superkontinuum Laser wird das Spektrum des Lasers aufgefächert. Ein gepulster Strahl wird durch ein Material mit hoher Nichtlinearität geführt, wie Glas oder eine Glasfaser, wobei das Lichtspektrum des Lasers verbreitert wird [52].

Die rote Laserdiode hat ihre eigene Linse, mit der wir den Laser auf die Glasfaser fokussieren können. Die grüne und blaue Laserdiode benötigen hingegen eine extra Linse.

Der Superkontinuum Lasers sollte genutzt werden, um wellenlängenabhängige optische Karten der Probe von ein und derselben Stelle aufzunehmen. Der Monochromator zur Wellenlängenselektion war ebenfalls auf der optischen Plattform lokalisiert. Nach Durchlaufen des Monochromators wird das Licht mit einer Linse auf die Glasfaser fokussiert. Die Glasfaser wurde dazu an einem X-Y-Tisch befestigt. Zum Schutz vor Streulicht waren der Laser und der Strahlengang stets lichtdicht abgedeckt. Der Fianium Laser hat eine hohe Leistung, weshalb eine Schutzbrille dringend notwendig war. In Abbildung 3.39 ist ein Bild im Abgedunkelten Raum von dem eingekoppelten Laser in die Glasfaser zu sehen.



Abbildung 3.39: Superkontinuum Laser in Glasfaser: Die Einkopplung erfolgt auf der linken Seite außerhalb des Bilds, während das Licht an der rechten unteren Ecke im STM verschwindet.

Mit Hilfe des Monochromators war es nun möglich, eine gewünschte Wellenlänge aus dem Spektrum des Lasers auszuwählen und wie in Abbildung 3.39 für blaues Licht dargestellt, einzukoppeln. Damit konnte, nach Normierung auf eine einheitliche Intensität, die Probe mit einer frei wählbaren Wellenlänge zwischen 290 und 2600 nm angeregt werden.

3.4.2 Einsammeln und Detektion des Lichts

In Kapitel 3.4.1 habe ich mich mit der Einkopplung des Lichts in den Tunnelkontakts des SNOM/STM-Hybriden beschäftigt. Das Licht, welches nach der Wechselwirkung mit der Oberfläche der Probe abgestrahlt wird, muss nun im Folgenden aus dem Tunnelkontakt zu einem Detektor geführt werden. In der Literatur sind mehrere Realisierungsmöglichkeiten für die Lichtdetektion zu finden. Eine Möglichkeit funktioniert über ein Linsensystem. Eine Sammellinse fängt dabei das optische Antwortsignal der Probe ein und führt es zu einer weiteren Linse, welche das Licht in einen Detektor fokussiert. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Linse nur einen kleinen Raumwinkel überdeckt (5°), was die detektierte Lichtintensität stark begrenzt. Die Lichtintensität, die den Detektor erreicht, ist mit dieser Methode sehr gering. Eine weitere Möglichkeit, besteht darin, eine Glasfaser für das Einfangen des Lichts zu verwenden. Dabei wird die Glasfaser nahe an den Tunnelkontakt herangebracht, um das Licht zu erfassen. Auch hier ist der Raumwinkel für das Einfangen des Lichts sehr gering (2°). Um mehr Licht zu sammeln, gibt es auch die Möglichkeit Hohlspiegel zu verwenden, die das Licht von der Probe auffangen und zum Detektor lenken. Wir haben uns für ein Spiegelsystem entschieden. Der Scankopf des Mikroskops ist in einen Hohlspiegel (Brennweite 12 mm) eingebettet. Der Spitzenapex und damit der Tunnelkontakt, befinden sich direkt im Brennpunkt dieses Spiegels. In Abbildung 3.40 ist der Spiegel mit dem Mikroskopkopf in der Mitte dargestellt.



Abbildung 3.40: Hohlspiegel, welcher sich um den Scankopf des Mikroskops befindet.

Der Spiegel fängt einen großen Raumwinkel (in etwa $1,3\pi$) des von der Probe abgestrahlten Lichtes ein und reflektiert es als Parallelstrahl nach oben zum Deckelflansch. Durch einen CF 40 Fensterflansch wird das Licht an einen weiteren off-axis Hohlspiegel von 300 mm Brennweite übergeben, der das Licht in den Detektor fokussiert. Was bei diesem Aufbau beachtet werden muss, ist die Größe des Spitzenhalters. Ist dieser zu breit, verkleinert der Halter die Spiegelfläche, auf welcher Licht einfangen werden kann. In Abbildung 3.41 ist die vom Laser beleuchtete Probe durch den Hohlspiegel oberhalb des CF40 Flansches fotografiert, einmal mit Licht und einmal ohne Licht in der Kammer

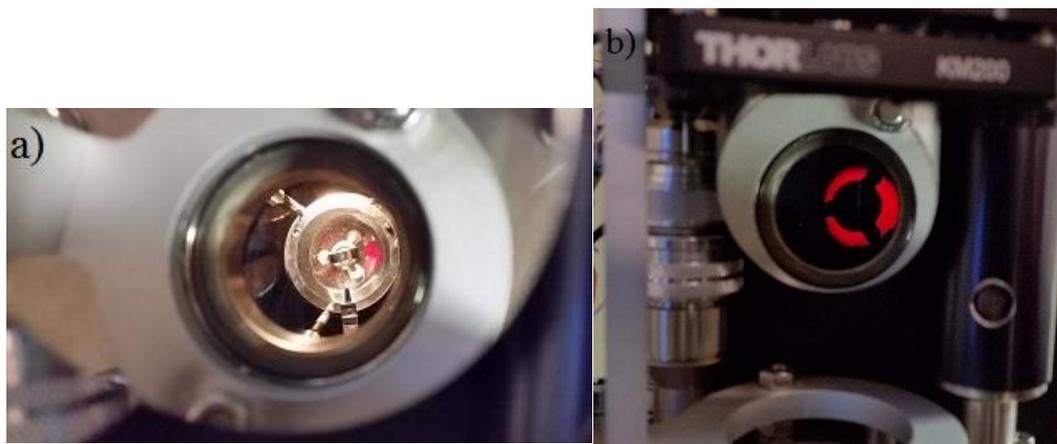


Abbildung 3.41: a) Aufgesetzte Probe auf das STM durch das Spiegelsystem fotografiert. b) Beleuchtete Probe durch das Spiegelsystem fotografiert.

Für ein funktionales Spiegelsystem ist es entscheidend, dass die Spitze sich exakt im Brennpunkt des Hohlspiegels befindet, welcher den Scankopf umgibt. Wenn die Spitze über dem Brennpunkt des Spiegels liegt, dann fokussiert der zweite Hohlspiegel das Licht weit vor der Detektorposition. Wenn die Spitze zu niedrig eingestellt ist, liegt der Fokuspunkt hinter dem Detektor. In Abbildung 3.42 ist grafisch dargestellt, was passiert, wenn die Spitze zu hoch oder zu niedrig im Spiegel sitzt.

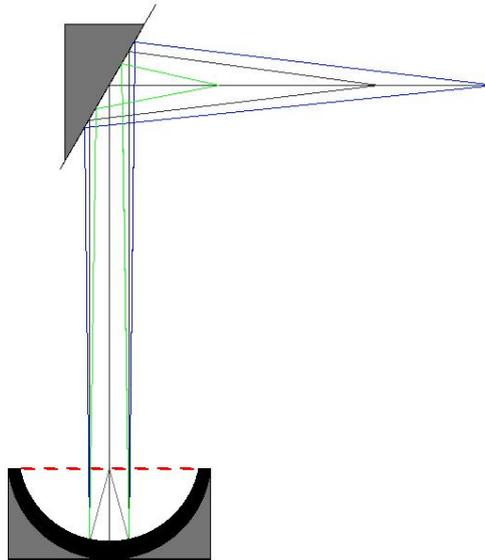


Abbildung 3.42: Darstellung der Änderung des Brennpunkts des zweiten Spiegel, wenn die Spitze sich aus dem Brennpunkt des unteren Spiegels heraus bewegt. Schwarz: Spitze genau im Brennpunkt des unteren Spiegels. Grün: Spitze befindet sich über dem Brennpunkt. Blau: Spitze befindet sich unterhalb des Brennpunkts.

Das Problem der Spitzenhöhe muss beim Einkleben der Glasfaser in den Spitzenhalter berücksichtigt werden. Obwohl wir durch unsere Methode eine relativ reproduzierbare Spitzenhöhe erreichen, kommt es doch zu leichten Abweichungen des Spiegelbrennpunktes. Für eine Erstpositionierung des Spiegels haben wir folgende Prozedur angewandt. Um die Spitzenposition in Hinsicht auf den Spiegel zu überprüfen, wurde kollimiertes Licht auf die Spitze fokussiert. Das Schattenbild der Spitze wird dann über die Spiegel auf einen Schirm an der Detektorposition (300 mm vom oberen Spiegel entfernt) projiziert. Wenn ich aus mehreren Richtungen und Winkeln die Spitze beleuchte, finden wir den Fokuspunkt an der Stelle, wo die Apizes der einzelnen Schattenbilder aufeinandertreffen. Durch Hoch- und Runter-schieben des Spiegels um das Mikroskop, kann nun der korrekte Brennpunkt eingestellt werden. Nach dieser Positionierung haben wir Variationen der Spitzenlänge durch verschieben des Detektors ausgeglichen. Zur in-situ Überprüfung der Spitzenposition können wir durch eines der Kammerfenster einen kollimierten Laserstrahl auf die Spitze fokussieren. Das Schattenbild der Spitze wird dann über die Spiegel auf einen Schirm vor dem Detektor projiziert. Wenn ich aus mehreren Richtungen und Winkeln die Spitze beleuchte, finde ich den Fokuspunkt an der Stelle, wo die Apizes der einzelnen Schattenbilder aufeinandertreffen. Mit leichten Vor - Zurückschieben des Detektors können wir so den korrekten Brennpunkt einstellen.

Folgende Detektoren kamen im Experiment zum Einsatz: Ein Photomultiplier für integrale Messungen (Hamamatsu H9306-03, Abbildung 3.43) und eine stickstoffgekühlte CCD-Kamera (Princeton Instruments LN/100BR) für Wellenlängen aufgelöste Experimente.



Abbildung 3.43: Photomultiplier von Hamamatsu geschützt in einer Metallbox

Mit dem Photomultiplier ist es möglich, gleichzeitig zum Topographiebild eine optische Karte der Oberfläche aufzunehmen. Die Stärke der CCD-Kamera liegt darin, wellenlängenabhängige Messungen durchzuführen. Diese werden auf ausgewählten Orten auf der Probenoberfläche durchgeführt. Zur Spektroskopie eines gesamten Pixelbildes sind lange Messungen notwendig, was wiederum große thermische Stabilität des Tunnelkontakts fordert, da die typische Messzeit eines Spektrums 60 Sekunden beträgt. Die meisten Messungen habe ich mit dem Photomultiplier durchgeführt, mit dem ich während des Abrasterns der Oberfläche gleichzeitig eine optische Karte desselben Bereichs aufnehmen konnte. Der Grund dafür ist, dass die optischen Karten auf wenige Nanometer räumlich aufgelöst werden können. Der Aspekt der hohen räumlichen Aufstellung stellt das wichtigste Element unserer neuen Experimente dar. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Kapitel 4.4.2 beschrieben. Mit der CCD-Kamera habe ich insbesondere Unterschiede der Wellenlänge während des Tunnelvorgangs, sowie die die Evolution des Lichtspektrums während des Annäherns der Spitze an die Probenoberfläche vermessen. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in Kapitel 5.1 dargestellt.

3.4.3 Signalverarbeitung und Rauschunterdrückung

Während der Doktorarbeit habe ich nicht nur das Mikroskop sukzessive optimiert, sondern auch die Verarbeitung der optischen Signale verbessert.

In den ersten Versuchen mit dem SNOM/STM-Hybriden hebe ich den Photomultiplier direkt an einen Eingang des Anfatec-Controllers angeschlossen. Obwohl die Lichtintensität ein gut messbares Signal am Detektor produziert, enthält dieses keine verwertbare Information aus dem Nahfeld. Der Grund dafür ist, dass nicht nur der Apex der Spitze leuchtet, sondern auch am Schaft der Spitze Licht austreten kann. Dieses Hintergrundsignal, zusammen mit einem weißen Rauschen auf dem Signal, sorgt dafür, dass sich die relevanten Signalkomponenten nicht durchsetzen. Zunächst habe ich versucht das Signal mit einem Tiefpass zu glätten. Dies funktioniert nur bis zu einem gewissen Grad, reichte jedoch weiterhin nicht aus, um das Antwortsignal der Probe vom Hintergrundrauschen zu unterscheiden. Wie ich später festgestellt habe, beträgt das relevante Signal weniger als ein Prozent der Gesamtintensität und wird durch ein dominantes Hintergrundrauschen überdeckt. Zur Abtrennung des Hintergrunds habe ich einen Lock-in-Verstärker verwendet. Der Lock-in-Verstärker (Stanford research systems Model SR380) moduliert die Lichtintensität des Lasers, um Störsignale herauszufiltern. Dazu wird das Messsignal mit einer Frequenz moduliert, die ebenfalls als Referenzfrequenz im Lock-in-Verstärker eingestellt und auf sie gelockt wird. Der Lock-in berechnet anschließend die Kreuzkorrelation zwischen der Modulation und der Referenz und glättet über einen Tiefpass das Signal. Für alle Frequenzen ohne Referenz ist die Kreuzkorrelation nicht vorhanden und es gibt kein Signal.

Um den Laser mittels Lock-in-Verstärker zu modulieren gibt es zwei Möglichkeiten. Die Erste besteht darin, den Betriebsstrom der Laserdiode zu modulieren und damit die Laserintensität mit einer vorgegebenen Frequenz zu variieren. Der Lock-In generiert bei dieser Methode selbst die Modulationsfrequenz und liest die optische Resonanz nach dem Durchlaufen der Apparatur aus. Die zweite Möglichkeit besteht darin einen optischen Chopper zu verwenden. Der Chopper besteht aus einem Motor mit einem kleinen Metallrad, in welches in gleichmäßigen Abständen Schlitze eingeschnitten sind. Mit der Umdrehungsgeschwindigkeit, als auch mit der Anzahl und Breite der Schlitze kann nun die Modulationsfrequenz eingestellt werden, mit welcher der Laserstrahl unterbrochen wird. Eine Lichtschranke, die um das rotierende Rad angebracht ist, misst die Frequenz, welche an den Lock-In weitergegeben wird.

Bei der roten Laserdiode habe ich zu Beginn die Spannung moduliert. Da für diese Methode jedoch eine Box mit Widerständen benötigt wird und diese für jeden Laser anders sind, habe ich später auf den Chopper gewechselt. Beide Methoden habe ich an der roten Laserdiode getestet und konnte keine Unterschiede feststellen.

Mit dem Lock-In-Verstärker war es möglich das Rauschen des Signals unter ein halbes Prozent zu drücken. Eine einfache Probe, um die Sensitivität des Systems auf möglichen Kontrast aus dem Spitze-Porbe Kontakt zu testen, die Spitze mit Hilfe des Scanpiezos komplett aus dem Tunnelkontakt zurückzuziehen (ca. $1\mu\text{m}$). Dadurch sollte sich das das Lichtsignal durch die veränderten Spitzen/Proben-Wechselwirkungen verändern. Dieses Phänomen wird in Kapitel 4.3.2 näher behandelt.

3.4.4 Probleme mit dem aktuellen Aufbau

Mit dem aktuellen Aufbau ist es uns gelungen den Beweis für die Funktionalität des Gerätes zu erbringen. Dennoch gibt es eine Reihe von Verbesserungsmöglichkeiten am optischen System.

Das Einkoppeln des Lichtes in die Glasfaser ist nicht zuverlässig genug. Hier kann es zu massiven Intensitätsunterschieden kommen, wenn die Glasfaser nicht genau im Fokus des Lasers ist. Dieses Problem könnte mit einem Lasermodul gelöst werden, in dem die Glasfaser direkt eingekoppelt wird. Ein Problem stellt der Transport des Lichts vom Laser zum Deckelflansch der Vakuumkammer dar. Wir verwenden hier eine Multimodefaser zum Transport des Lichtes in die Kammer. Wie in Kapitel 2.2.3 erwähnt, existieren in einer Multimode Glasfaser mehrere Moden. Diese Moden sind abhängig vom Winkel des eingekoppelten Lichtes, sowie der Beugung der Glasfaser. Kleinste Bewegungen der Glasfaser, zum Beispiel durch akustische Störungen oder Lufströmungen, führt bereits zur Interferenz der verschiedenen Moden, wodurch die Intensität des Lichtes stark schwankt. Dies kann auf mehreren Wegen vermieden werden. Die Glasfaser selbst muss so kurz wie möglich gewählt werden, damit die Laufzeitunterschiede der einzelnen Moden nicht zu groß werden und die Interferenzeffekte gering bleiben. Wenn die Glasfaser Aufbau-bedingt lang sein

muss, dann muss sie möglichst schwingungsarm verlegt werden. Ein weiterer Weg wäre die Verwendung einer Gradientenindexfaser. Bei diesem Typ von Glasfaser nimmt der Brechungsindex vom Kern nach außen langsam ab. Da in den Brechungsindex auch die Wellenlänge eingeht, breiten sich die verschiedenen Moden unterschiedlich schnell in der Glasfaser aus. Die Moden, die weiter nach außen dringen legen zwar einen längeren Weg zurück, können aber durch verringerten Brechungsindex zeitlich wieder aufholen, sodass die Laufzeitunterschiede der einzelnen Moden kompensiert werden.

Das Spiegelsystem an sich bedarf keiner Optimierung. Der Transport von einem Spiegel zum Nächsten durch den CF 40 Flansch ist passgenau. Bei kleinen Unterschieden der Spitzenhöhe kann es aber passieren, dass der Parallelstrahl aus der Kammer teilweise vom CF 40 Flansch verdeckt wird. Dies Problem lässt sich lösen, indem der zweite Spiegel ebenfalls in die Kammer eingebaut und der Strahl zum Detektor horizontal aus der Kammer geführt wird.

Die Signalstabilität kann verbessert werden, indem ein zweiter Photomultiplier verwendet wird, welcher zusätzlich zum Antwortsignal der Probe die Grundintensität des Lasers detektiert. Diese Grundintensität des Lasers kann vom gemessenen Signal mittels des Lock-In-Verstärkers direkt subtrahiert werden. Damit ließe sich das gemessene Hintergrund Licht deutlich verringern und das eigentliche Signal kann rauschärmer detektiert werden.

Die meisten Experimente, die ich im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt habe, waren mit dem Photomultiplier als Detektor. Die Installation der CCD Kamera ist vorgesehen, wurde aber noch nicht realisiert. Da der Strahl des Lasers genau auf den Eingang des Detektors fokussiert ist, müssten in einer späteren Ausbaustufe der Photomultiplier und die CCD-Kamera an der gleichen Stelle im Raum stehen. Optimal wäre ein Aufbau, bei dem ein leichter Wechsel zwischen den beiden Detektoren möglich ist. Dies ließe sich leicht durch einen Umlenk-Spiegel realisieren, der beide Detektoren adressieren kann. Hier muss nur gewährleistet werden, dass die Weglänge zwischen Photomultiplier und CCD-Kamera identisch ist.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin einen Strahlenteiler zu verwenden. So könnten der Photomultiplier und die CCD-Kamera simultan zum Messen der Oberfläche verwendet werden

3.5 Einbau des STMs in eine Vakuumkammer

In den vorangegangenen Kapitel wurde beschrieben, wie das Mikroskop konstruiert, eine Spitze aus Glasfasern hergestellt und der Transport des Lichtes durch das Mikroskop zum Tunnelkontakt realisiert wurde. Um nun wissenschaftlich relevante Daten aufzunehmen, müssen typische Präparationsbedingungen der Oberflächenphysik im UHV implementiert werden. Die ersten Tests mit dem STM wurden auf einem Goldkristall durchgeführt, welcher unter Normalbedingungen chemisch inert und nicht oxidiert ist. Untersuchungen anderer Materialien gestalten sich jedoch an Luft unmöglich, da sie sofort mit Stoffen aus der Luft reagieren. Um Probleme oxidierender Proben zu umgehen und gute Oberflächenbedingungen zu gewährleisten, muss das Mikroskop in eine Vakuumkammer eingebaut werden, wo es unter Ultrahochvakuumbedingungen arbeitet.

Im Allgemeinen werden in einer Ultrahochvakuumkammer Drücke von 1×10^{-10} bis 10^{-11} mbar erreicht. Um diese Zahlen in Perspektive zu setzen, können wir die Monozeit betrachten. Die Monozeit erlaubt eine Abschätzung, in welchen Zeitrahmen eine Probenoberfläche mit einer Monolage von Adsorbaten bedeckt ist. Dabei wird die Haftwahrscheinlichkeit der Gasteilchen als 1 angesehen, was bedeutet, dass die Teilchen bei Kontakt mit der Oberfläche sofort haften. Bei einem Druck von 1×10^{-6} mbar dauert die Belegung der Oberfläche mit einer Monolage nur eine Sekunde. Bei einem Druck von 1×10^{-10} ist die Probe erst nach 1×10^4 Sekunden, also nach 2 Stunden und 47 Minuten mit einer Monolage belegt. Da unter realen Bedingungen die Haftwahrscheinlichkeit der Teilchen in einer Vakuumkammer kleiner als eins ist, sind Proben bei einem sehr niedrigen Druck lange in einem sauberen, analysierbaren Zustand.

In diesem Kapitel wird der Aufbau der Kammer, inklusive des Deckelflansches, an dem das STM befestigt ist, beschrieben. Dabei habe ich mehrere Anforderungen an die Kammer gestellt. Das Mikroskop muss leicht ein und ausbaubar sein, sodass die Spitzen einfach und schnell gewechselt werden können. Die Kammer muss schwingungs isoliert gelagert sein, um eine Unterdrückung von externen Störquellen zu gewährleisten. Außerdem sollte die Kammer so konstruiert sein, dass sie Platz für weitere Geräte zur Probenaufbereitung und Analyse bietet und leicht abdunkelbar ist, um Streulicht aus dem Raum zu eliminieren.

Das Kapitel ist in drei Unterkapitel eingeteilt:

1. Halterung und Pumpen der Kammer
2. Proben transfer und Proben präparation

3. Deckelflansch und Verkabelung des STM

Im ersten Kapitel gehe ich darauf ein, wie die Kammer im Labor aufgestellt ist, und betrachte das Gerüst, die Dämpfung und die verwendeten Vakuum-Pumpen. Im zweiten Teil werden die Instrumente näher beschrieben, die zur Handhabung der Probe notwendig sind, sowie die Geräte, welche zur Probenpräparation verwendet werden. Das dritte Kapitel wird sich um den Deckelflansch drehen, an welchem das STM angebracht ist und durch welchen alle Kabel und die Glasfaser in die Kammer eingebracht werden. In Abbildung 3.44 ist eine Darstellung der fertig aufgebauten Kammer zu sehen.

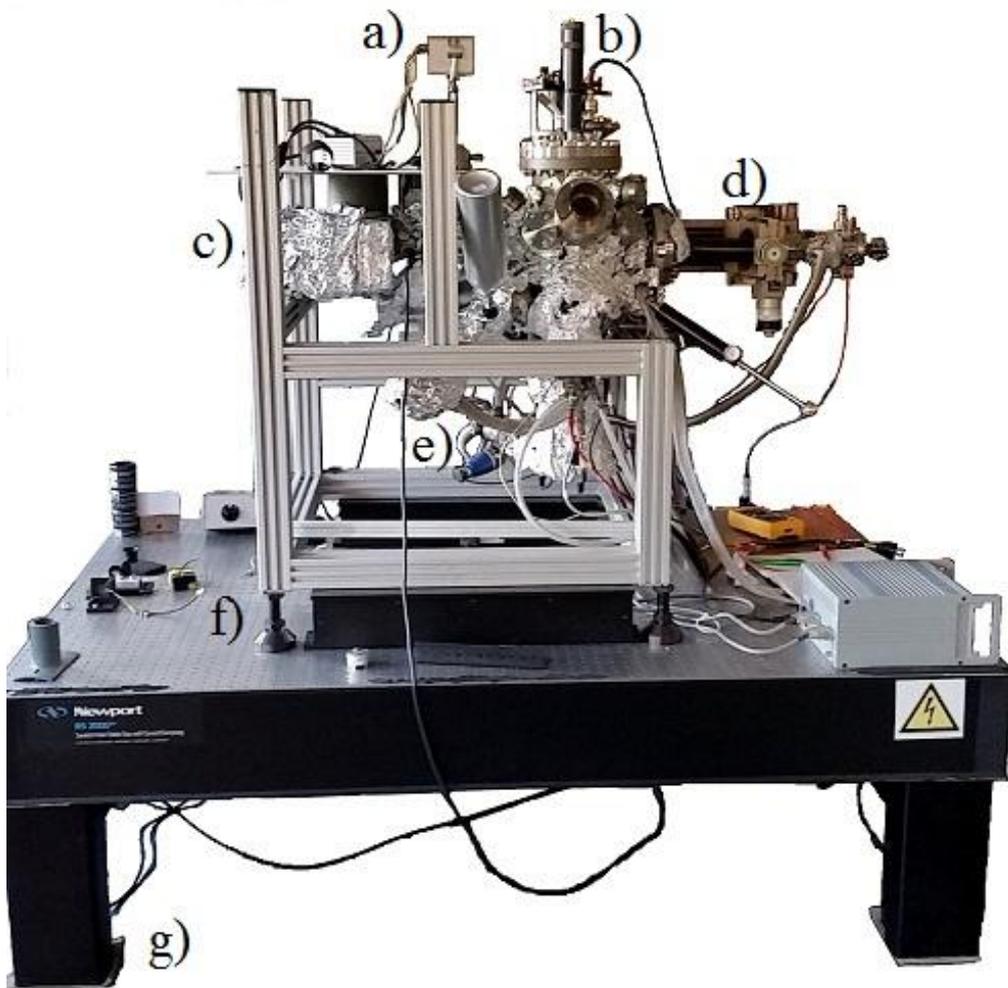


Abbildung 3.44: Darstellung der gesamten Kammer mit a) Photomultiplier auf der Tischplatte des STMs, b) Deckelflansch, c) auf dem Gehäuse aufliegende Getterpumpe, d) Manipulator, e) Turbopumpe mit Kreuz für Vordruck, Druckmesskopf und differenzielles Pumpen, f) Piezofuß zwischen Halterungsstelzen, g) Pneumatischer Tisch.

3.5.1 Halterung und Pumpen der Kammer

Wie schon in Kapitel 3.4 erwähnt, existierte die Vakuumkammer schon bevor das Projekt angefangen wurde. Somit waren die Dimensionen der Kammer, sowie deren Flanschverteilung bereits vorgegeben. Die Kammer besitzt einen runden Korpus mit einem Durchmesser von 30 cm und einer Vielzahl von Flanschen, insgesamt 20 Stück. Um die Kammer aufzustellen wird ein modulares Gerüst von Rose+Krieger verwendet. In Abbildung 3.45 ist die Kammer auf dem Gerüst vor dem Umbau zu sehen.



Abbildung 3.45: Vakuumkammer in dem R+K Gerüst vor dem Umbau.

Auf der einen Seite liegt die Kammer in einer Schelle und auf der anderen Seite liegt eine kleine Getterpumpe auf dem Gerüst auf. Auf dem Gerüst ist auf Höhe des 150er Deckelflansches ein Tisch aus Stahl angebracht, auf welchem die optischen Geräte, wie Detektoren und Laser aufgestellt werden können (Abbildung 3.46).



Abbildung 3.46: Stahltisch zur Lagerung verschiedener Messinstrumente, die eine Kammernähe benötigen.

Das Gerüst selber steht auf einem stabilen Optik Tisch mit pneumatischer Dämpfung. Die pneumatische Dämpfung dient zur externen Dämpfung des Mikroskops. In Kapitel 3.2 wurde die interne Dämpfung mit Hilfe von Federn und Wirbelstrombremse beschrieben. Zur externen Dämpfung kann wahlweise ein pneumatisches oder piezoelektrisches System genutzt werden, beide charakterisiert durch geringe Eigenfrequenz im Hz-Bereich. Dabei werden die pneumatischen Füße mit Luftdruck betrieben, bis sich an den vier Ecken Teller anheben und den Tisch frei tragen. Kleine Bewegungen der Tischfüße können somit ausgeglichen werden. Da ich beim Aufnehmen einer optischen Karte niedrige Frequenzen mit hoher Amplitude messen konnte, habe ich vermutet, dass der optische Pfad nicht stabil genug ist und haben die Kammer zusätzlich auf Piezodämpfer gestellt. Piezodämpfer bestehen aus Federn, welche das Gewicht tragen. Piezoelemente im Inneren sorgen für die Stabilität. Ein angeschlossener Controller misst die Bewegung des Piezofußes. Bewegt sich die Kammer, werden die Piezofüße zur Dämpfung aktiviert und halten die Kammer ruhig, indem sie der Bewegung entgegenwirken. In Abbildung 3.47 ist eine Darstellung des gesamten Dämpfungssystems gezeigt, d.h. die internen Komponenten der Dämpfung, bestehend aus Federn und Wirbelstrombremse, sowie die externen Komponenten, den Piezofüßen und dem pneumatischen Tisch. Von den externen Dämpfern habe ich meistens mit den aktiven Piezofüssen gearbeitet.

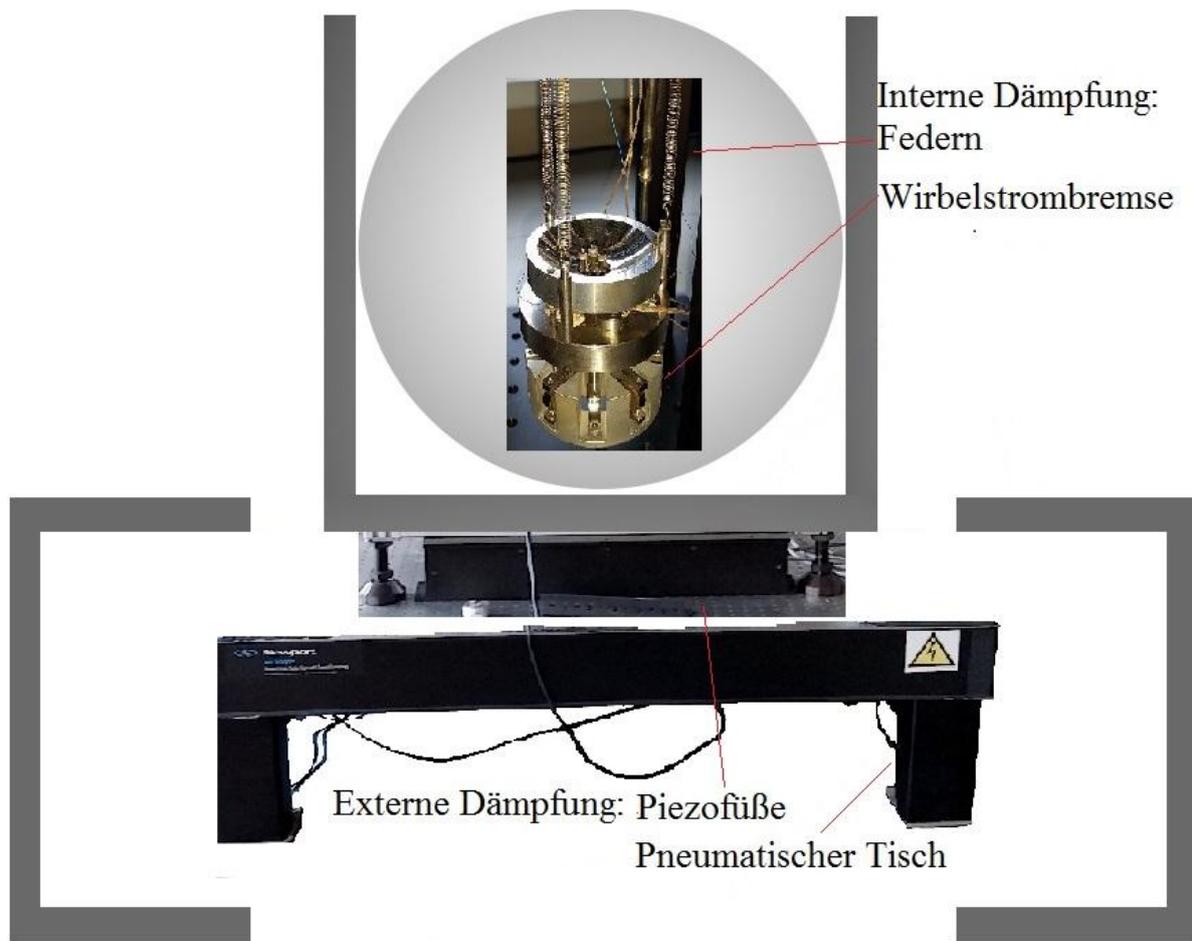


Abbildung 3.47: Schematische Darstellung des Dämpfungssystems mit Federn und Wirbelstrombremse innerhalb der Vakuummotte, sowie Piezofüße und pneumatischer Tisch als externe Komponenten.

Die Kammer ist nun so im Gerüst auf dem Tisch orientiert, dass der 150er Flansch nach oben zeigt. In diesen Flansch wird später das STM eingesetzt. Der 100er Flansch, welcher nach unten zeigt ist mit einem Druckluft-Schieberventil ausgestattet, um die Kammer bei Stromverlust von den Pumpen zu trennen. Unter dem Schieberventil ist eine Turbopumpe angebracht (Leybold- Heraeus Turbovac 150), welche für die Erzeugung des Vakuums sorgt. Von der Turbopumpe geht es vordruckseitig durch eine Kreuzung, an welcher ein Schlauch zum differenziellen Pumpen des Manipulators (siehe Kapitel 3.5.2) und ein Druckmesskopf für den Vordruck angebracht sind. Über ein Kugelhahnventil wird das System mittels einer Drehschieberpumpe gepumpt. Zusätzlich ist eine Getterpumpe an der Kammer angebracht, die eine vibrationsfreie Vakuumerzeugung ermöglicht. Die Druckmessung erfolgte wahlweise über eine Kaltkathode von Pfeiffer (IKR 261 Druckmessbereich von 1×10^{-2} bis 1×10^{-9}) oder eine Heißkathode, die während des Scannens aufgrund ihrer Lichtemission jedoch ausgeschaltet war. Nach dem Ausheizen der Kammer konnten mit diesem Pumpensystem

Drücke von 5×10^{-9} mbar erreicht werden. Tiefere Drücke wurden aufgrund mehrerer interner Lecks erst nach langer Laufzeit erreicht.

3.5.2 Probentransfer und Präparation

Für die eigentlichen Experimente benötige ich nun Möglichkeiten zur Aufbewahrung, zum Transport und zur Präparation der Proben in der Kammer. Zur Probenaufbewahrung habe ich eine Probengarage, mit Platz für drei Proben entworfen. Die Garage ist mit einem Linearvorschub in die Kammer fahrbar, wie in Abbildung 3.48 c) dargestellt. Damit die Garage horizontal in der Kammer steht und die Proben tragen kann, musste der Vorschubwinkel der Garage genau ermittelt werden.

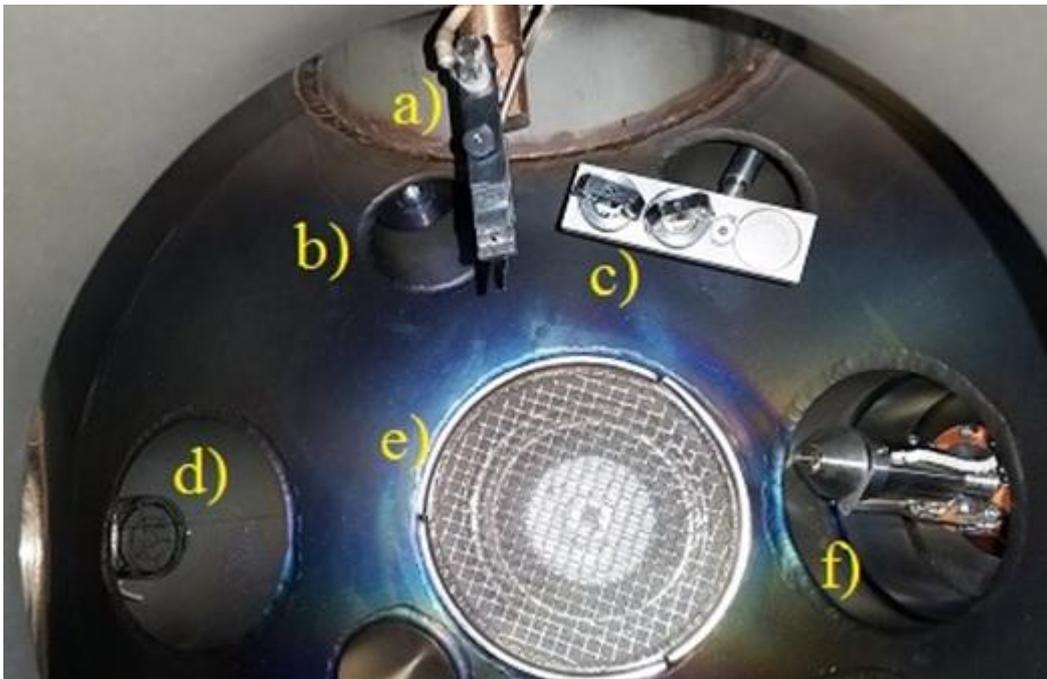


Abbildung 3.48: Kammer durch den 150er Top-Flansch fotografiert mit a) Manipulator mit selbstgebauten Manipulorkopf, b) Sputtergun, c) der Probengarage für drei Proben, d) Heißkathode, e) Schutzgitter vor Turbopumpe und f) Elektronenstoßverdampfer

Um die Proben aus der Garage zu nehmen, sie auf das STM zu setzen oder zu präparieren, habe ich einen Manipulator (X 200 mm, Y und Z 25 mm, Markierung a)) in der Kammer verbaut. Der Manipulator kann in allen drei Raumrichtungen verfahren, sowie um 360°

gedreht werden und wird über differentielles Pumpen unter UHV-Bedingungen gehalten. Dazu ist er über einen Schlauch direkt an die Vorpumpe angeschlossen.

Um die Probe zu transportieren und heizen zu können, habe ich einen Manipulorkopf mit zwei Positionen entworfen (in Abbildung 3.48 a in Abbildung 3.49 größer dargestellt). Die vordere Position (e), welche als Vertiefung in den Kopf gefräst ist, kann bis über den Spiegel und die Piezos des STMs gefahren werden und dient als Transferposition. Die hintere Position (d) dient zum Heizen der Probe. Ein Wolframdraht auf der Unterseite des Kopfes ragt bis unter diese zweite Vertiefung und kann zum Glühen gebracht werden. Der Draht ist mit einer Keramik isoliert, die an dem Kopf festgeschraubt ist (c). Um die Elektronen auf die Probe zu beschleunigen kann der Manipulorkopf auf Hochspannung (1000-1500 V) gelegt werden (b). Dazu wird der Manipulorkopf mit Keramiken vom restlichen Manipulator isoliert (a). Zur Entnahme der Probe vom STM, auch bei starken Verdrehungen durch den Approach, habe ich eine Angel an der Spitze des Manipulators befestigt (f).

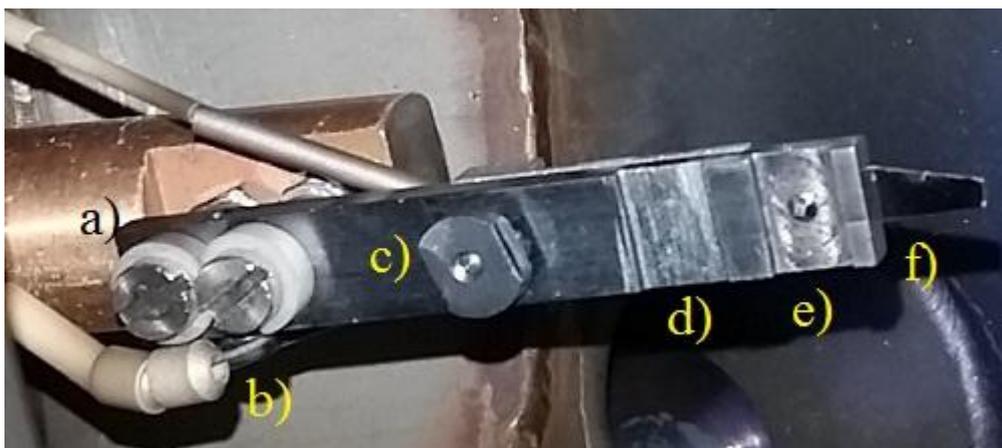


Abbildung 3.49: Manipulorkopf mit a) Befestigung am Manipulator mit Keramikisolation, b) Hochspannungskabel c) Befestigung der Keramik für das Heizfilament, d) Heizposition, e) Transferposition und f) Angel, um die Probe auch bei großen Drehwinkeln vom Beetle Mikroskop zu nehmen.

Zur Probenreinigung befindet sich an der Unterseite eine Sputtergun (Abbildung 3.48 b)). Zum Beschießen der Oberfläche haben wir eine Argonflasche mit Feindosierventil an der Kammer angebracht, wie in Abbildung 3.50 b) zu sehen. Dazu wird ein Argon Hintergrunddruck von 5×10^{-5} mbar eingestellt. An der Sputtergun wird Argon durch ein glühendes Filament ionisiert. Im Anschluss werden diese ionisierten Argon-Atome durch ein starkes elektrostatisches Feld (2-10 kV) ein, auf die Oberfläche beschleunigt. So werden Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt.

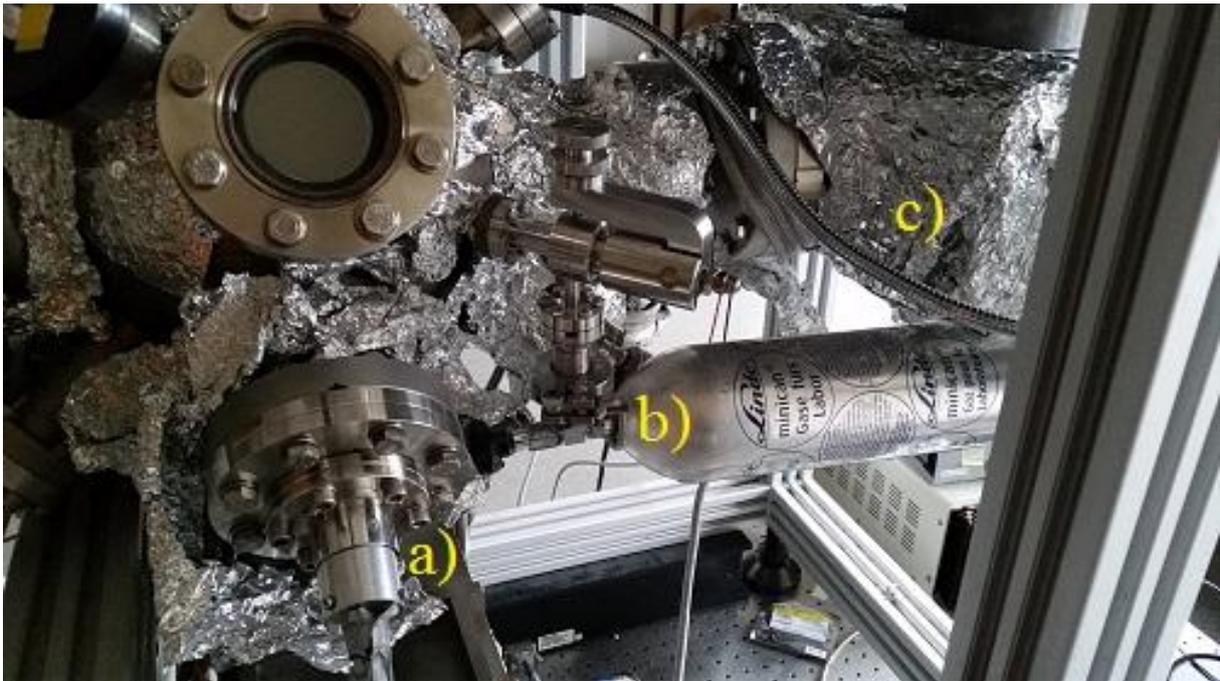


Abbildung 3.50: Kammerseite mit a) Anschluss der Heißkathode, b) Argonflasche mit Feindosierventil und c) Getterpumpe

Um eine Möglichkeit zu haben, die verwendeten Proben zu bedampfen, habe ich einen Elektronenstoßverdampfer (Focus evaporator EVC 100L, 3.48 f)) an der Kammer angebracht. In unserem Fall war der Verdampfer mit einem Molybdäntiegel bestückt, der mit Silber beladen wurde. Mit Hilfe des Manipulators kann die Probe vor den Verdampfer oder die Sputtergun gefahren werden.

Neben der Argonflasche befindet sich auch eine Sauerstoffflasche an der Kammer, welche zur Herstellung ultradünner Oxidschichten benötigt wird. Die dünnen dielektrischen Lagen erlauben die elektronische Entkopplung photosensitiver Elemente, wie Metallpartikel und Moleküle, vom typischerweise metallischen Probensubstrat. Alle nicht verwendeten Flansche der Kammer wurden blindgeflanscht oder mit einem Fenster versehen, um die Probenmanipulation zu erleichtern. Der größte CF 150 Deckelflansch der Kammer trägt das Mikroskop und wird im folgenden Paragraphen beschrieben.

3.5.3 Deckflansch und Verkabelung des STMs

Der CF-150 Flansch wurde verwendet, um das Mikroskop in die Kammer zu setzen. Bei diesem Design habe ich darauf geachtet, dass das Mikroskop leicht ein und ausbaubar ist. In Abbildung 3.51 ist der Deckflansch dargestellt. Um die einzelnen Sektoren der vier Mikroskop-Piezos mit Spannung zu versorgen habe ich zwei Stromdurchführungen mit jeweils 10 Anschlüssen angebracht (3.51 b). Die durchzuführenden Signale für die Piezos sind jeweils die positive und negative X- und Y-Richtung für die drei Außenpiezos, sowie der Z-Hub des Scanpiezos. Abbildung 3.51 a) zeigt den Off-axis-Parabolspiegel, der über einem CF 40 Fenster sitzt und das Signal vom Mikroskop zum Detektor lenkt. Bei Position c) ist der schon in Kapitel 3.4.1 erwähnte Faserkoppler montiert, welcher den Transport des Laserlichts ins Vakuum ermöglicht. Auf d) ist der Eingang der Tunnelspannung zu sehen, während der BNC für den Tunnelstrom auf dem Bild senkrecht zum Eingangssignal von der Kammer weg zeigt (e). f) zeigt einen Linearvorschub, der mit dem Aluminiumstück der Wirbelstrombremse verbunden ist. Mit diesem kann der Aluminiumblock wahlweise angehoben werden, um das Mikroskop auf dem Block aufzusetzen oder abgesenkt werden, womit das Mikroskop frei an den Federn hängt. Das Klemmen dient dazu, das Mikroskop zu sichern, wenn es aus der Kammer gehoben wird.

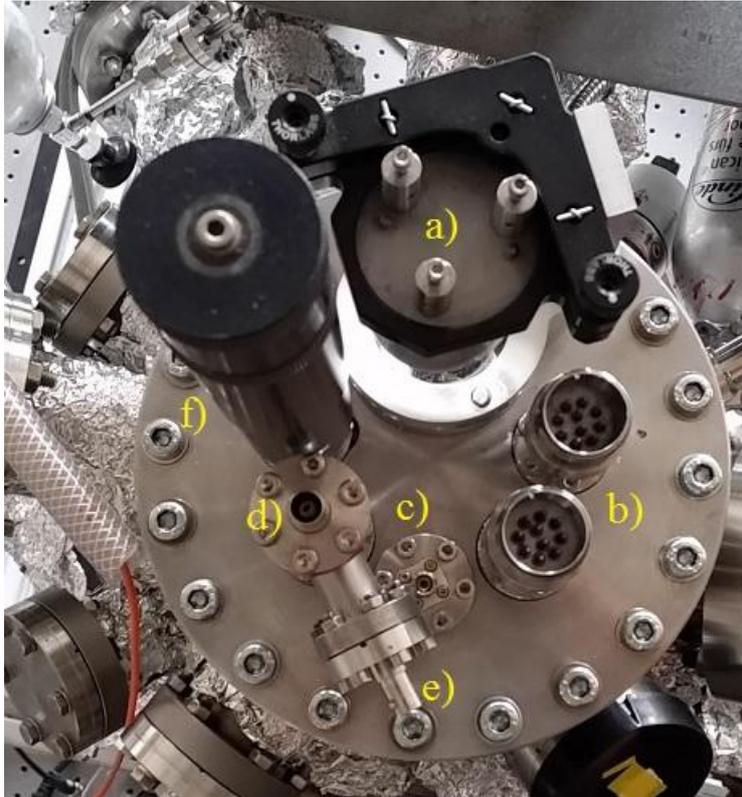


Abbildung 3.51: Deckelflansch mit a) Hohlspiegel zur Fokussierung in den Detektor, b) zwei Durchführungen für Strom ins Vakuum mit jeweils 10 Anschlüssen, c) Glasfaserverbindung d) + e) Tunnelstromanschlüsse f) Linearvorschub zur Höhenverstellung der Wirbelstrombremse

3.5.4 Komplette Kammer und Erweiterungsmöglichkeiten des Aufbaus

Mit der fertigen Kammer wurden alle Experimente durchgeführt und die im Kommenden gezeigten Daten produziert. Für die Zukunft ist in weiteren Ausbaustufen eine Vielzahl von Erweiterungen möglich. Zum ersten sollte eine Kühlung integriert werden. Bei Raumtemperatur sind viele Oberflächen zu mobil für eine Untersuchung. Viele Photolumineszenz-Prozesse sind temperaturabhängig, was den Betrieb bei tiefen Temperaturen notwendig macht. Zum Kühlen wird entweder Stickstoff (77 K) oder Helium (4 K) verwendet. Damit mit diesen verflüssigten Gasen gekühlt werden kann, braucht das STM einen Tank, welcher auf das STM aufgesetzt wird. Dies ist bei dem jetzigen Aufbau nicht möglich. Der Deckelflansch müsste neu entworfen werden, damit eine Kühlung des STMs möglich wird.

Ein weiterer Schwachpunkt des jetzigen Designs ist, dass die Spitze nur gewechselt werden kann, wenn das STM aus der Kammer gehoben wird. Um die Spitze im Vakuum austauschbar

zu machen, müsste ein neuer Manipulator in der Kammer eingebaut werden, der die Möglichkeit hat, die Spitze vom Magneten abzuheben. Zugleich müsste eine Garage für Spitzen in die Kammer eingebaut werden, sodass die Spitzen während des Betriebs erneuert werden können. Jedoch würde eine Spitzenwechsel In-Situ eine grundlegende Änderung des Mikroskops erfordern.

Um neue Proben in die Kammer zu transferieren, muss die Kammer ebenfalls über den Deckelflansch geöffnet und die Proben direkt in die Garage gesetzt werden. Um die Kammer stets unter Vakuum halten zu können und den Austausch von Proben und Spitzen auch In-Situ, das heißt während des Betriebs vollführen zu können, müsste die Kammer mit einem Loadlock ausgestattet werden.

Ein weiterer Nachteil des jetzigen Aufbaus ist das Fehlen einer globalen Analyseverfahren, wie LEED (Low energy electron diffraction). Nachdem die Probe präpariert wird, kann die Qualität der Probe nicht ermittelt werden und wird nur ersichtlich, nachdem die Probe im STM untersucht wurde. Mit einem LEED könnte die Sauberkeit des Kristalls, als auch die Qualität von Bedampfungsschritten überprüft werden.

Auch das Vakuum der Kammer ist noch ein Problem, da selbst nach langen Pumpen nur ein End Druck von 5×10^{-9} mbar erreicht wird. Durch Heliumlecktests konnte sichergestellt werden, dass die Flansche der Kammer dicht sind, womit es sich um ein Kammerinternes Problem handeln muss. Die Schraubenlöcher, die nachträglich in den Deckelflansch gebohrt wurden, um das STM aufzuhängen haben keine Entgasungsmöglichkeit, sodass sich hier ein Todvolumen befindet, welches über lange Zeit ausgast. Die Verwendung entlüfteter Schrauben würde dieses Problem einfach lösen.

Nach gründlicher Vorstellung des Designs des neuen Gerätes werde ich mich nun mit seiner Performance und den ersten Messergebnissen auseinander setzen.

4. Performancetest des Mikroskop

Bevor das Mikroskop für wissenschaftliche Daten verwendet wurde, habe ich einen Test der Leistung des Mikroskops durchgeführt, welche in diesem Kapitel dargestellt wird. Dazu ist das Kapitel in drei Teile geteilt. Kapitel 4.1 stellt einen historischen Abriss über Hybridmikroskope dargestellt, die zuvor konstruiert wurden. Kapitel 4.2 stellt die Ergebnisse des Performancetests des STMs dar und schließlich wird in Kapitel 4.3 die Leistung der Optik dargestellt.

4.1 STM/SNOM-Hybrid – Historischer Abriss

Die Überlegung SNOM und STM miteinander zu kombinieren beruht darauf, dass beide ähnliche Voraussetzungen erfüllen müssen, um scannen zu können. Die Stärke des STMs ist die Abstandsregelung, welche auf einer Ångström-Distanz über der Oberfläche die Veränderung des Tunnelstroms misst. Ein ähnliches Abstandsverhalten ist ebenfalls bei dem SNOM vorhanden, dessen Stärken darin liegt, dass es mit Photonen anregt und das Antwortsignal ebenfalls optischer Natur ist. Dadurch können bei einer Kombination beider Methoden sowohl die elektrischen, als auch die photonischen Eigenschaften von Oberflächen untersucht werden. Die Idee einer Vereinigung beider Methoden, in welcher die typische Metallspitze eines STMs durch eine Glasfaserspitze ersetzt wird, kommt 1995 von Murashita et al. [53]. Murashita hat diese Technik zur Untersuchung der von Gimzewski et al. [54] und Berndt et al. [15] entdeckten tunnelstrom-induzierten Photonemission verwendet. Dazu nutzt er eine Glasfaser, an dessen Spitze sich eine konische Linse befindet, welche einen Raumwinkel von 2 sr einfangen kann. Damit kann die Emission direkt an der Probe gemessen werden und muss nicht durch ein Linsensystem zu einem externen Detektor geführt werden. In Abbildung 4.1 ist ein Bild der Spitze dargestellt. Diese Spitze wurde genutzt, um die Tunnelelektronenlumineszenz einer mit Zink dotierten Galiumarsenid Oberfläche zu messen.

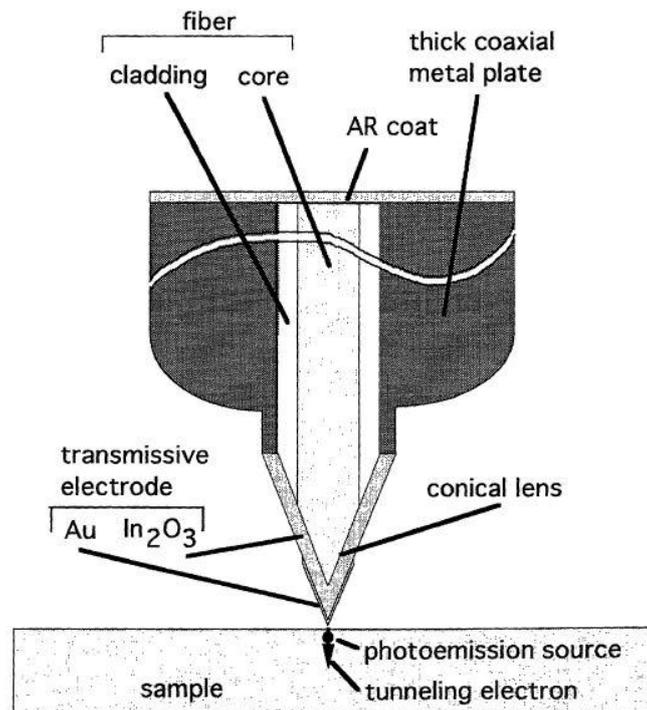


Abbildung 4.1: Die von Murashita et al entworfene Glasfaserspitze zur Detektierung von Tunnelstrom, sowie Photonemission [53]

Danach haben Tománek et al. [55] 1998 STM mit SNOM kombiniert, indem sie gleichzeitig eine nicht bedampfte Glasfaser für R-SNOM (reflection scanning near-field optical microscopy), sowie eine Metallspitze für STM verwendet haben. Beide Spitzen befinden sich in einem Abstand von wenigen Mikrometern zueinander und können die Position durch Verdrehen des Z-piezos tauschen. Der Abstand zur Probe wird mit dem STM eingestellt. Nach einem Abrastern der Oberfläche mit der Metallspitze, werden die Spitzen getauscht und die Messung mit dem SNOM wiederholt. In Abbildung 4.2 sind ein STM-, sowie das dazugehörige SNOM-Bild auf einer $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ Gusseisenoberfläche dargestellt. Um eine optimale Spitze zu erhalten wurde die Glasfaser mit einer gepufferten HF-Lösung und einem eingekoppelten Laser, der in seiner Intensität variiert wurde, gezogen.

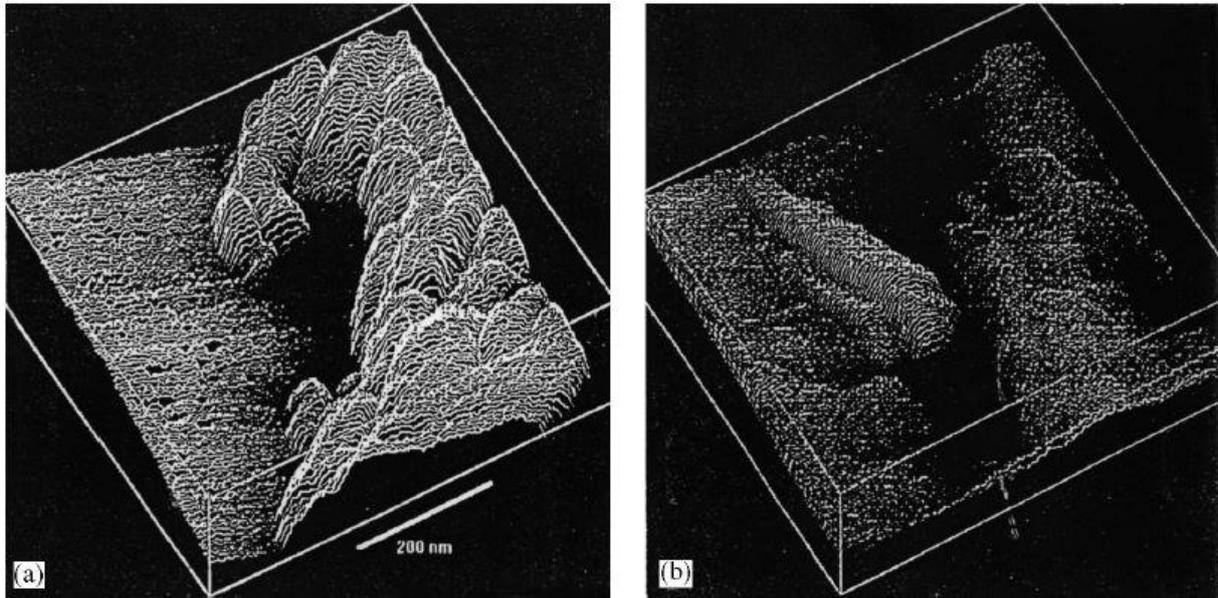


Abbildung 4.2: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ großes Bild einer Gusseisenoberfläche mit a) Darstellung der Topographie durch STM und b) Photonmapping derselben Stelle. [55]

Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass die Spitzen während der Messung ihre Position tauschen müssen. Durch einen unpräzisen Spitzenwechsel und thermischen Drift der Probe ist es möglich, dass zusammengehörende STM, sowie SNOM-Bilder auf unterschiedlichen Stellen der Oberfläche aufgenommen werden. Abbildung 4.2 a) und b) teilen kaum gleiche Featres, was möglicherweise auf einen Versatz während des Spitzenwechsels hinweist.

Ein weiteres System, welches auf einer bedampften Pt, Ag oder Au Glasfaser basiert, haben Nakajima et al. [56] [57] [58] aufgebaut. Die verwendeten Spitzen wurden 2x geätzt und bedampft, um das Metall am Apex der Glasfaser dünn zu halten. Das Licht wird dann direkt über die Glasfaser auf die Oberfläche gestrahlt und das reflektierte Licht im Fernfeld mit einer Photodiode gemessen. Die Gruppe verwendete hierzu ein kommerziell erworbenes STM der Firma Digital Instruments (Nanoscope II). Abbildung 4.3 stellt den Scan einer Gold (111) Oberfläche zusammen mit dem dazugehörigen Lichtbild dar. Pfeile in der Abbildung 4.3 weisen auf spezifische dunkle Stellen hin, die mit Minima in der Lichtemission korrelieren sollen. Durch das hohe Rauschen auf dem SNOM-Bild sind diese nur schwer zu sehen.

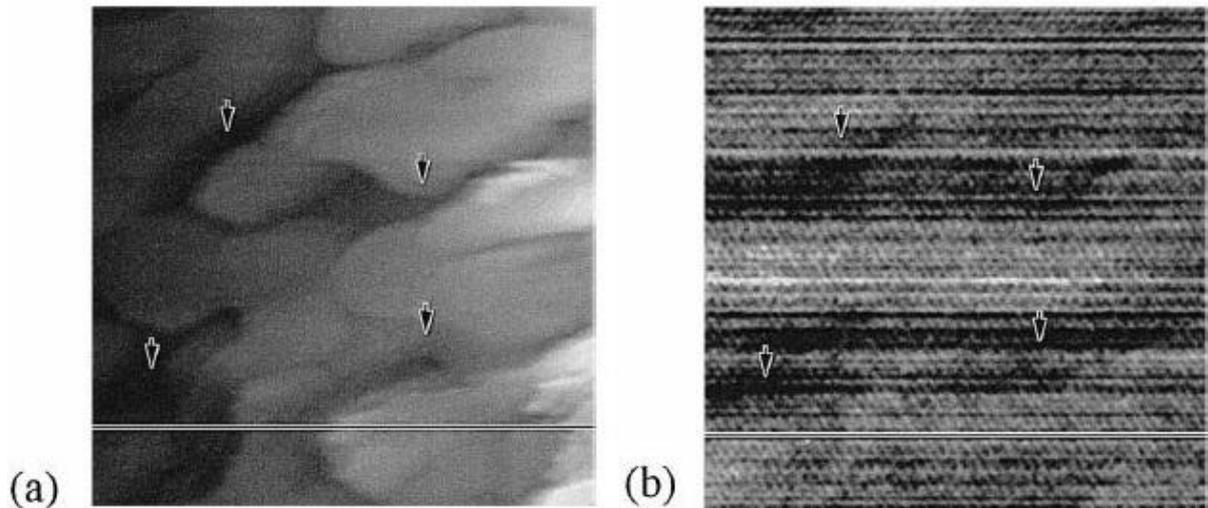


Abbildung 4.3: Scan von einem Gold (1 1 1) Kristall. Die Größe des Bildes beträgt $600 \times 600 \text{ nm}^2$ a) Darstellung der Topographie durch STM und b) Photonmapping der Stelle. Die Pfeile stellen Positionen auf dem STM-Bild dar, die im SNOM wiedergefunden werden können. [57]

Heimel et al. [59] haben ein SNOM/STM-Hybridgerät gebaut, welches eine tetraedische Spitze verwendet. Dazu haben sie ein komplexes Mikroskop konstruiert, welches in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Die tetraedrische Spitze (4.4 8)) ist an einem Prisma befestigt und fokussiert das Licht auf die Probe (4.4 13). Das von der Probe transmittierte Licht wird durch eine Linse (17) eingesammelt und an einen Detektor weitergegeben. Für den elektrischen Kontakt sorgt ein Kabel, welches seitlich an die Spitze geführt wird (8), wodurch es möglich ist, STM und SNOM gleichzeitig zu verwenden.

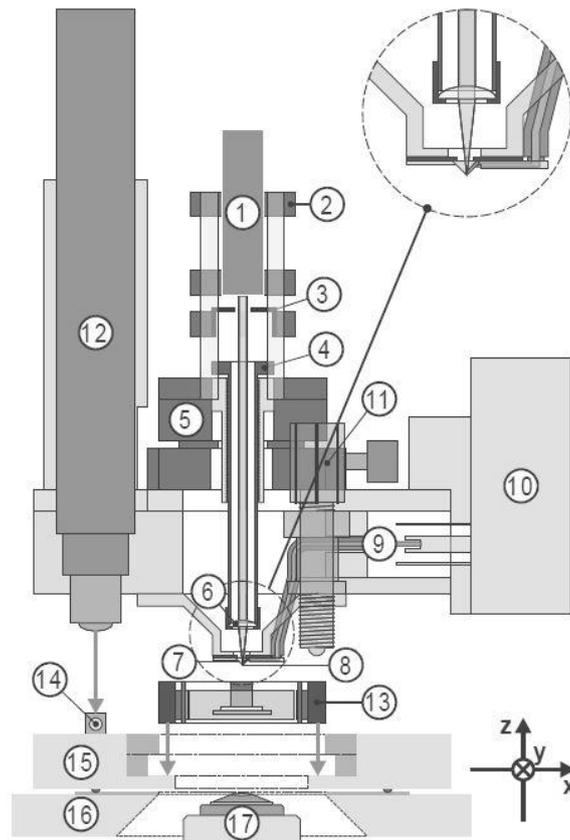


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des SNOM-Kopfs. 1) Laserdiode, 2) optischer Tisch, 3) Iris Diaphragma, 4) Objektivfassung mit Gewinde, 5) x/y-Translation, 6) Linse, 7) Prisma, 8) tetraedrische Spitze, 9) elektrisches Kabel, 10) fA-Strom-Spannungswandler, 11) Schraube mit Feingewinde zur Grobannäherung, 12) DC-Motor für Grobannäherung, 13) Probenhalter mit x/y-Scanner und z-Piezoblock, 14) zusätzlicher Z-Piezo, 15) Grundplatte, 16) Unterstützungsplatte, 17) Objektiv [59]

Mit dem Mikroskop wurden Goldkristalle untersucht, in die kleine Silberinseln eingebettet wurden. Weitere Untersuchungen wurden mit Projektionsmustern gemacht. Pt/C-Dreiecke wurden auf einem Glaträger in Gold eingebettet, durch lösen der Goldschicht von der Glasoberfläche wird eine Projektionsebene freigelegt. In Abbildung 4.5 sind die beiden Proben dargestellt.

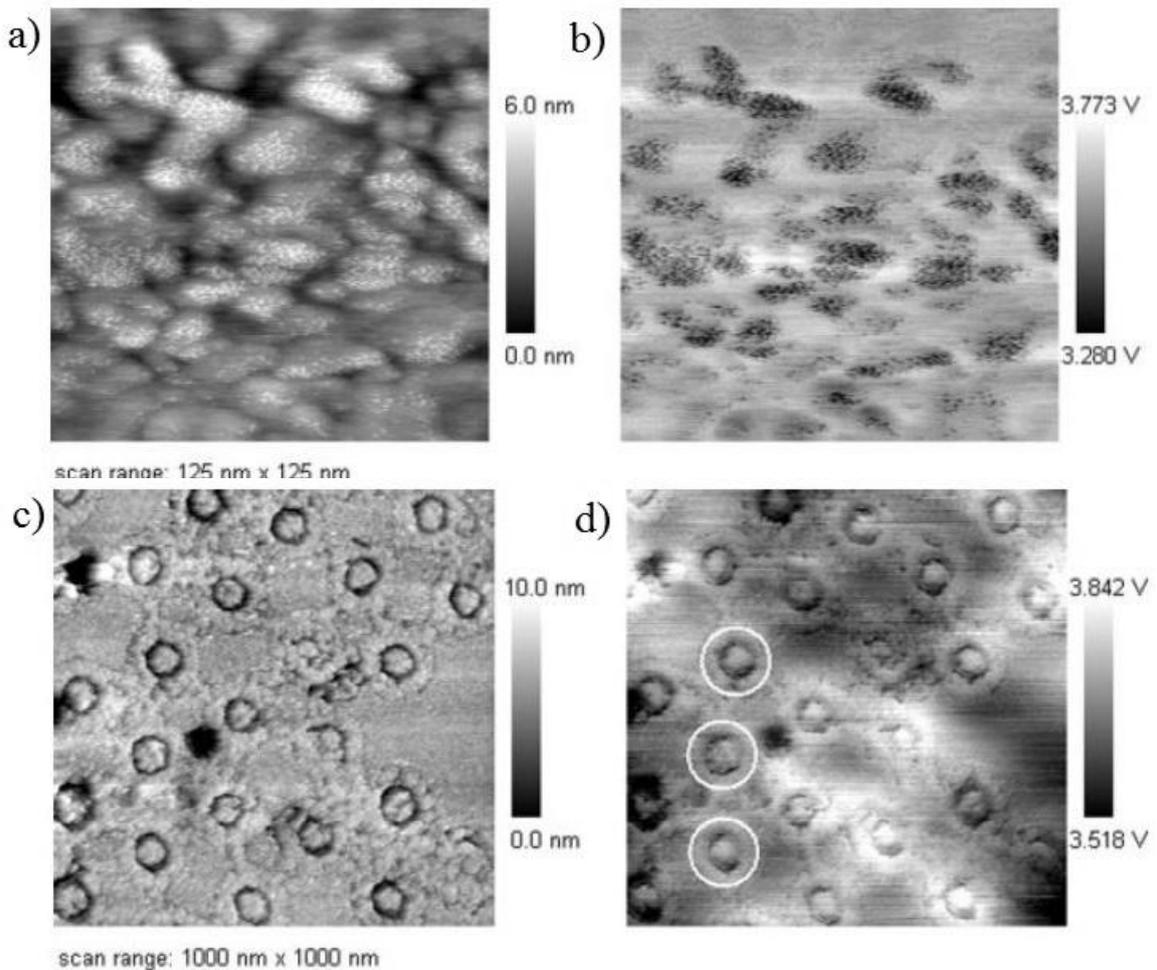


Abbildung 4.5: a) STM-Bild von Silber in Gold eingebettet, und b) SNOM-Bild der gleichen Stelle. c) STM-Bild des Projektionsmusters von PT/C Dreiecken eingebettet in Gold, d) SNOM-Bild des Musters. [59]

In den Bildern in 4.5 ist deutlich zu sehen, dass die Konturen der Oberfläche einen Kontrast in den SNOM-Bildern hervorrufen.

Ein weiterer SNOM/STM-Hybridtyp wurde von Woolley et al. [60] konstruiert. Die Spitzen sind mit Indiumzinnoxid (ITO) bedampft und in eine Nuss aus Tantal eingefasst. Das STM arbeitet mit einem Linsensystem, welches das Licht auf die Glasfaser fokussiert beziehungsweise von der Glasfaser einsammelt. In Abbildung 4.6 ist die Messung eines Goldkristalls zu sehen, welcher zweimal kontrolliert in Kontakt mit der Spitze gebracht wurde. In 4.6 b) ist die Stelle gut zu erkennen, an welcher der Kontakt mit dem Kristall hergestellt wurde, wobei sich die Bildqualität verbesserte. In Abbildung 4.6 c) ist die Qualität ein weiteres Mal erhöht und das Loch inmitten der Probe ist größer.

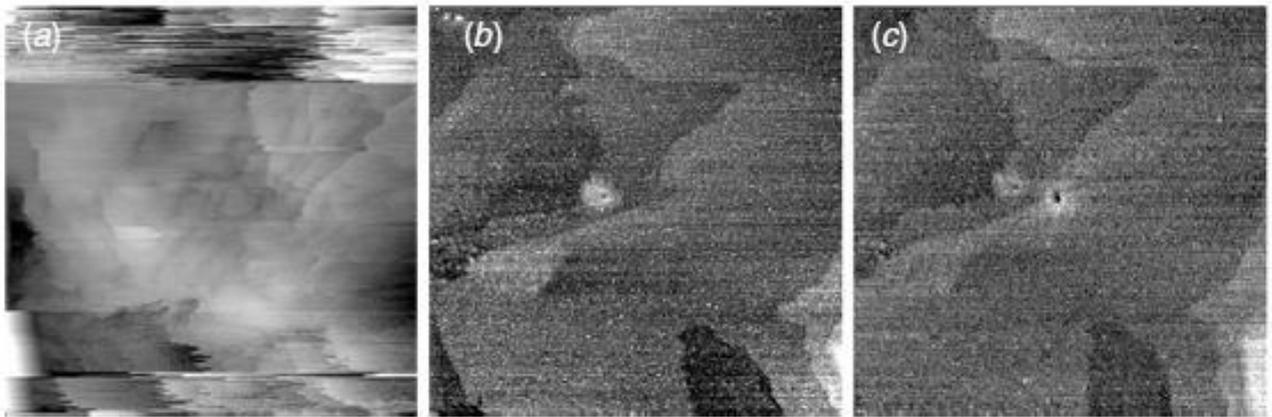


Abbildung 4.6: 300x300 nm² Topographisches Bild auf Gold (1 1 1) a) Erstes Bild mit der ITO-bedampften Glasfaser, b) Glasfaser wurde einmal in die Oberfläche gefahren, c) Glasfaser wurde ein weiteres al in die Oberfläche gefahren. [60]

Mit dem Mikroskop wurden Photolumineszenzspektren auf Galiumarsenid (GaAs) (100) aufgenommen. Das Galiumarsenid liegt in drei unterschiedlichen Behandlungsstufen vor. Das GaAs ist in der ersten Messung komplett unbehandelt, in der Zweiten mit $P_2S_5/(NH_4)_2S_x$ passiviert (Schwefelpassivierung) und in der dritten Messung zusätzlich mit einer dünnen Goldschicht bedampft. In Abbildung 4.7 sind die Emissionskurven der drei verschiedenen Präparationen dargestellt.

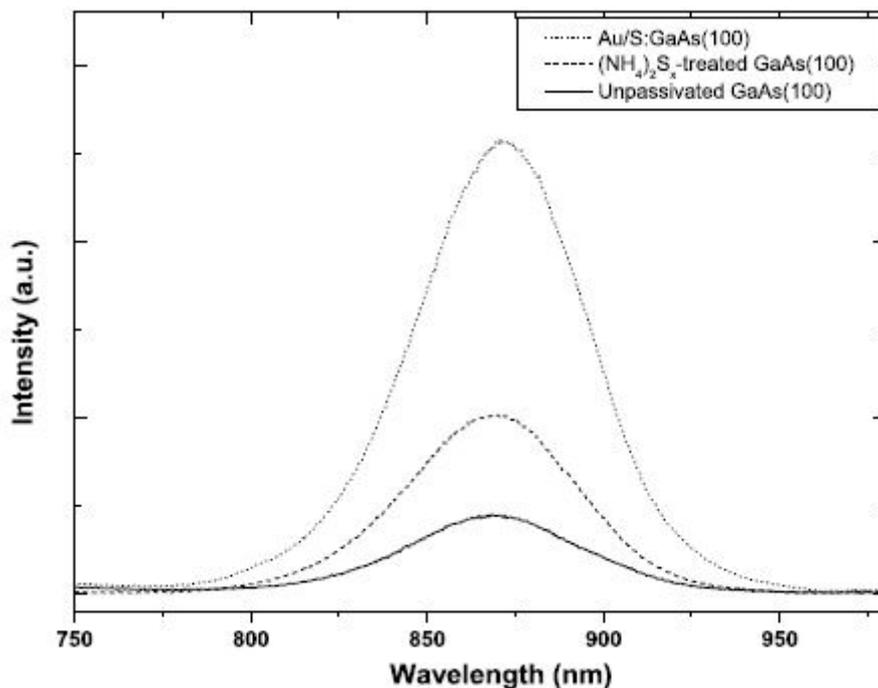


Abbildung 4.7: Photolumineszenzmessungen auf einem GaAs (1 0 0) Kristall in unpassivierten Zustand (Linie), mit Schwefel- (gestrichelte Linie) und zusätzlich nach Gold-Passivierung. (gepunktete Linie)

Wie Abbildung 4.7 entnommen werden kann, steigt die Photolumineszenz mit jedem Passivierungsschritt an. Die Passivierung der GaAs-Oberfläche dient dem Entfernen der vorhandenen Oxidschicht an der Oberfläche. Durch Schwefelpassivierung werden kovalente Bindungen zwischen Gallium und Schwefel, sowie Arsen und Schwefel gebildet. Durch die reduzierte Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit wird die Bandkanten-Photolumineszenz des GaAs erhöht. Die Goldschicht passiviert die Probe weiter und verhindert ein erneutes Oxidieren der Probe.

4.2 Performance des STMs

Auf den Grundlagen der diversen Vorarbeiten habe ich in dieser Dissertation ein Hybrid STM-SNOM entwickelt und aufgebaut (Siehe Kapitel 3). Dabei werden insbesondere folgende Nachteile der vorgestellten Prototypen kompensiert:

- 1) Photonische Anregung durch externe Lichtquelle und nicht durch inelastischen Tunnelstrom des STMs möglich
- 2) STM und SNOM parallel und mit einer Spitze möglich
- 3) Externe Lichtquelle mit variabler Wellenlänge wird durch Spitze lokal auf die Probe fokussiert
- 4) Ein Spiegelsystem ermöglicht Sammeln von Licht aus großem Raumwinkel ohne Verluste durch Linsen

4.2.1 Funktionalität der Vakuumkomponenten des neuen STMs

Wie in Kapitel 3 beschrieben wurde während der Doktorarbeit ein Rastertunnelmikroskop neu aufgebaut und ins Vakuum überführt. Nach Ausheizen erreichte die Kammer einen End-Druck von 5×10^{-9} mbar. Um von dem geringen Druck profitieren zu können, musste auch die in-Situ Präparation der in die Kammer eingeschleusten Proben möglich sein. Wie in Kapitel 3 beschrieben wurden dazu die Kristalle in der Kammer mit einem Sputter und Heizzyklus gereinigt. Während des Sputterns wird die Oberfläche des Kristalls zwei Stunden mit Argon-Ionen beschossen, mit einem Druck von 5×10^{-5} mbar und einem Sputterstrom von ca 2 μ A. Im Heizschritt muss anschließend die atomare Ordnung der vorliegenden Kristallfacette wieder

hergestellt werden. Die Werte für diesen Schritt sind für die einzelnen Kristalle unterschiedlich. Die Spannung bei dem zehnmütigen Heizschritt beträgt für einen Rutheniumkristall beispielsweise 1 kV und der Strom beträgt 10 mA.

In Abbildung 4.8 ist ein Bild eines präparierten Ruthenium (0 0 0 1) Kristalls gezeigt, welcher in der Kammer gereinigt wurde.

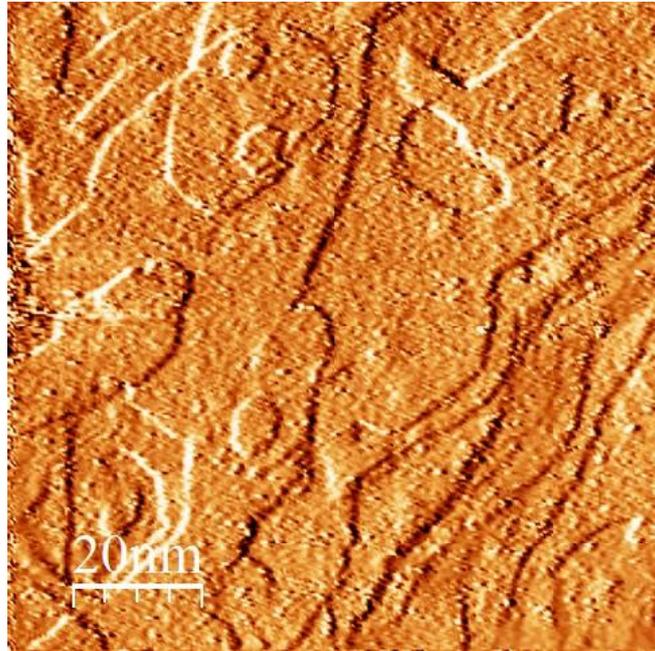


Abbildung 4.8: 60 x 60 nm² Bild auf Ruthenium (0 0 0 1), (I= 750 nA, U= 2,5V)

Auf Bild 4.8 sind einige Stufenkanten, sowie große Terrassen zu sehen. Was sofort auffällt ist, dass das Bild verrauscht ist und sich Adsorbate auf der Oberfläche angelagert haben, die vermutlich aus Sauerstoff und Wasser bestehen.

Um nun die Möglichkeiten des SNOM/STM-Hybriden zu testen, mussten optisch inhomogene Oberflächen hergestellt werden. Dazu wurde eine Titandioxid-Oberfläche mit Sputter und Heiz-zyklen präpariert und danach mit dem in die Kammer eingebauten Verdampfer mit Silber bedampft. Silber bildet dabei Cluster auf der TiO₂ Oberfläche, die je nach ihrer Größe und Form ausgeprägte Mie-Plasmonen aufweisen und daher stark mit dem eingestrahnten Licht wechselwirken sollten. Ein Bild von einer bedampften Titandioxid Oberfläche mit Silber ist in Abbildung 4.9 zu sehen.

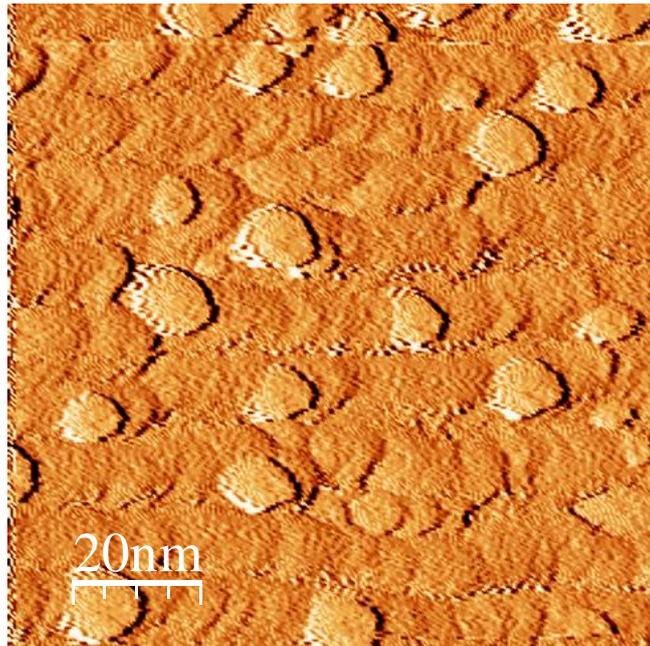


Abbildung 4.9: 100x100 nm² STM Bild von TiO₂ Oberfläche mit Silberpartikeln beladen (I=1,5 nA, U= 5 V)

Auf dem Bild sind deutlich die Silberpartikel auf der glatten TiO₂ zu sehen. Mit den Bildern konnte nachgewiesen werden, dass die an die Kammer angebrachten Apparaturen funktionieren und die Kristalle innerhalb der Kammer für Experiment vorbereitet werden können.

4.2.2 Rauschen des Tunnelstroms

Bevor das Mikroskop mit einer Glasfaser betrieben wurde, haben wir das System mit einer Metallspitze aus Gold getestet. Dieser Test diente der Überprüfung des Systems und insbesondere der Scaneigenschaften des STM-Teils des Mikroskops. Mit dem von uns designten Aufbau ist es problemlos möglich sowohl eine Glasfaser, als auch eine Metallspitze in das Mikroskop einzubauen, womit flexibel die eingesetzte Spitze gewechselt werden kann. Abbildung 4.8 ist in Abbildung 4.10 a) noch einmal ohne Ableitung angezeigt. Abbildung 4.10 b) ist ein Höheprofil der angezeigten Linie. Die monoatomaren Stufenkanten von ca. 2.1 Å sind in dem Höheprofil zu sehen, jedoch mit einem deutlichen Rauschen mit Spitzen bis zu 3 Å an Höhe.

Das Rauschen ist auf ein intrinsisches Störsignal des Controllers zurückzuführen. Die Kalibrierung des Controllers entspricht 10 mV pro 1 Å und das Rauschen auf dem

Tunnelstrom Kanal beträgt ca. 5 mV. Das starke Rauschen, welches auf den Bildern zu sehen ist hängt also nicht von der Beschaffenheit der Spitze oder der Probe ab, sondern wird durch den Controller selbst erzeugt und muss bei weiteren Experimenten mit Rücksicht auf das Auflösungsvermögen berücksichtigt werden.

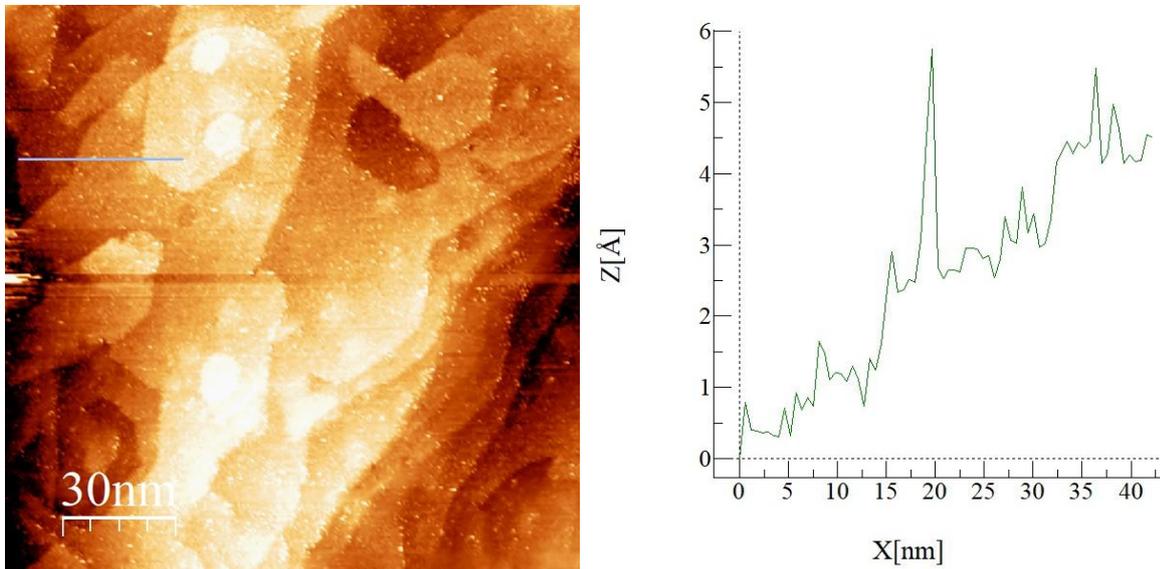


Abbildung 4.10 a) 60 x 60 nm² Bild auf Ruthenium (0 0 0 1), (I= 750 nA, U= 2,5V) b) Höhenprofil durch blaue Linie in a) angezeigt

4.2.3 Scanperformance

Wie bei Metallspitzen kann auch bei Glasfasern nicht verhindert werden, dass die Glasfaser beim Annähern in undefinierten Kontakt mit der Probe kommt und sich dabei ändert. Neue Mikrospitzen können ausgebildet werden und agieren dann als prominenter Tunnelkanal. Dies kann beispielsweise durch Abplatzen von Silber-Material vom Spitzenapex oder durch Aufnehmen von Probenmaterial geschehen. Analog zu Metallspitzen kommt es auch mit Glasfasern dann zu Sprüngen in einem Bild, wenn sich die Spitze ändert oder zu einem Doppelspitzeneffekt. Allgemein ist das Tunneln mit Glasfaserstippen anspruchsvoller, als mit einer Metallspitze. Trotzdem lassen sich zuverlässig Bilder mit dem STM aufnehmen.

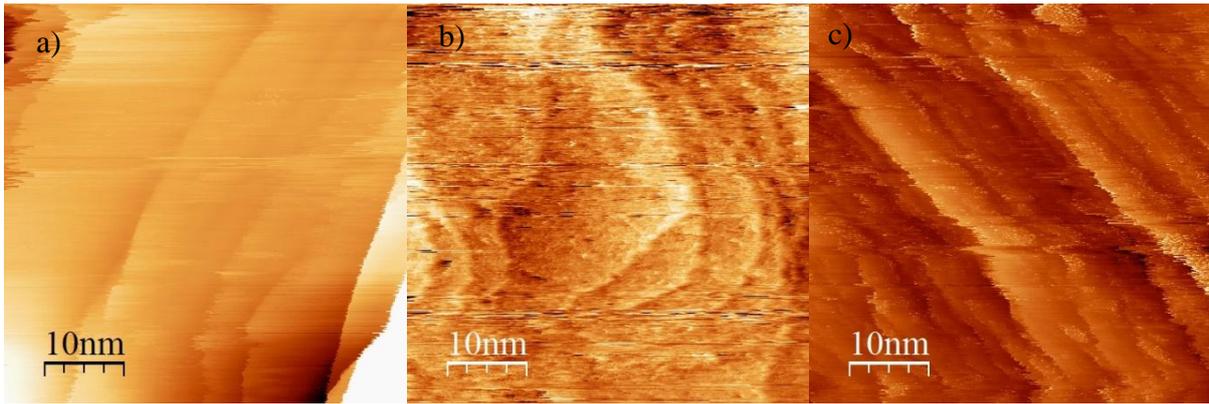


Abbildung 4.11: Verschiedene Bilder mit Glasfaser aufgenommen a) $50 \times 50 \text{ nm}^2$ auf einem Goldkristall ($I=0,5 \text{ nA}$, $U=1,5 \text{ V}$), b) $50 \times 50 \text{ nm}^2$ auf Ruthenium ($I=0,25 \text{ nA}$, $U=2,5 \text{ V}$), c) $50 \times 50 \text{ nm}^2$ auf Ruthenium ($I=0,25 \text{ nA}$, $U=2,5 \text{ V}$)

Eine kleine Auswahl erfolgreicher STM-Messungen mit einer Glasfaser Spitze ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Mesoskopische Details, wie Stufenkanten oder Nanoteilchen sind auf den Bildern klar erkennbar. Es wird aber deutlich, dass mit der Glasfaser keine atomare Auflösung erreicht wurde. Die begrenzte Auflösung des Mikroskops entsteht sowohl durch die Glasfaser Spitze, als auch durch die konstruktiven Details des Mikroskops, siehe folgendes Kapitel. In Abbildung

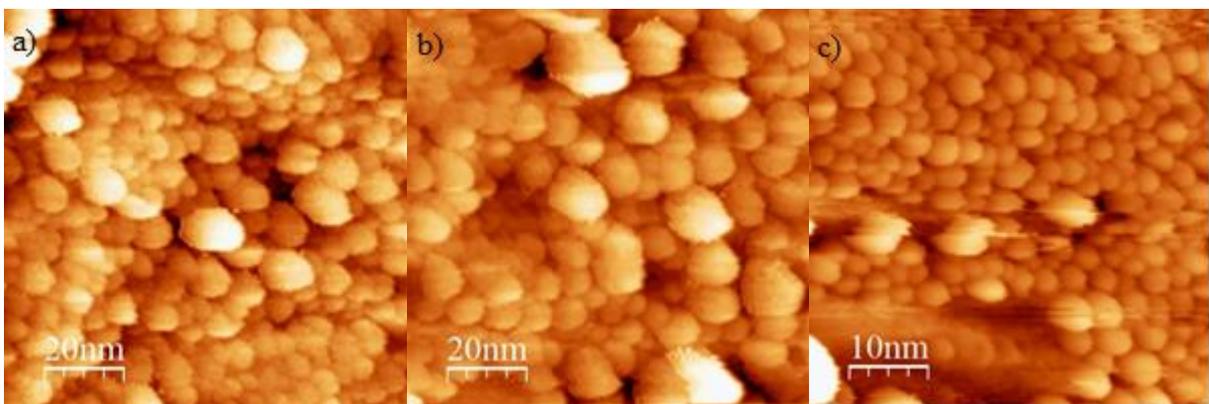


Abbildung 4.12: Verschiedene Bilder von Silberpartikel auf Titandioxid aufgenommen mit Glasfaser, a) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, ($I=2,5 \text{ nA}$, $U=4,5 \text{ V}$) b) $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ($I=2,5 \text{ nA}$, $U=4,5 \text{ V}$) c) $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ($I=6,5 \text{ nA}$, $U=1,5 \text{ V}$).

4.2.4 Dämpfung des STMs

Wie in Kapitel 3. beschrieben arbeitet das Mikroskop mit verschiedenen Dämpfungssystemen, die im Laufe des Aufbaus stetig verbessert wurden. Wie in den vorherigen Bildern zu sehen ist, wurde selbst mit einer guten Dämpfung keine atomare Auflösung erreicht. Stufenauflösung wurde jedoch reproduzierbar erreicht!

Es ist nachvollziehbar, dass es mit Glasfasern schwerer ist eine atomare Auflösung zu erreichen. Durch die REM-Aufnahmen (Kapitel 3.3.5) konnten wir sehen, dass die Spitze ca. 68 nm groß ist, was viele Möglichkeiten für Tunnelkanäle bietet. Durch den Prozess der Herstellung ist es schwierig, die Spitzen nachzubehandeln und besser zu definieren, weshalb atomare Auflösung mit Glasfasern eine Herausforderung darstellt. Jedoch konnte auch keine atomare Auflösung mit Metallspitzen erreicht werden, was bedeutet, dass zu viele Störsignale von außerhalb des Systems dafür sorgen, dass die Detektion atomarer Korruption im Rauschen untergeht.

4.3 Qualität der Optik

Nachdem das Mikroskop aufgebaut und grundlegend auf seine Funktionalität überprüft wurde, konnte die Optik getestet werden. In Kapitel 3.4 wurde ausführlich beschrieben, wie die Optik aufgebaut und verbessert wurde. In einem ersten Schritt wurde die Transmission der Glasfaserspitze bestimmt. Dazu wurde eine Laserdiode in die Glasfaser eingekoppelt und das Ausgangssignal optimiert, bis eine maximale Transmission erreicht wurde.

In Abbildung 4.13 ist eine Darstellung der leuchtenden Spitze innerhalb der Kammer gezeigt, nachdem das Licht den gesamten Weg durch die Glasfaser gelaufen ist.

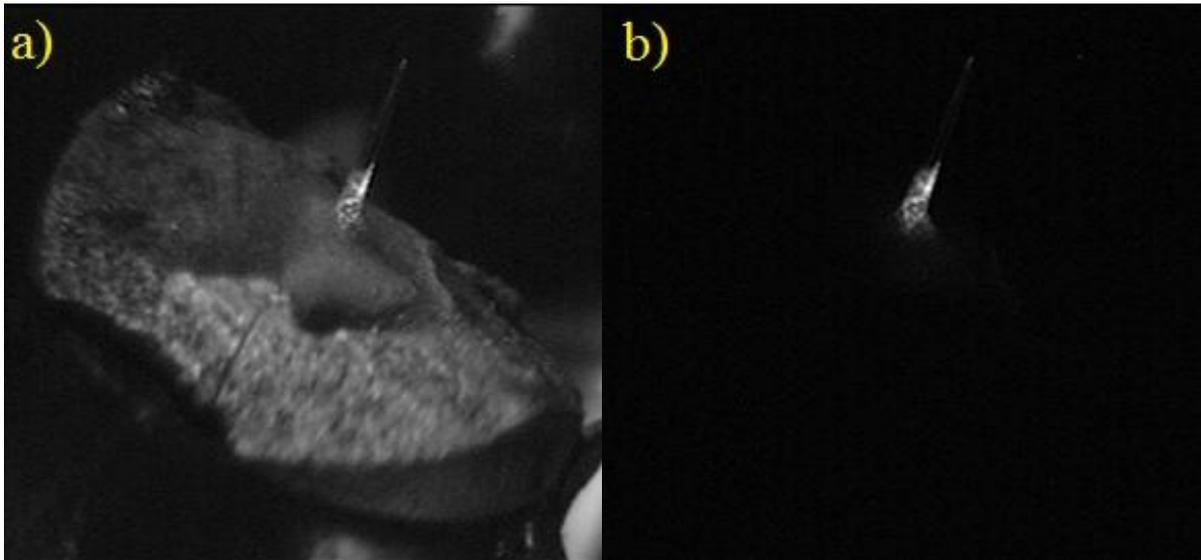


Abbildung 4.13: Foto des Spitzenhalters mit Spitze innerhalb der Kammer. a) Mit Beleuchtung in der Kammer. Zu sehen ist der bedampfte Spitzenhalter und die beleuchtete Spitze. b) Licht in der Kammer ist ausgeschaltet. Nur der Apex, sowie der Schaft der Spitze emittieren das Laser Licht.

Deutlich zu sehen ist, dass neben dem Apex der Spitze auch der unterste Teil des Schafts für Licht durchlässig ist. Wie in Kapitel 3.5 schon spekuliert, kann dies daran liegen, dass der Kleber das Cladding auflöst oder das Licht zwischen Cladding und Metallschicht eindringt. Eine dickere Bedampfung mit Silber könnte dieses Problem lösen. Jedoch ist dieses parasitäre Licht weit vom Fokus des Spiegels entfernt, welcher direkt auf dem Apex der Spitze liegt. Zudem handelt es sich bei dem Streulicht als konstantes Untergrundsignal, welches nicht von der atomaren Struktur der Oberfläche abhängt.

4.3.1 Stabilität des optischen Signals

Ebenso, wie im STM-Betrieb ist auch für die Detektion der optischen Response eine große mechanische Stabilität der gesamten Apparatur notwendig. Da der optische Pfad über die Spitze als Lichtzeiger fungiert, sorgen von Vibrationen im Raum dafür, dass sich das optische System aufschauelt und ein starkes Rauschen das Messsignal überdeckt.

Zur mechanischen Stabilisierung des Instruments wurde nun eine Vielzahl von Dämpfungsmechanismen eingebaut, wie in Kapitel 3.5 beschrieben. Wichtigstes Element der Dämpfung ist die externe Dämpfung auf Piezobasis. Durch Zuschalten dieser aktiven

Dämpfungselemente konnte das Signal zu Rauschverhältnis um einen Faktor 10 verbessert werden. Die Piezoelemente sind dabei nur wirksam, wenn alle Stationen des optischen Pfades, d.h. das Einkoppeln des Laserlichts in die Glasfaser und deren Überführung ins Vakuum, das STM, sowie die Auskopplung des Lichts aus dem STM und dessen Detektion enthalten sind.

In weiteren Schritten um die optischen Karten zu glätten, muss das eingekoppelte Licht von Streulicht befreit werden. Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, haben wir dazu einen Lock-In-Verstärker zur phasensensitiven Detektion verwendet. Dieser sorgt dafür, dass nur modulierte Licht von der Laserquelle, am Detektor als Signal interpretiert wird. Damit wird das Signal zu Rausch-Verhältnis drastisch verbessert.

Ein weiteres Problem besteht in unkontrollierten mechanischen Bewegungen der Glasfaser. Schon kleinste Schwingungen der Glasfaser (z.B. durch Trittschall oder Konvektion) führt zu Gangunterschieden zwischen den einzelnen Glasfasern und moduliert die Intensität. Die Glasfaser muss fest am Rahmen des Instruments verankert sein, um sie mechanisch zu stabilisieren. Idealerweise kann die Glasfaser im Rahmen des Gestells verlegt werden. Die Bewegung der Glasfaser erzeugt langwellige Störungen im Signal, deren Amplituden das Messsignal um den Faktor 100 übersteigen. In der finalen Ausbaustufe des Mikroskops wurde das Problem wie folgt gelöst. Die außerhalb der Kammer verlegte Glasfaser wurde durch eine in einen Gummischlauch eingefasste Faser von Thorlabs ersetzt und den Weg bis zu der Übergabe in die Kammer kurz gehalten. Durch das Einfassen in den Schlauch ist die Glasfaser nicht nur standhafter gegenüber mechanischer Einwirkung, sie kann auch nicht, wie die nackte Glasfaser, nicht durch Bewegung der Lift in Schwingung gebracht werden, sodass das Signal, welches zur Spitze durchgeführt wird konstant bleibt.

Auch das Einkoppeln des Lichts in die Glasfaser ist von großer Bedeutung. Ein Laser, der im falschen Winkel auf die Glasfaser trifft und nicht korrekt einkoppelt, sorgt für Intensitätsverlust an der Glasfaserspitze. Ebenso sollte der Laser auf die Glasfaser fokussiert werden, um die Intensität zu erhöhen und gleichzeitig das Rauschlevel des Signals zu drücken. Wichtig zu beachten ist, dass die Einkopplung des Lasers in die Glasfaser im Einflussbereich der Dämpfung passiert.

Während unserer Messungen haben wir das Signal zu Rauschverhältnis schrittweise verbessert, bis reproduzierbare Features auf den Photonmaps sichtbar wurden und diese mit den Topographiebildern verglichen werden konnten. Das kritische Signal zu Rauschverhältnis wurde dabei mit ca. $\frac{\text{Signal}}{\text{Rauschen}} = \frac{0,01}{1}$ abgeschätzt. Erst mit diesem Verhältnis zwischen

Rauschen und Signal konnten die optischen Karten mit oberflächenrelevanten Informationen aufgenommen werden. Eine effektive Unterdrückung von externen Störungen im optischen Pfad hat sich letztendlich als absolut entscheidend für den Erfolg der Messung erwiesen. Dieser Teil bedarf weiterer Verbesserung.

4.3.2 Performance der Optik

Nach Abschluss der Optimierung der Kammer, war es möglich, optische Karten aufzunehmen. Dabei war es notwendig, dass das Rauschlevel unterhalb von 1% im optischen Kanal lag. Außerdem musste darauf geachtet werden, dass kein Licht aus dem Raum in die Kammer eindringt. Wie in Kapitel 3.5 dargestellt wurden dazu alle Fenster der Kammer verdunkelt und ein Hut aus PVC auf den Deckelflansch gesetzt, um Streulicht aus dem Raum vom System fernzuhalten. Die Einkopplung des Lichtes wurde optimiert und die Spitze musste gut kontaktiert sein, um hohe Lichtintensität am Apex der Spitze zu erhalten. In Abbildung 4.13 ist eine funktionstüchtige Spitze in der Kammer gezeigt. Neben dem gewünschten Licht am Spitzenapex, tritt auch parasitäres Licht aus dem Schaft aus. Dieses Licht sorgt für einen starken Hintergrund zum gewünschten Nahfeldlicht und muss in Zukunft besser unterdrückt werden.

Die Nahfeldverstärkung, welche in Kapitel 2.1 erwähnt wurde ist entscheidend für die Performance des Mikroskops. Durch ein einfaches Experiment kann kontrolliert werden, ob das Licht an dem Apex aus der Spitze tritt und vom Nahfeld beeinflusst wird oder ob es an einer anderen Stelle der Glasfaser störend abstrahlt. Dazu wurde die Spitze in den Tunnelkontakt gebracht. Wird nun der Piezo vollständig zurückgezogen ($d > 500 \text{ nm}$) kann die Abnahme des gemessenen Photostroms beobachtet werden, da der Spitzrenapex aus dem Nahfeld austritt und die Nahfeldverstärkung verschwindet. Wird dieses Phänomen nicht beobachtet dominiert das Hintergrund Licht. In Abbildung 4.13 ist ein Beispiel für den Effekt der Nahfeldverstärkung auf das gemessene Licht aus dem Photomultiplier dargestellt.

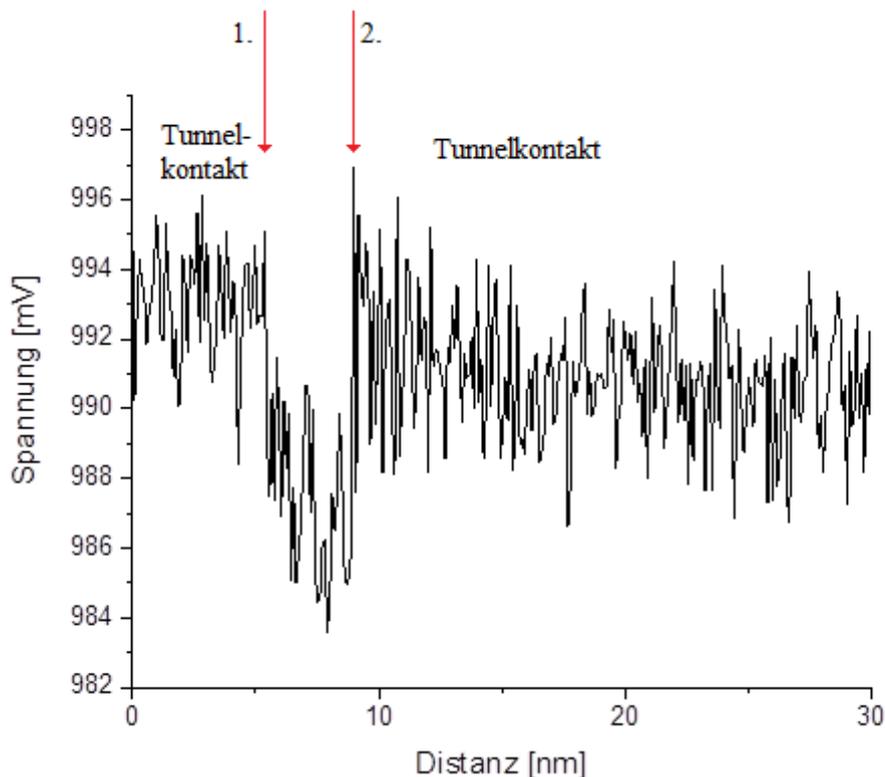


Abbildung 4.13: Darstellung der Auswirkung des Nahfelds auf das Licht. Punkt 1: Spitze wird aus dem Tunnelstrom zurückgezogen und Lichtintensität nimmt ab. Punkt 2: Spitze wird wieder an Probe angenähert und Licht nimmt zu. Die Signaländerung umfasst 1,6%, der Rest ist Hintergrund Licht.

Vor dem Punkt 1 in Abbildung 4.13 befindet sich die Spitze im Tunnelkontakt mit der Probe. Wird an Punkt 1 die Spitze mit Hilfe des Spitzenpiezos zurückgezogen, nimmt die Intensität des Lichts sofort um 1,6% ab. Wenn dann an Punkt 2 die Spitze wieder an die Probe angenähert wird, nimmt die Intensität wieder zu. Der Nahfeldeffekt beträgt im Idealfall etwas über 1%, deutlich mehr als das Rauschen auf dem optischen Signal (ca 0,3%). Damit ist diese Spitze prinzipiell geeignet, um optische Karten aufzunehmen.

Mit dem SNOM/STM-Hybriden ist es nun möglich, an der gleichen Stelle topographische Informationen, sowie eine optische Karte aufzunehmen. Abbildung 4.14 zeigt das erste erfolgreiche Beispiel für eine solche Messung mit dem neuen Gerät. Abbildung 4.14 a) zeigt das STM-Bild von Titandioxid mit Silberpartikeln auf der Oberfläche. Es sind deutlich die Silbercluster zu sehen, welche sich von dem Titandioxid als helle Maxima abheben. Abbildung 4.14 b) zeigt ein Bild des SNOM-Kanals des Mikroskops von derselben Stelle. Die Partikel, welche sich auf der Oberfläche befinden erscheinen als dunkle Flecken auf dem Bild.

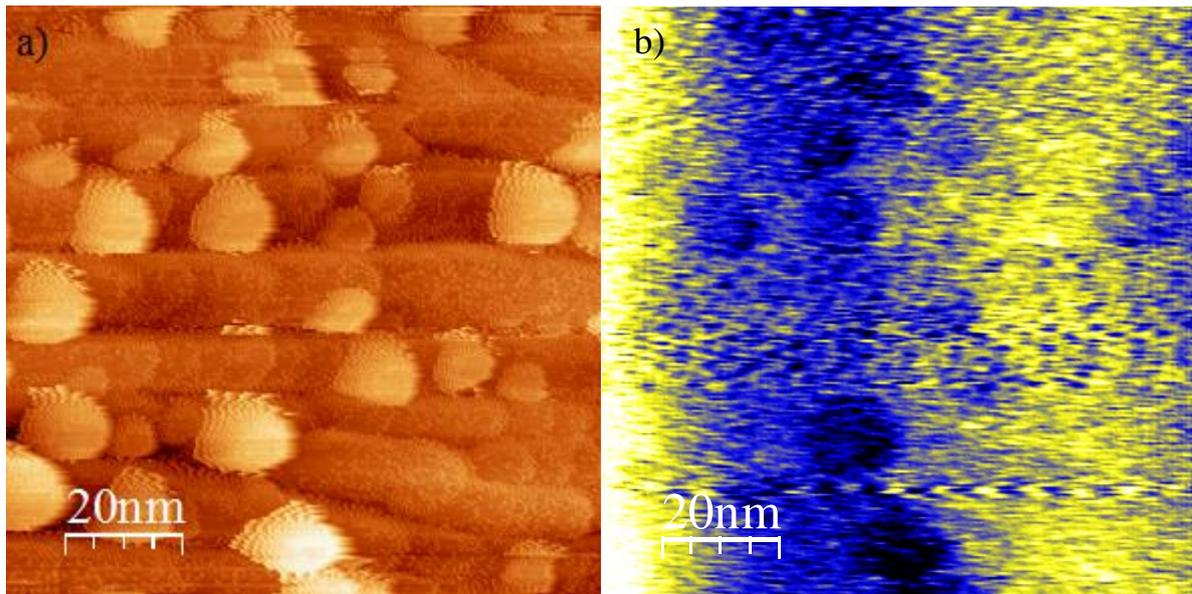


Abbildung 4.14: 100x100 nm² Messung von TiO₂ mit Silber bedampft. a) Topographie mit dem STM-Kanal des Mikroskops aufgenommen und b) die zugehörige optische Karte. (I= 1,5 nA, U= 7,5 V)

Bessere Bilder, sowie eine wissenschaftliche Analyse des Verhaltens folgen in Kapitel 5. Eine kritische Rolle beim Aufnehmen der Karten spielt die Form und die Apex-Eigenschaften der Spitze. In Abbildung 4.15 sind drei verschiedene Bilder von Titandioxid mit aufgedampften Silberpartikeln dargestellt. Alle drei Bilder wurden mit unterschiedlichen Spitzenpräparationen detektiert.

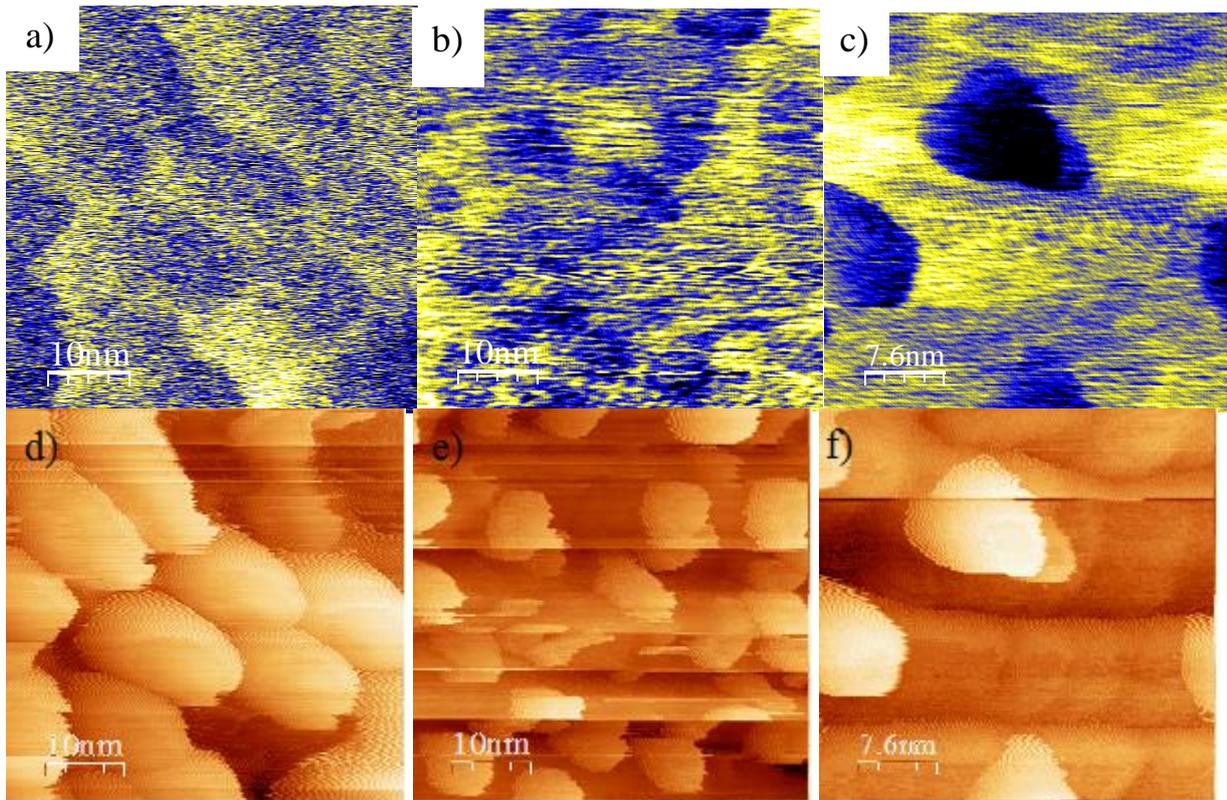


Abbildung 4.15: a) Optische Karte verwaschen, Partikel kaum zu sehen, b) Partikel abgebildet, jedoch mit viel Rauschen und c) Partikel sauber abgebildet. d)-f) sind jeweils die STM-Bilder zu a)-c) (d: $I = 1,5 \text{ nA}$, $U = 10 \text{ V}$, e: $I = 2 \text{ nA}$, $U = 8,5 \text{ V}$, f: $I = 1,5 \text{ nA}$, $U = 5 \text{ V}$)

In Abbildung 4.15 Abbildung a)-c) sind die SNOM-Bilder, welche jeweils zu den STM-Bildern d)-f) aufgenommen wurden. In Abbildung a) können die Partikel, welche sich dunkel vom Untergrund absetzen, kaum wahrgenommen werden. Auch in Abbildung b) sind die Partikel, dunkler, als der Hintergrund, können aber schon deutlicher ausgemacht werden. Ihre Form und Kontur ist klarer, als in Abbildung a). Abbildung c) zeigt hingegen klar und deutlich die Partikel und Facetten. Mit diesen Bildern kann deutlich gemacht werden, dass alle genannten Faktoren zur Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, sowie zur Präparation der Spitzen essentiell sind, um optische Bilder aufnehmen zu können. Das Mikroskop hat damit seine prinzipielle Funktionstüchtigkeit unter Beweis gestellt. Eine wissenschaftliche Auswertung der Daten erfolgt in Kapitel 5

4.3.3 Verbesserungsvorschläge

Bereits aus den ersten Messungen mit dem neuen STM/SNOM Hybrid ergibt sich eine Reihe von Optimierungsoptionen. Wie im vorangegangenen Abschnitt zu sehen, ist die Eigenschaft optische Karten aufzunehmen essentiell von der Spitzenform und der Qualität der aufgedampften Schicht abhängig. In Kapitel 3.3 wird die optimale Spitzenform diskutiert, wobei die Spitze scharf zuläuft, aber gleichzeitig auch stabil gegenüber Probenkontakt ist. Eine abgerundete Form mit einer kleinen Spitze am Apex stellt die höchste Stabilität, muss aber nicht zwangsweise optimal für das SNOM-STM sein. Durch die Mikrospitzen auf einem großen Spitzenradius ist es möglich, dass Licht an der falschen Stelle der Spitze austritt. Damit kann es nicht zur Feldverstärkung und auch nicht zu optischen Karten beitragen, sondern wird als Hintergrundstrahlung wahrgenommen. Die Form der Spitze könnte dahingehend optimiert werden, dass eine bessere Balance zwischen Stabilität und Übereinstimmung von Lichtaustrittsstelle und tatsächlichem Tunnelapex erreicht wird.

Ein weiterer Schwerpunkt ist ein gleichmäßigeres Aufdampfen, sowohl der Chromschicht (Haftvermittler), als auch der Silberschicht. Durch den Aufbau des Chromverdampfers ohne Wasserkühlung kann dieser maximal zwei Minuten betrieben werden, bevor der Verdampfer Schaden nimmt. Es ist möglich, dass die Menge an Haftvermittler nicht ausreicht, um die Silberschicht vollständig an der Glasfaser haften zu lassen. Durch eine Anpassung der Aufdampfzeit könnte ein Haftproblem behoben werden.

Um die Spitze homogen mit Silber zu bedecken, wird die Spitze alle zehn Minuten um 90° gedreht. Dies kann zu Unebenheiten der Bedampfung am Spitzenapex führen. Eine motorisierte Lösung, welche die Spitze über eine Stunde allmählich um 360° dreht, könnte hier ein gleichmäßigeres Aufdampfen gewährleisten.

Ein weiterer Aspekt, der verbessert werden kann ist der Controller. Während der Messungen ist deutliches Rauschen aufgefallen, welches auf den Controller zurückgeführt werden kann. Mit Austausch des Controllers wäre es möglich, die Auflösung des Mikroskops zu verbessern.

5. Analyse und Interpretation der wissenschaftlichen Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, die während der Doktorarbeit aufgenommen wurden. Dazu habe ich die verschiedenen Ergebnisse in die folgenden Kapitel aufgeteilt. In Kapitel 5.1 werden Ergebnisse vorgestellt, welche beim Annähern der Spitze an einen Gold (111) Einkristall beobachtet wurden. In Kapitel 5.2 werden Topographische Bilder präsentiert, die beim Scannen auf einem Gold (111)-, Ruthenium (0001)- und einem Titandioxid (110)-Kristall gemessen wurden. Kapitel 5.3 zeigt Ergebnisse von simultanen Scans von Topographie, sowie Optik. Schließlich werden in Kapitel 5.4 Defizite dargestellt, die bei der Verwendung von Glasfaserspitzen entstehen.

5.1 Auswertung der Annäherungskurven

Während des Annäherungsprozesses tritt, wie in Kapitel 2 beschrieben eine Feldverstärkung zwischen Spitze und Probe auf. Die Feldverstärkung sollte sich konstruktiv auf das eingestrahlte Licht auswirken und die Intensität verstärken.

In meinen Experimenten habe ich während des Annäherungsprozesses die Lichtintensität mit einer ccd-Kamera aufgenommen. Mit der ccd-Kamera ist es möglich, die Lichtintensität als Funktion der Wellenlänge aufzunehmen und somit Aussagen über Intensitätsvariation, sowie Verschiebung der Wellenlänge zu messen. In Abbildung 5.1 ist eine solche Messung in a) einem Wasserfalldiagramm, b) der Intensität in Hinsicht auf Spitzen-Proben-Abstand und c) einer Reihe von ausgewählten Spektren aus dem Diagramm gezeigt, welche beim Annähern an einen Gold (111) Einkristall gemessen wurden. Der verwendete Laser bei diesem Experiment ist ein Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von ca.535 nm. Von dem gesamten Annäherungsprozess wurde der Hintergrund abgezogen, welches aus einem Spektrum besteht, das in der Ausgangsposition vor dem Annähern aufgenommen wurde.

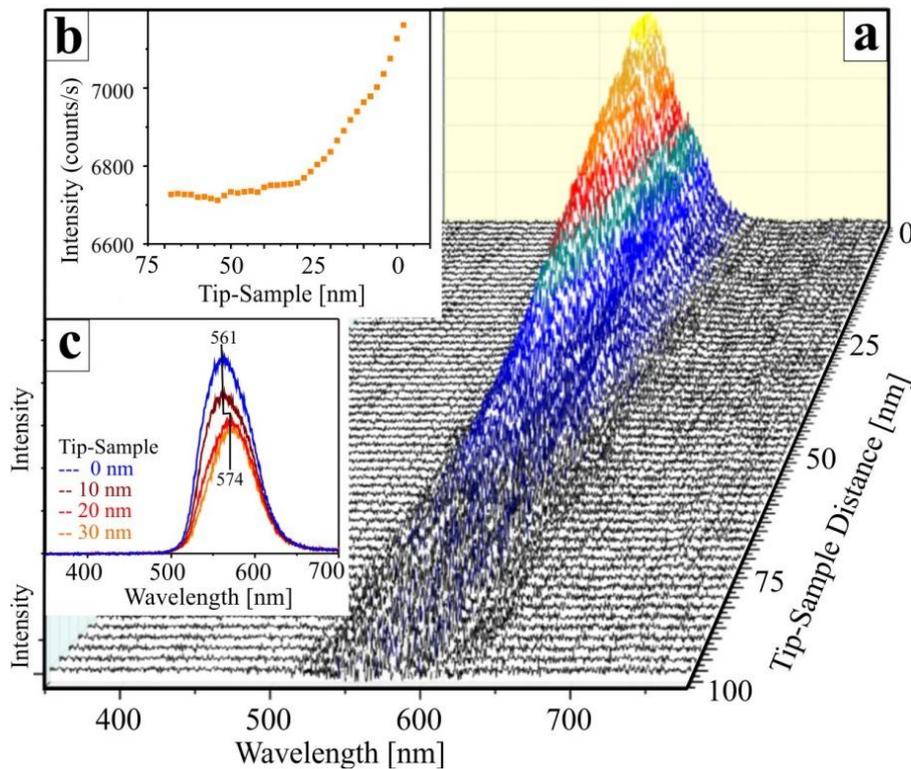


Abbildung 5.1: Die mit einer CCD-Kamera gemessene Intensität über den Zeitraum einer Annäherung an einen Gold (111) Einkristall.

Die Gesamtintensität nimmt im Verlauf der Annäherung stetig zu. Dieser Effekt kann durch zwei Mechanismen erklärt werden. Zum Einen nähert sich die Probe dem Fokuspunkt an, welcher von Spitze und Spiegel definiert wird und zum Anderen nähert sich die Spitze dem in Kapitel 2 beschriebenen optischem Nahfeld an. Da die Spitze sich nur wenige hundert Nanometer bewegt und somit der Fokuspunkt nicht stark beeinflusst wird, ist der erste Prozess vernachlässigbar im Gegensatz zur optischen Nahfeld-Verstärkung. Zusätzlich wird neben dem Anstieg der Intensität eine Verschiebung der Wellenlänge von der Ausgangswellenlänge bei 574 in den blauen Bereich zu 561 nm beobachtet (4.1 c). Dieses Phänomen kann mit zwei Punktdipolen erklärt werden, wovon ein Dipol induziert wird. Die grundlegende Theorie ist eine Dipol-Dipol-Interaktion von zwei Punktdipolen in einem Feld, wie sie von Rechberger et al. [61] beobachtet wurde. Sie haben ein Gitter aus Goldpartikeln konstruiert mit variierenden Partikelabständen. Wie in Abbildung 5.2 gezeigt haben sie herausgefunden, dass wenn die Partikel mit senkrecht zur Verbindungsachse l eingestrahlt Licht angeregt werden in beiden Teilchen ein gleich ausgerichteter Dipol angeregt wird. Die gleich ausgerichteten Dipole sorgen dafür, dass positive und negative Polarisierung beider Partikel voneinander angezogen werden (konstruktive Interferenz der beiden Dipole), was für eine Reduzierung der Plasmonenfrequenz und damit zu einer Rotverschiebung führt (5.2 a).

Einstrahlungsrichtung parallel zur Verbindungsachse stehen sich die gleichen Pole gegenüber, wozu es zu einer destruktiven Interferenz, d.h. repulsive Wechselwirkung kommt und damit zu einer Blauverschiebung führt (5.2 b).

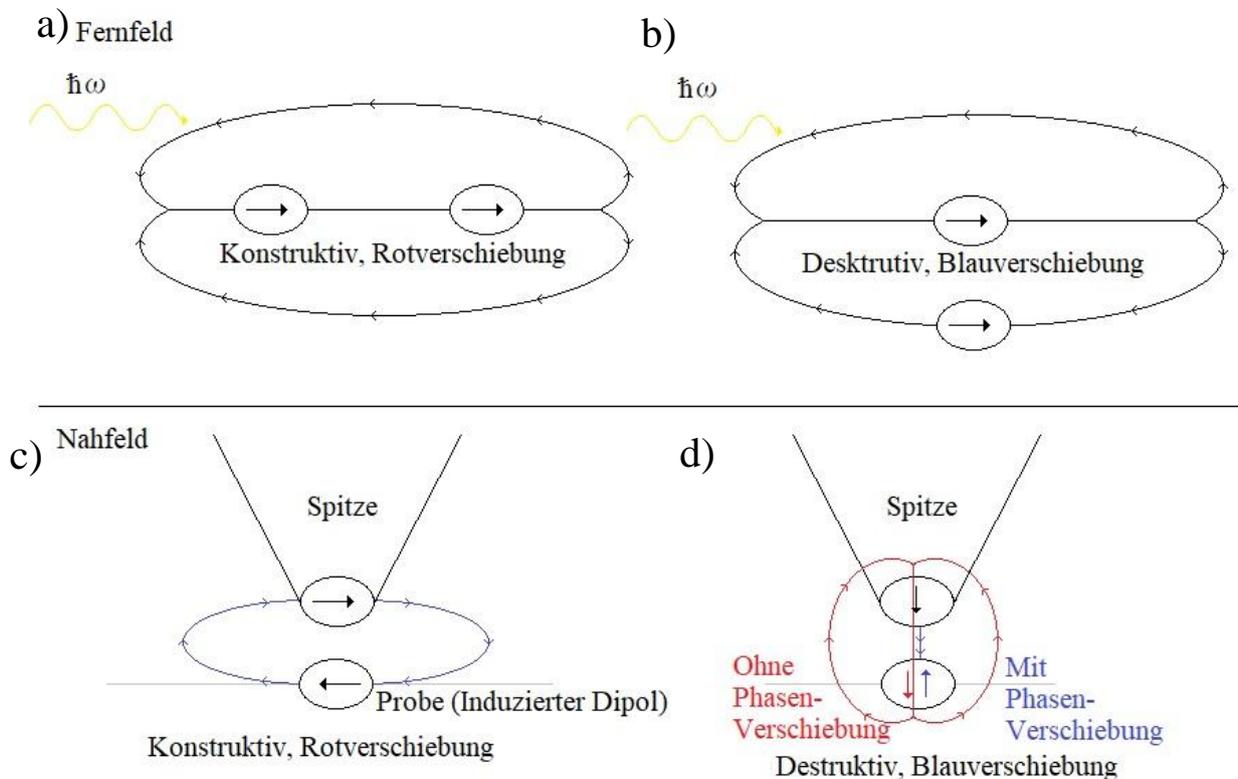


Abbildung 5.2: Darstellung der Interaktion zwischen den Partikeln bei Einstrahlung von Licht. a) senkrecht zum einstrahlenden Licht, b) Partikel mit parallel eingestrahlt Licht. c) senkrecht induziertes Feld zwischen Spitze und Probe d) parallel induziertes Feld an der Probe

In unserem Fall keine zwei Partikel sondern Spitze und Probe in senkrechter Geometrie. Zudem kein homogenes Fernfeld zur Anregung sondern Nahfeld aus der Spitze regt Dipol in der Probe an. Damit wird das Phänomen der Punktdipolinteraktion genau umgedreht. Wenn die Feldlinien senkrecht auf der Dipolachse stehen, dann wird in der Probe ein entgegengesetzter Dipol angeregt. Dies führt zu einer konstruktiven Interferenz der beiden Dipole und damit zu einer Rotverschiebung. Im Fall einer Anregung entlang der Dipolachse schwingen Spitzen und Probendipol ebenfalls in Phase (Rotverschiebung). Jede Phasenverschiebung, aufgrund von Laufzeitunterschieden oder unterschiedlichen dielektrischen Funktionen induziert nun aber einen destruktiven Interferenzbeitrag und erzeugt damit eine Blauverschiebung. Mit der Messung aus Abbildung 5.1 können wir sehen, dass die dominanten Dipole bei Annäherung an die Probenoberfläche entlang der Spitze-

Proben Achse zeigen und daher eine Blauverschiebung erfahren. Für entlang der Oberfläche angeregte Dipolmoden würden wir eine starke Rotverschiebung der Frequenz erwarten.

Das vorangegangene Experiment stellt den Idealfall der Annäherung dar. Ich habe auch Annäherungsexperimente durchgeführt, in denen ein anderes Phänomen aufgetreten ist. In diesem Experiment wird die Spitze erneut an dem Gold (111) Kristall angenähert und während des Annäherungsprozesses die Lichtintensität mit einem Photomultiplier gemessen. Das Antwortsignal des Photomultipliers wurde schließlich über einen Lock in-Verstärker zu dem Anfatec-Controller geführt, wo das Signal per Oszilloskop aufgenommen werden konnte. In Abbildung 5.3 ist eine Intensitätskurve in Abhängigkeit der Distanz zur Oberfläche dargestellt. Die Wellenlänge des Lasers beträgt dabei 650 nm.

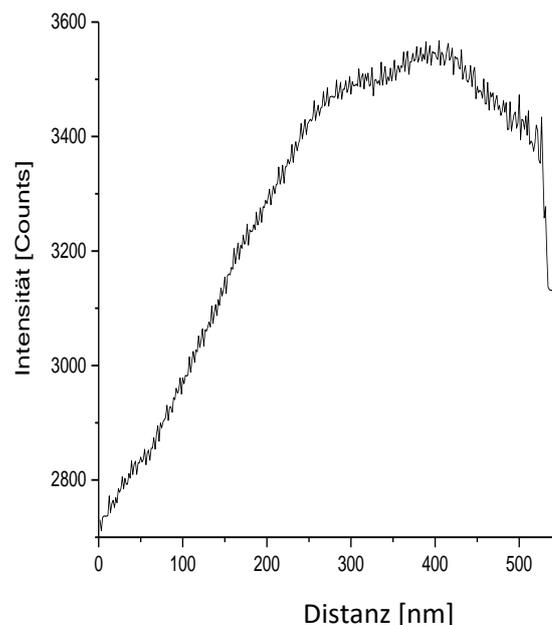


Abbildung 5.3: Der mit einem PT gemessene Photostrom über die Zeit während der Annäherung an den Gold (111) Einkristall

Während des Annäherungsprozesses steigt die Intensität zunehmend an. Jedoch kurz vor dem Tunnelkontakt nimmt die Intensität um ca. 30 Counts ab. Fischer und Pohl [62] haben in ihren Messungen von dünnen Goldschichten einen ähnlichen Verlauf beobachtet. Sie haben eine Sonde mit einem Loch von 50-150 nm, welches mit Gold beschichtet ist, bestrahlt und an eine Oberfläche angenähert. Dabei haben sie Oberflächenplasmonen detektieren können.

Abbildung 5.4 zeigt die Messungen von Fischer und Pohl während der Annäherung der Sonde an die Oberfläche. In ihren Daten kann nach einem Anstieg der Intensität ebenfalls ein starker Abfall beobachtet werden.

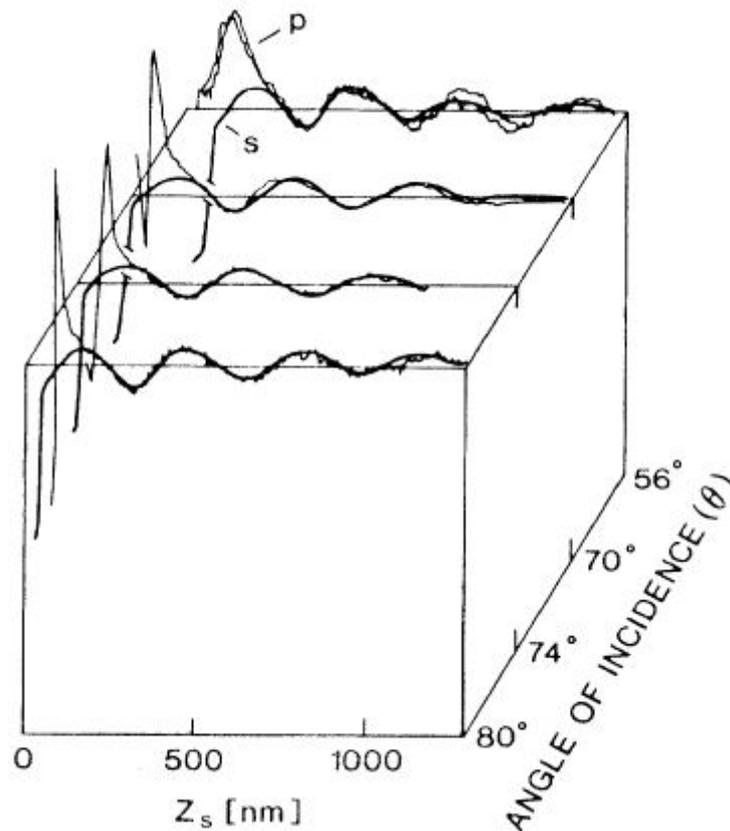


Abbildung 5.4: Annäherungskurven von Fischer und Pohl unter verschiedenen Licht-Einstrahlwinkeln. Zu sehen ist nach dem Peak, welcher durch ein Oberflächenplasmon verursacht werden soll, dass die Intensität stark abnimmt. [62]

Fischer et al. vermuten, dass dies an einem physikalischen Kontakt zwischen Sonde und Probe oder durch Ausbildung einer Wasserbrücke entsteht. Den letzteren Punkt können wir für unser System ausschließen, da das STM in einer Kammer mit Ultrahochvakuum arbeitet. Ein physikalischer Kontakt ist jedoch möglich, wobei sich der Spitzenapex verändert und damit möglicherweise die Abstrahlungseigenschaften der Spitze.

Auch Raschke und Lienau [63] haben während eines S-SNOM (Scattered scanning near-field optical microscope) Versuches die Intensitätsänderung während des Annäherns gemessen. Bei dieser Methode wird eine Metallspitze mit einem Laser, in diesem Fall He-Ne, illuminiert und das Signal im Fernfeld gemessen. Abbildung 5.5 zeigt die Annäherung verschiedener Spitzendicken. Hier ist deutlich zu sehen, dass die Intensität bis zum Kontakt mit der Probe

zunimmt. Hierbei wird die zweite Harmonische verwendet, um das Signal zu demodulieren und den Hintergrund rauszufiltern. Zudem führt das nichtlineare Distanz-Verhalten beim Annähern der Spitze an die Probe zu einer höheren Signalabhängigkeit bei höheren Harmonischen

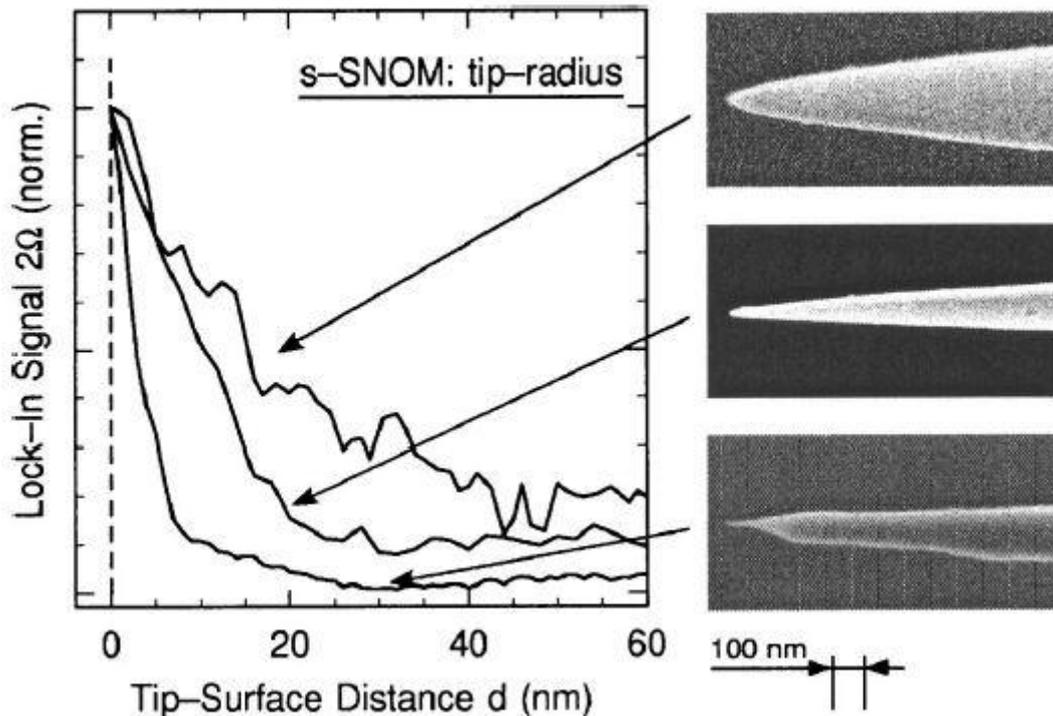


Abbildung 5.5: Auftragung des Abhängigkeit von Spitzen-Proben Distanz über die zweite Harmonische von verschiedenen Spitzen mit unterschiedlichen Radien. Die erste Spitze hat einen Radius von > 20 nm, zweite einen Radius von > 12 nm und die Dritte von > 5 nm. [61]

Unsere Annäherungskurven verhalten sich eher wie die von Fischer et al. beobachteten Kurven. Der Unterschied der zu den Ergebnissen zu Raschke et al. liegt an der Art der Anregung. Fischer et al. und meine Spitze emittieren Licht, welches mit der Oberfläche wechselwirkt, wodurch ein angeregter Dipol entsteht. Bei den Untersuchungen von Raschke et al. werden Spitze und Probe von der gleichen Lichtquelle angestrahlt.

Ein weiterer Grund für auffällige Unterschiede könnte auch die Form der Spitzen sein. Die Spitzen, welche von Raschke und Lienau verwendet wurden, sind dünner und laufen spitz zu, während die Spitzen, die ich präpariert habe am Apex abgerundet sind und eine kleine Spitze tragen, wie in Abbildung 3.29 auf den REM-Bildern gut sehen konnte. Somit kann die Spitzen-Proben-Geometrie dafür sorgen, dass Licht, welches von der Probe reflektiert wird nicht den Spiegel erreicht. Abbildung 5.6 zeigt ein schematisches Beispiel eines solchen Falls.

Der Apex unserer Spitze mag zwar sehr klein sein (ca. 68 nm), jedoch ist der Radius des Schaftes ist um einiges größer. Wenn die Spitze nun nahe einer Vertiefung an der Probe annähert, kann es dazu führen, dass die Spitze, als auch die Probe das Licht vor dem Spiegel abschattet und somit weniger Intensität die Probe erreicht. Ein weiterer entscheidender Unterschied zwischen den Bildern von Raschke und Lienau ist die Anregung der Probe. In unseren Experimenten wird das Licht durch die Spitze direkt auf die Probe emittiert, während in den Experimenten von Raschke und Lienau das Licht seitlich auf die Probe geschienen wird und somit eine vollkommen andere Beleuchtung der Probe an der Spitzenposition erreicht wird.

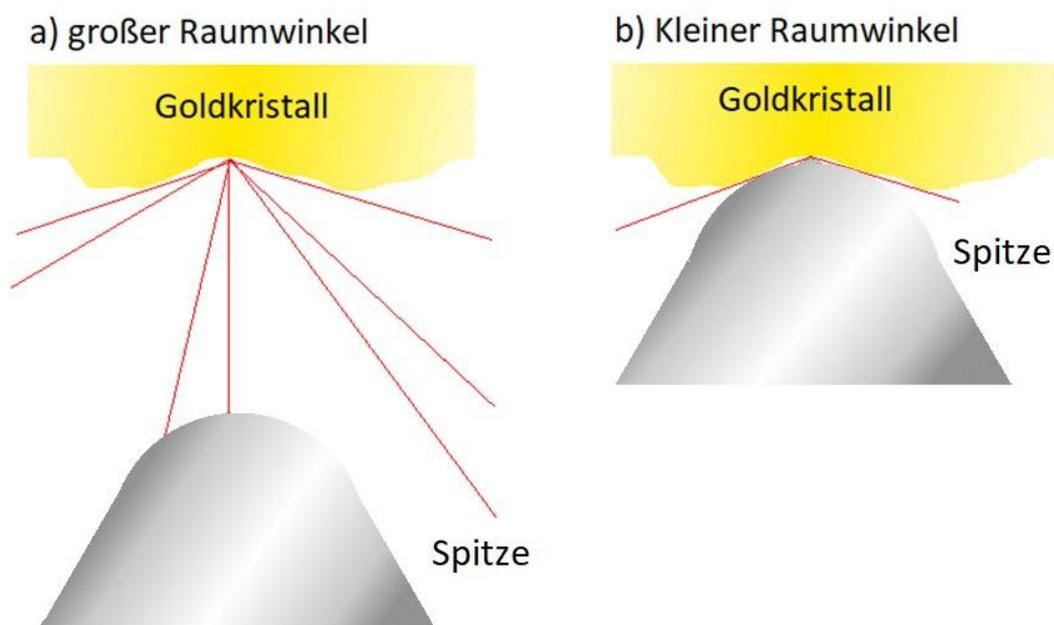


Abbildung 5.6: Darstellung der Annäherung an eine

Letztlich könnte es auch sein, dass die Tunnelspitze nicht mit der Position der Lichtauskopplung aus der Faser übereinstimmt. Die Spitze, welche das Licht emittiert, könnte in den Kontakt mit der Probe treten, während eine Silberspitze in der Nähe den Tunnelkontakt erzeugt.

5.2 Auswertung der Topographie-Bilder

Um eine einwandfreie Funktionsfähigkeit des Mikroskops zu gewährleisten, haben wir zunächst reine Topographie-Bilder aufgenommen. Erst, wenn die Topographie-Bilder reproduzierbare Ergebnisse zeigen und nicht durch stark fluktuierende Spitzenbewegungen gestört werden, kann ein optisches Bild aufgenommen werden. Andernfalls wird das optische Bild durch Artefakte dominiert, die durch eine sich ständig ändernde Spitzen-Proben-Distanz und damit sich ändernde Feldverstärkungen hervorgerufen werden. In Abbildung 5.7 sind Aufnahmen eines Gold (111) Kristalls zu sehen. Diese Bilder sind entstanden, bevor das STM in eine Vakuum-Kammer eingebaut und schwingungsgedämpft gelagert wurde.

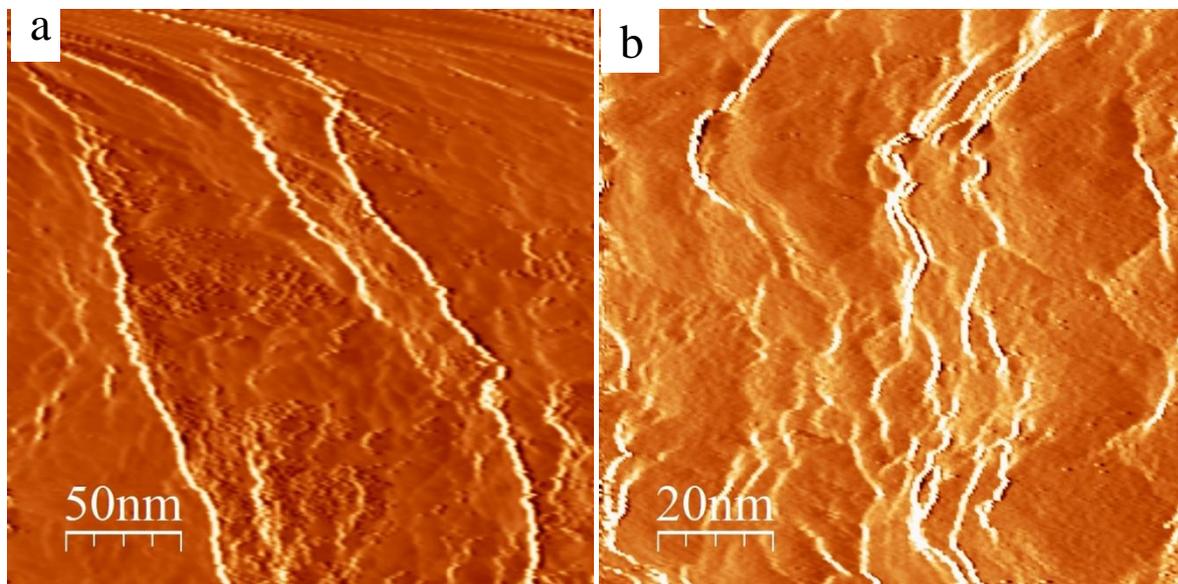


Abbildung 5.7: Topographiebilder von Gold (111) a) 250 x 250 nm² und b) 100x100 nm². (I= 0,1 nA, U= 0,5 V)

Der verwendete Kristall diente ausschließlich des Funktionstests, konnte im Leed keine Fernordnung mehr aufweisen. Trotzdem sich auf dem Kristall eindeutig atomar-flache Terrassen getrennt von wohldefinierten Stufenkanten zu erkennen. Die Terrassengröße ist mit ca. 50 nm sogar recht hoch und durchaus mit einem Einkristall kompatibel, Da es sich um Gold handelt, ist das Tunneln auf dem Kristall prinzipiell einfach und gut reproduzierbar. Auf Abbildung 5.7 a) kann am oberen Rand eine Verzerrung des Bilds gesehen werden, welche daher rührt, dass das STM auf dem Tisch bei Raumtemperatur stand und thermische Verschiebung aufweist. Der Funktionstest war jedoch, nachdem wir eine geeignete

Herstellung der Glasfasern gefunden haben, erfolgreich und wir haben auf Gold optische Bilder aufnehmen können, welche in Kapitel 5.3 genauer betrachtet werden.

In späteren Experimenten wurden zwei andere Kristalle verwendet, ein Ruthenium- (0001) und einen Titandioxid- (110) Kristall. In Abbildung 5.8 sind Topographiebilder des Ruthenium-, als auch Titandioxidkristalls zu sehen, wobei letzterer mit Silber bedampft wurde. In Abbildung 5.8 a) sind einige Stufenkanten auf dem Ruthenium zu sehen. Um die Qualität des Scans zu überprüfen habe ich ein Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie gemessen. Die Stufenkanten, die auf dem Bild zu sehen sind, haben eine Höhe von ca. 2.1 Å. Diese Höhe stellt eine monoatomare Stufenkante des Ruthenium-Kristalls dar. Die Tatsache, dass eine monoatomare Stufenkante von unserem Mikroskop detektiert werden kann zeigt, dass die Glasfaserspitzen zu einer hohen Auflösung im Stande sind. In Abbildung 5.8 b) ist eine Stelle des Titandioxid-Kristalls mit aufgedampftem Silber zu sehen. Auf der Oberfläche haben sich kleine Partikel gebildet, welche einen Radius zwischen 5-10 nm besitzen.

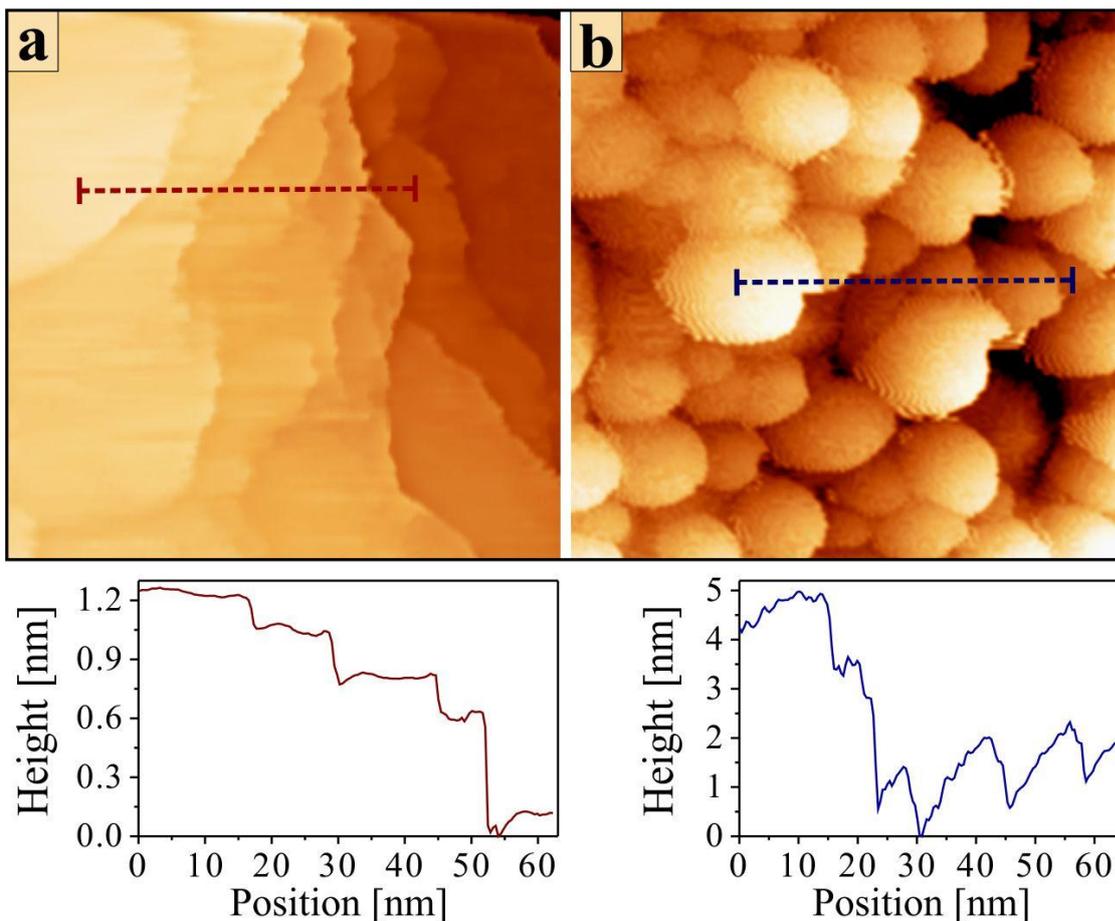


Abbildung 5.8: Topographiebilder von a) Ruthenium (0001) und b) Titandioxid (110) ($I= 1 \text{ nA}$, $U= 1,5 \text{ V}$).

Ich habe Ruthenium und Titandioxid als Kristalle gewählt, da das Wachstum der Silberschicht nach zwei unterschiedlichen Wachstum-Mechanismen abläuft. Auf dem Ruthenium-Kristall findet Schichtwachstum nach Frank-van-der-Merwe statt, während das Wachstum auf Titandioxid nach Volmer-Weber abläuft. Dies hängt von den freien Oberflächenenergien von Adsorbat und Substrat, sowie der Grenzflächenenergie ab. Wenn die Summe der freien Oberflächenenergie des Adsorbats sowie die Grenzflächenenergie kleiner ist, als die Oberflächenenergie des Substrats, ist Frank-van-der-Merwe energetisch günstiger. In Abbildung 5.9 a) ist dieses Wachstum dargestellt. Zuerst wächst eine vollständige Monolage des Adsorbats (Abbildung 5.9 a, in Grün), dann bildet sich eine weitere Lage (gelb) und schließlich, wenn diese gefüllt ist die oberste Lage (rot).

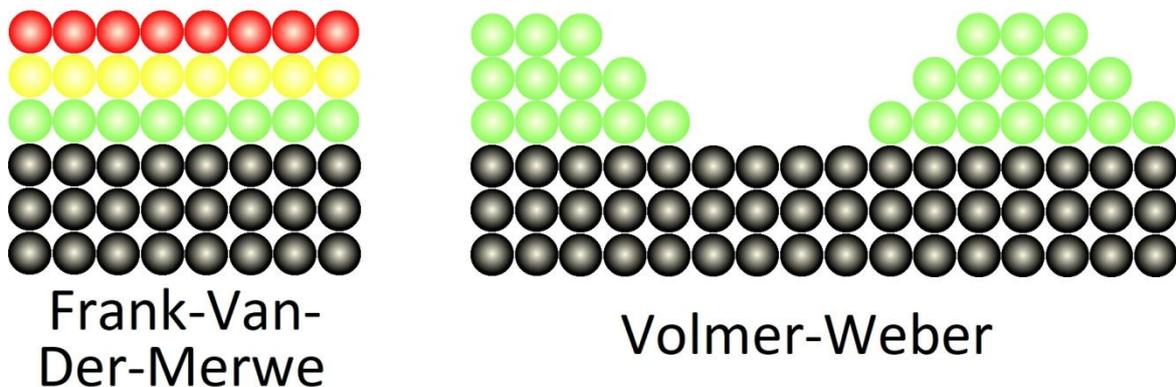


Abbildung 5.9: Topographiebilder von a) Ruthenium (0001) und b) Titandioxid (110).

Auf Titandioxid bildet Silber, wie schon in Abbildung 5.9 b) zu sehen ist, Partikel. Auf diesem Substrat ist die Oberflächenenergie des Adsorbats zusammen mit der Grenzflächenenergie größer, als die des Substrats. Damit ist es für Silber energetisch ungünstig eine Monolage auf der Oberfläche zu bilden und Silber minimiert die Oberflächenenergie, indem Kugeln gebildet werden. In Abbildung 5.10 sind Topographiebilder von Silber auf Ruthenium und Titandioxid dargestellt.

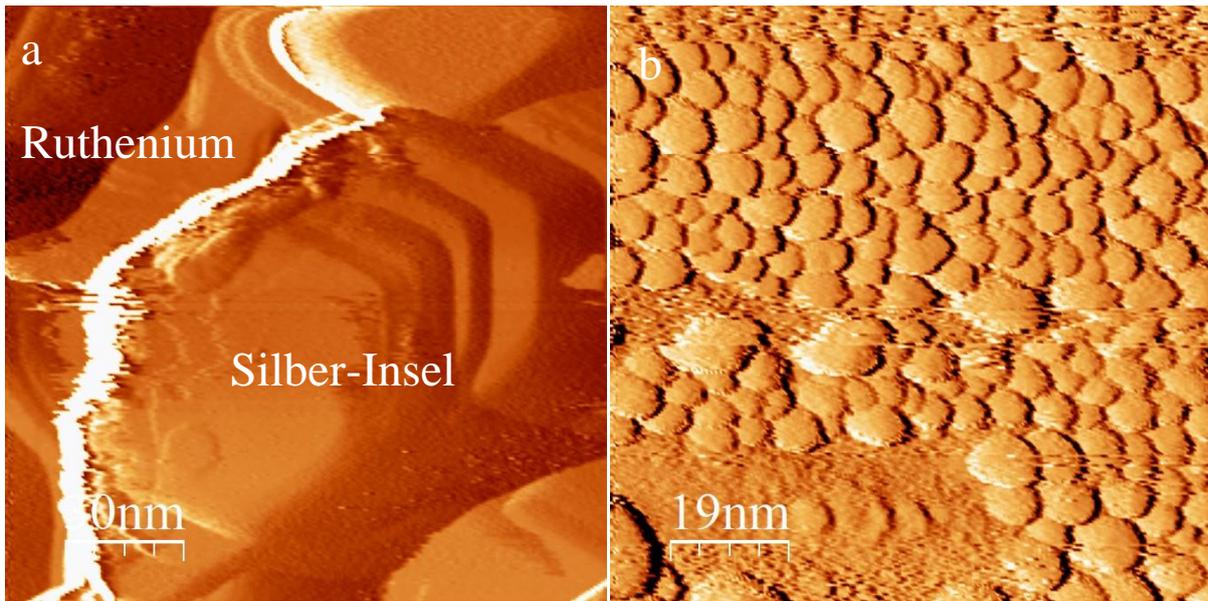


Abbildung 5.10: a) 148 x 148 nm² Ag-Insel auf Ru, (I= 1,5 nA, U= 1,5 V) b) 94 x 94 nm² Ag-Partikel auf TiO₂.
(I= 6,5 nA, U= 1,5 V)

In Abbildung 5.10 a) bildet Silber eine große Insel auf Ruthenium, die, wenn eine längere Bedampfungszeit gewählt wird, zu einer kompletten Bedeckung führt. Auf Abbildung 5.10 b) bildet Silber auf Titandioxid kleine Partikel die nicht zu einer Monolage führen würden.

5.3 Auswertung der Topographie/Optik-Bilder

Bevor ich das Mikroskop am Ruthenium, sowie am Titandioxid Kristall getestet haben, wurde anhand des in Kapitel 4.4.1 verwendeten Gold-Kristalls auch die Funktionalität der optischen Messungen getestet. Auch hier wurden die ersten Versuche mit dem Mikroskop ohne Dämpfung und Vakuum vorgenommen. Abbildung 5.11 stellt ein 250 x 250 nm² Bild der Oberfläche dar. Dabei ist in 5.11 a) der Tunnelstrom und in 5.11 b) die zugehörige optische Karte dargestellt.

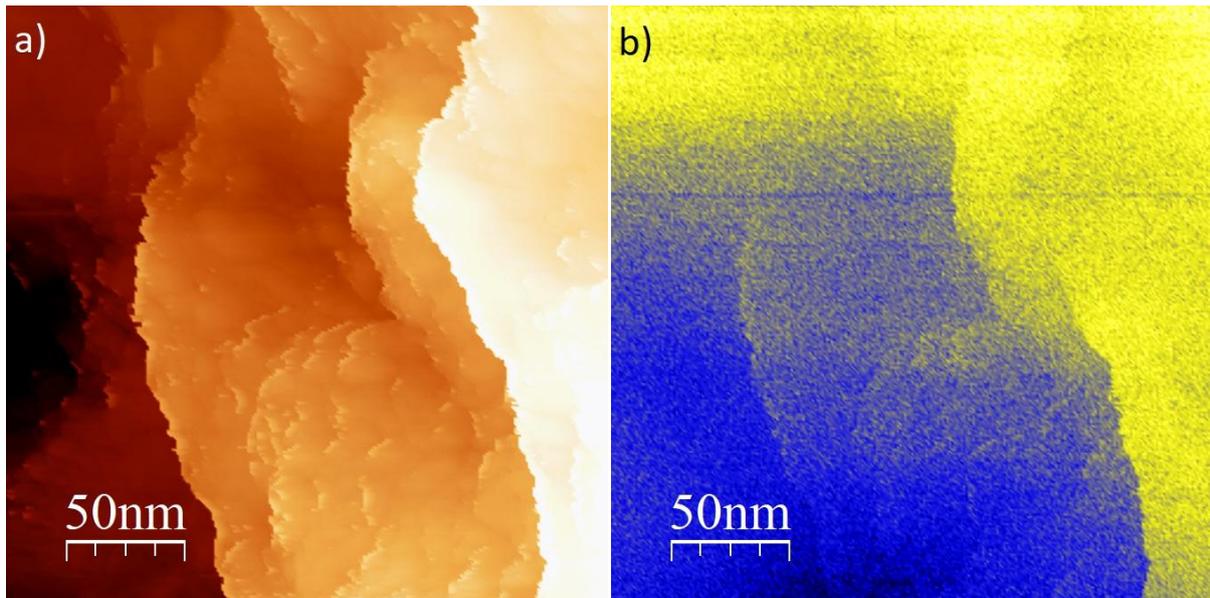


Abbildung 5.11: 250x250 nm² Bild des Goldkristalls. A) Topographische Map des Kristalls mit vielen Stufenkanten. B) optische Karte derselben Stelle. (I= 0,1 nA, U= 0,2 V)

Der Kristall zeigt viele Stufenkanten, welche zum Teil auch in dem SNOM-Bild zu sehen sind. Dies kann ein topographischer Effekt sein, denn die höchste Intensität in der optischen Karte wurde am höchsten Punkt der Probe aufgenommen. Zudem kann in der Mitte des Bildes eine Stufenkante deutlich gesehen werden. Die optische Karte verliert über die zwei sichtbaren Stufenkanten deutlich an Intensität, was vermuten lässt, dass hier ein geometrischer Effekt vorliegt. Wie schon in Kapitel 5.1 beschrieben ist die Glasfaser Spitze viel größer, als die eigentliche Tunnelspitze. Wenn die Spitze die Stufenkanten herunter fährt, wird mehr Licht von der Spitze und der Probe abgedeckt. Unterhalb der zweiten Stufenkante in Abbildung 5.11 b) ist die Intensität deshalb reduziert. Auf der linken Seite des Bildes ist die Intensität des Lichts weiter reduziert, da nun die Topographie, als auch die Spitze den Großteil des optischen Pfades versperren. In Abbildung 5.12 ist ein 500 x 500 nm² Bild auf dem gleichen Kristall dargestellt. Erneut ist zu erkennen, dass die optische Karte (5.12 b) Stufenkanten darstellt, welche auch in der Topographie (5.12 a) zu sehen sind. Auffällig ist der Bereich in der unteren linken Ecke, welcher dem niedrigsten Punkt der Topographie entspricht, jedoch in der optischen Karte ein Maximum darstellt. Lokale Änderungen der Spitzen-Proben-Geometrie können für eine starke Änderung im optischen Pfad von der Probe zum Spiegel führen. In diesem Fall ist die Geometrie im mittleren Teil des Bildes ungünstig für das reflektierte Licht, während auf der linken und rechten Seite des Bildes günstige optische Pfade für die Messung vorhanden sind. Zudem sind auf der optischen Karte Linien zu sehen, auf denen das Bild gestört ist. Da sich das STM noch auf dem Tisch ohne aktive Dämpfung

befunden hat, können diese Artefakte von Trittschall ausgelöst werden. Auf der anderen Seite kann beobachtet werden, dass genau an der Stelle sich die Intensität des rechten Plateaus reduziert. Es könnte also auch passiert sein, dass die bis dahin messende Nano-Spitze gebrochen ist und eine andere Stelle der makroskopischen Spitze in den Tunnelkontakt gekommen ist. Dieser Tunnelkontakt befindet sich lokal an einer völlig anderen Stelle der Spitze und nutzt andere Lichtpfade.

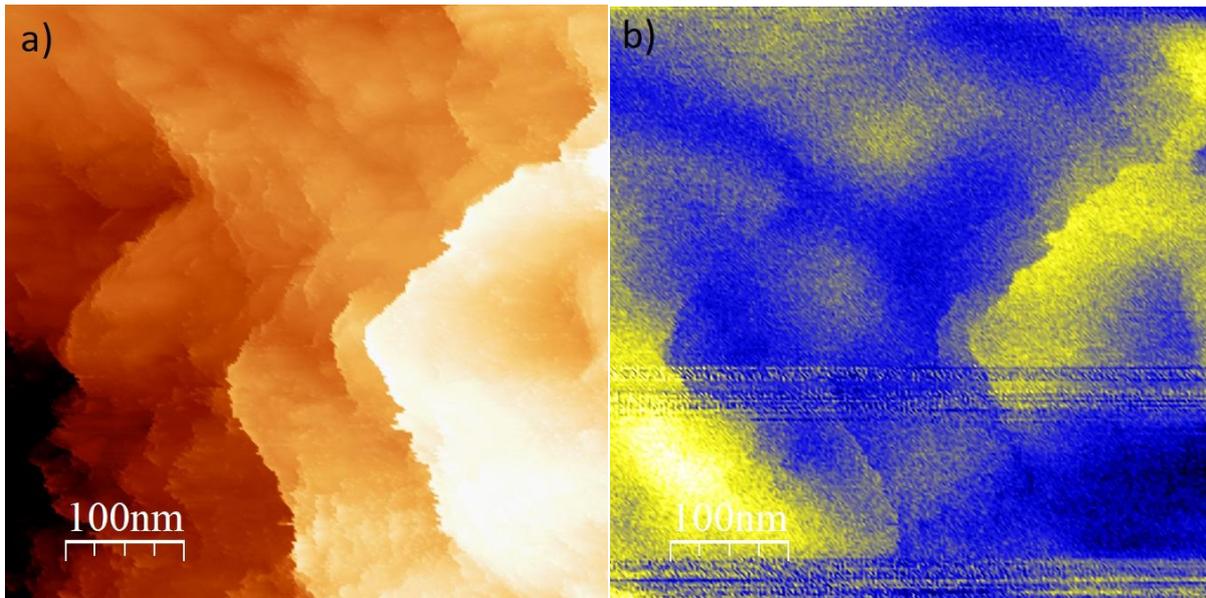


Abbildung 5.12: 500x500 nm² Bild des Goldkristalls. a) Topographische Map des Kristalls mit vielen Stufenkanten. b) optische Karte derselben Stelle. (I= 0,1 nA, U= 0,2 V)

Mit dem Goldkristall konnte die Funktionsweise des Mikroskops nachgewiesen werden. Doch um herauszufinden, ob es sich bei den Bildern um einen möglichen Crosstalk handelt, welcher durch die Spitzenbewegung auf den optischen Eingang im Controller induziert wird, haben wir zwei weitere Systeme getestet. In Abbildung 5.13 ist die Rutheniumoberfläche mit einer großen Silberinsel dargestellt. In der optischen Karte (b) können Ruthenium und Silber deutlich voneinander unterschieden werden. In der Topographie kann dies durch den Höhenunterschied vermutet werden, da die Silberinsel eine Stufenkante von ca. 1 nm aufweist.

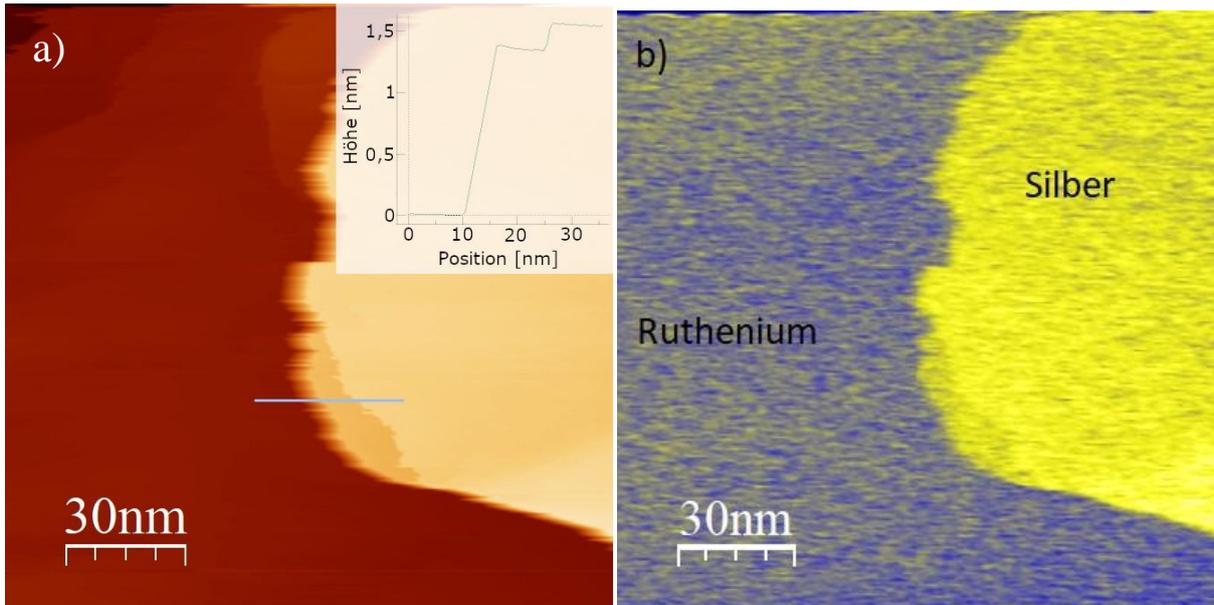


Abbildung 5.13: a) 150x150 nm² Bild der Silberinsel auf Ruthenium (I= 1,5 nA, U= 1 V). a) Topographische Map des Kristalls mit vielen Stufenkanten. b) Photonmap derselben Stelle.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Silberinsel mit höherer Intensität, als die Rutheniumfläche dargestellt wird. Um auszuschließen, dass es sich um einen Zufall handelt, haben wir in Abbildung 5.14 eine weitere Stelle angefahren, welche das gleiche Ergebnis liefert.

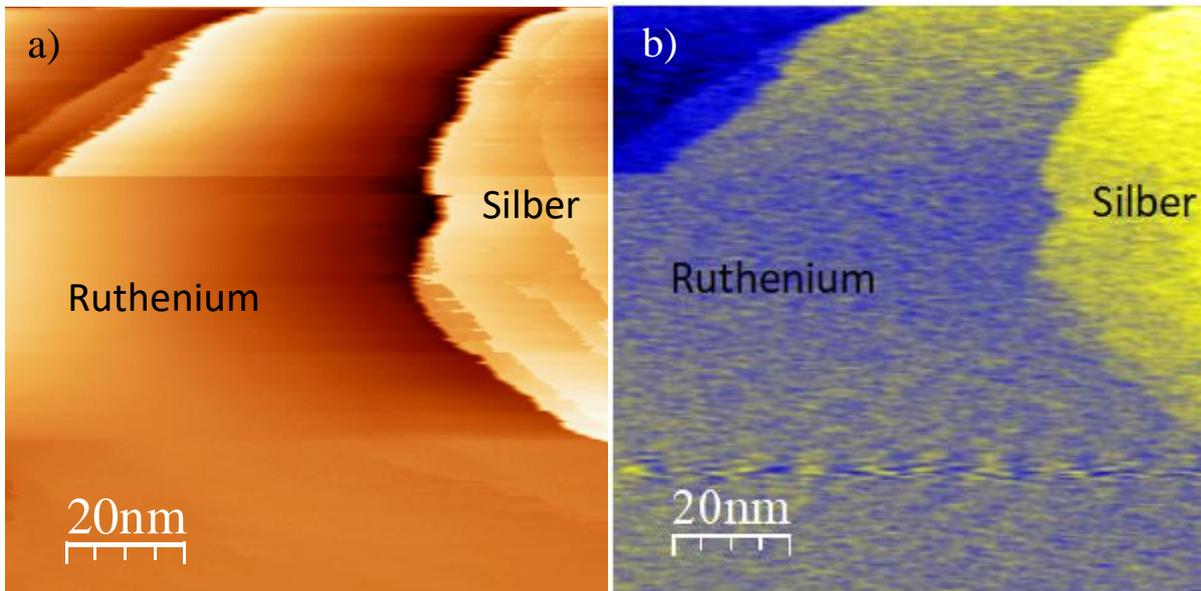


Abbildung 5.14: a) 100x100 nm² Bild des Rutheniumkristalls mit Silberinsel. a) Topographie des Kristalls mit. b) optische Karte derselben Stelle (I= 1 nA, U= 1,5 V).

Nakajima et al [55] haben in ihren Aufnahmen vermutet, dass der Kontrast durch Crosstalk zustande kommt, weshalb wir ebenfalls viele Tests unternommen haben, um diesen auszuschließen. Durch ein Übersprechen des Tunnelstroms auf das optische Signal im Controller kann es zu Artefakten kommen, die suggerieren, dass sich eine optische Karte aufnehmen lässt. Mehrere Versuche mit verschiedenen Detektoren, sowie offener Optischer Kanal ohne Detektor haben zwar schon bestätigt, dass es sich um einen realen Kontrast handelt, jedoch haben die Bilder in Abbildung 5.15 von Silber auf Titandioxid einen eindeutigen Beweis erbracht.

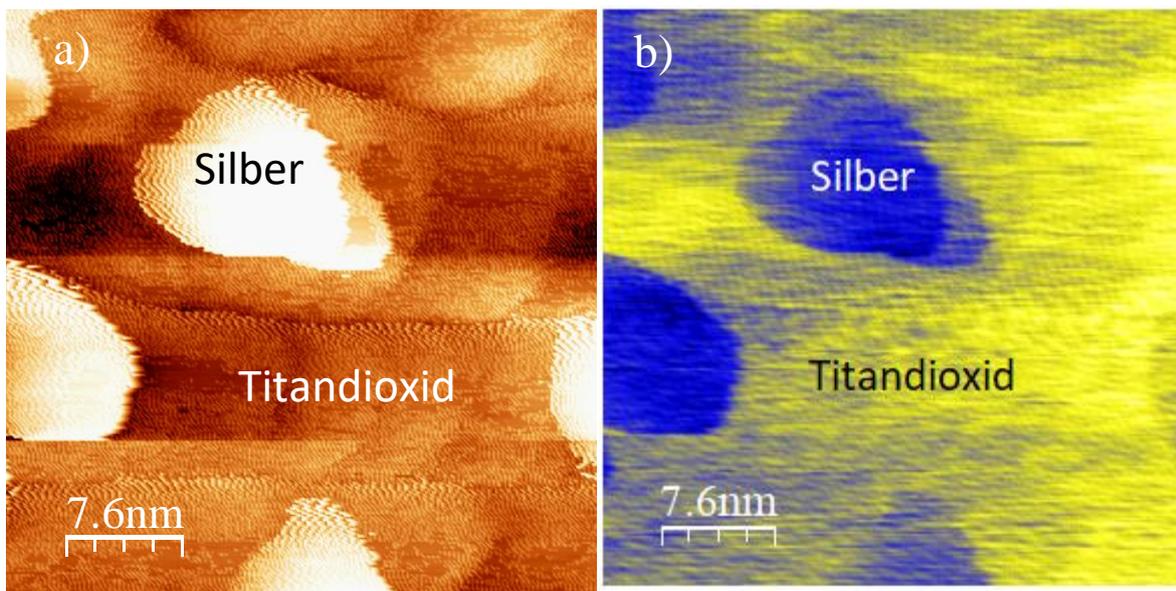


Abbildung 5.15: a) 35x35 nm² Bild des TiO₂(110) Kristalls mit Silber bedampft. a) Topographie des Kristalls. b) optische Karte derselben Stelle (I= 1,5 nA, U= 5 V).

Auf der 35x35 nm² Oberfläche können einzelne Silberpartikel ausgemacht werden, die eine Größe von ca. 10 nm besitzen. Auch auf der optischen Karte sind diese Partikel zu sehen. Was sich jedoch von den Bildern 5.13, sowie 5.14 unterscheidet ist, dass die Silberpartikel auf der Oberfläche eine niedrigere Intensität als der darum liegende Titandioxid-Oberfläche besitzen.

Trotz der invertierten Intensität ist eine eindeutige Korrelation zwischen Topographie und optischer Karte zu erkennen. Die Silber Volumenphase besitzt eine hohe Reflektion für Licht. Nicht umsonst kann es als Spiegel verwendet werden, da es nahezu alles an einfallenden Wellenlängen des sichtbaren Lichts reflektiert. Die Tatsache, dass unser Laser-Licht, welches sich im Bereich von 635 nm befindet, eher absorbiert als reflektiert wird, zeigt ein unterschiedliches Verhalten der Partikel im Vergleich zum Volumenphase. In der

Volumenphase herrschen zwei verschiedene Arten von optischen Anregungen vor. Beide sind plasmonischer Natur und werden als Volumen, sowie das Oberflächenplasmon bezeichnet. Diese Plasmonen können durch Elektronenstöße oder Röntgenstrahlung angeregt werden. Als Plasmonen werden die kollektiven energetischen Anregungen im freien Elektronengas des Festkörpers bezeichnet und sie verlaufen longitudinal durch den Festkörper, beziehungsweise an der Oberfläche. Wenn eine elektromagnetische Welle, wie zum Beispiel Licht, auf die Oberfläche trifft, dann wird eine Schwingung des Elektronengases ausgelöst. Das induzierte Feld ist nicht in Phase mit der eingestrahnten elektromagnetischen Welle. Die eingestrahlte Welle wird somit wegen dem nicht passenden Impuls reflektiert und die Energie der eingestrahnten Welle wird eine Vielzahl von Einzelelektronenanregungen dissipiert, was der Grund ist, weshalb die Volumenphase undurchsichtig ist. In Abbildung 5.15 b) sehen wir jedoch, dass nicht die gesamte Energie emittiert wird, sondern eine Reduktion in der Intensität beobachtet werden kann. Abbildung 5.16 zeigt die Dispersionsrelation eines Photons, sowie eines Oberflächenplasmons dargestellt.

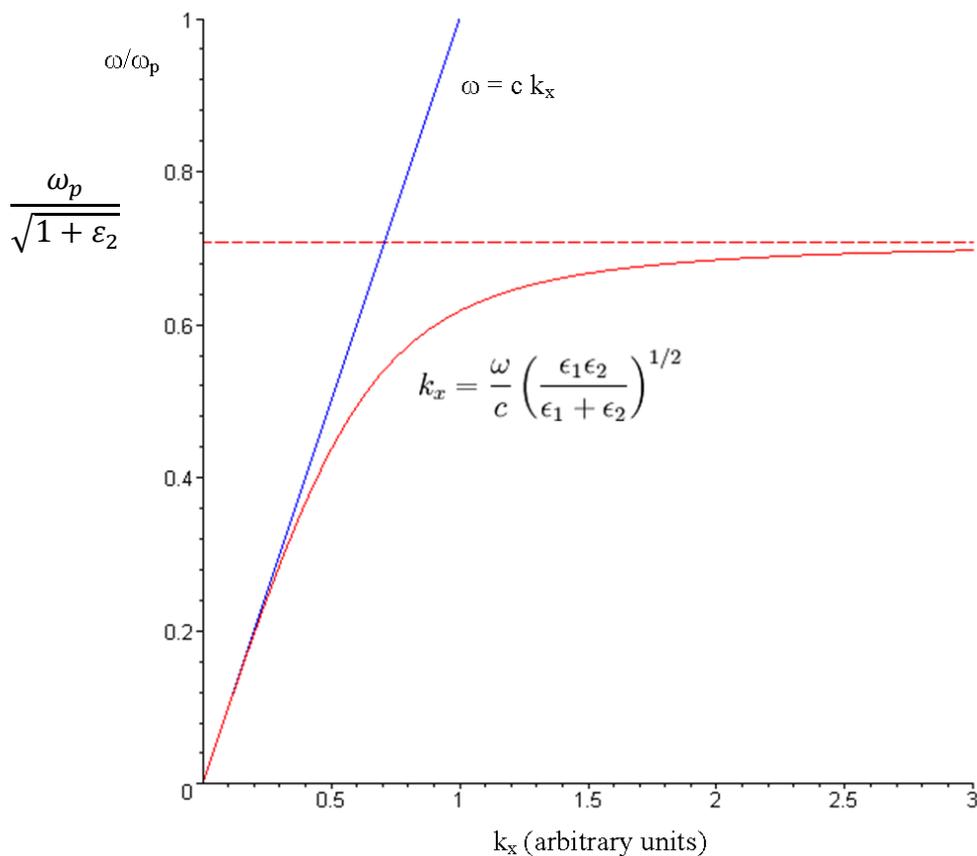


Abbildung 5.16: Dispersionsrelation zwischen einem Photon (Blau) und einem Oberflächenplasmons (Rot). Das Oberflächenplasmon tangiert den k_x -Vektor des Photons, schneidet ihn jedoch nicht. [64]

Das Oberflächenplasmon kann mit Wellenvektoren in zwei Richtungen beschrieben werden. Entlang der Oberfläche (k_x) und in Richtung der Grenzfläche und des Dielektrikums (k_z) [4] [63]

$$\vec{E} = \vec{E}_0^\pm e^{i(k_x x \pm i k_z z - \omega t)} \quad 4.1$$

mit x entlang der Oberfläche und z senkrecht zu ihr. Alle Werte $z < 0$ beschreiben die Volumenphase, während alle Werte $z \geq 0$ den Vakuum-Bereich beschreiben. Aus den Maxwell-Gleichungen erhalten wir für so eine Welle: [4] [65]

$$k_x^2 + k_z^2 = \varepsilon_2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad 4.2$$

Mit ε_2 als dielektrische Funktion des umgebenden Materials. Ist k_z imaginär für Werte außerhalb der Grenzfläche, kann sich die elektromagnetische Welle von der Oberfläche weg ausbreiten. Ist k_z real, so fällt das elektrische Feld außerhalb der Grenzfläche exponentiell ab und die Welle ist auf die Oberflächenregion begrenzt. Aus Gleichung 4.2 lässt sich die Dispersionsrelation eines Oberflächenplasmons für eine Volumenphase herleiten [4] [65]:

$$k_x(\omega) = \frac{\omega}{c} * \sqrt{\frac{\varepsilon_1 * \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad 4.3$$

mit c als Lichtgeschwindigkeit, und ε_1 als dielektrische Funktion des Metalls. Damit sich nun ein Oberflächenplasmon ausbilden kann muss $\varepsilon_1 < 0$ und $|\varepsilon_1| > \varepsilon_2$ gelten. In Abbildung 5.16 ist zu erkennen, dass k_x des Oberflächenplasmons (Abbildung 5.16 rote Linie) einen für große Werte $\omega = \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_2}$ anstrebt und für kleine Werte die Kurve des Photons (blaue Linie) tangiert, jedoch stets größer bleibt. Durch diese Tatsache, dass sich die beiden Kurven von Photon und Plasmon nicht schneiden, ist eine Wechselwirkung zwischen Photon und Oberflächenplasmonen mit Energie und Wellenvektorerhaltung nicht möglich.

In unserem Fall handelt es sich jedoch nicht um eine Volumenphase, welches durch seine Größe den Elektronen erlaubt sich frei zu bewegen, sondern um einen Nanopartikel, auf welchem das Plasmon durch die Oberfläche in seiner Ausbreitung eingeschränkt ist. Dieses

Phänomen wird als Mie-Plasmon [66] [67] [68] bezeichnet. Die Mie-Theorie behandelt den Fall einer einfallenden elektromagnetischen Welle, mit viel größerer Wellenlänge als das Partikel, auf welches es einstrahlt, sodass es hauptsächlich zu Dipolanregung kommt. Dabei werden die unterschiedlichen optischen Eigenschaften von den dielektrischen Funktionen des Materials, sowie des umgebenden Mediums bestimmt und die Theorie ist gültig für Teilchen, die sich in einem Vakuum befinden. Um das elektrische Potential darzustellen, wird die Laplace-Gleichung mit der Randbedingung gelöst, dass die dielektrische Konstante beider Medien an der Grenzfläche stufenweise übergeht. Wichtig für die Berechnung sind die frequenzabhängigen dielektrischen Funktionen des Partikels und der Umgebung. Da die Teilchen nur mit einer bestimmten Wellenlänge interagieren, kommt es nur zu Dipolanregung, womit sich die Formel vereinfachen lässt. In der Näherung stellt die Formel die folgende Form für Partikel mit Radius R dar:

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \quad 4.4$$

mit ϵ_0 als elektrische Feldkonstante. Metalle nehmen einen Spezialfall ein in dem die elektrische Feldkonstante $\epsilon_1 = -\infty$ ist. Damit wird der Bruch irrelevant und die Formel vereinfacht sich zu:

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 R^3 \quad 4.5$$

Damit wird die die Absorption eines kleinen Partikels in Abhängigkeit vom Radius innerhalb eines elektromagnetischen Felds gut erklärt. Um nun die Absorption und die Streuung der einfallenden Welle zu berechnen, kann das Lambert-Beersche Gesetz verwendet werden:

$$\Delta I_{abs}(z) = I_0(1 - e^{-\# \sigma_{abs} z}) \quad 4.6$$

$$\Delta I_{sca}(z) = I_0(1 - e^{-\# \sigma_{sca} z}) \quad 4.7$$

Mit $\Delta I(z)$ als Intensitätsverlust des einfallenden Strahls und σ_{abs} und σ_{sca} als Absorptions und Streuungsquerschnitt und $\#$ als Teilchendichte der Cluster. Diese beiden Formeln sind gültig für Partikel, die ausschließlich absorbieren oder reflektieren. Im Falle, dass sowohl

Absorption als auch Streuung vorliegt, kann die Extinktion des Lichtes beschrieben werden über:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad 4.8$$

Im Falle von kleinen Partikeln kann nun mit der richtigen Wellenlänge das Elektronensystem im Partikel zum Schwingen angeregt werden. Wenn die richtige Wellenlänge getroffen wird, dann werden die Elektronenwolke im elektrischen Feld ausgelenkt (Abbildung 5.17 a) und die einfallende Strahlung dissipiert. In Abbildung 5.17 b sind Silbernanopartikel mit einer Größe von 60 nm zu sehen, die mit einer Wellenlänge von 450 nm angeregt werden.

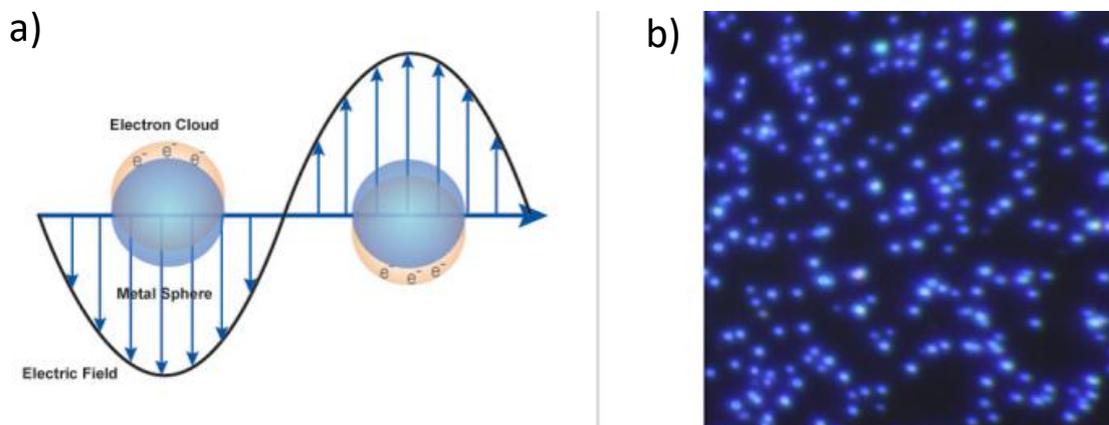


Abbildung 5.17: a) Starke Kopplung der freien Elektronen in einer anregenden elektromagnetischen Welle mit der richtigen Wellenlänge. b) Dunkelfeld Mikroskopie von Silbernanopartikeln mit einer Größe von 60 nm [69]

Je nach Größe haben die Partikel verschiedene Anregungswellenlängen. In Abbildung 5.18 sind verschiedene Silbernanopartikel dargestellt, die zwischen 10 und 100 nm groß sind mit dem jeweiligen Extinktionsspektrum.

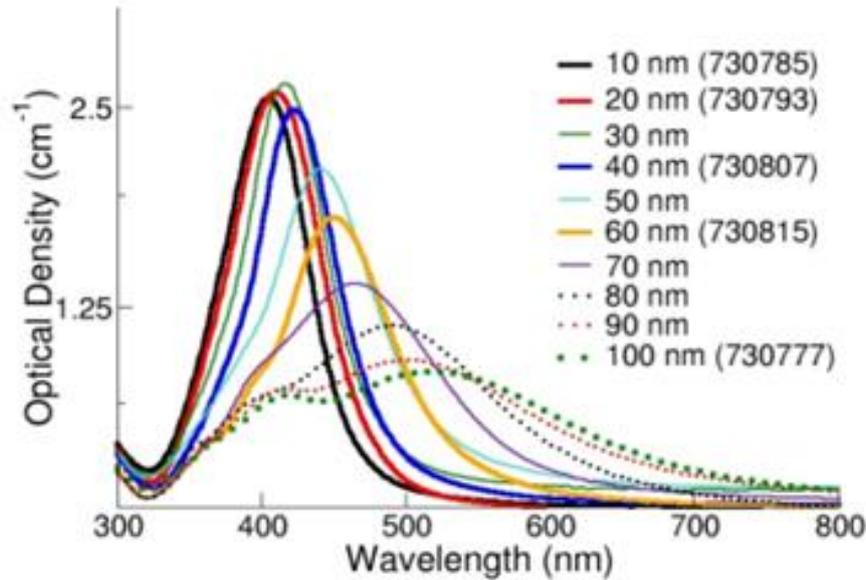


Abbildung 5.18: Extinktionsspektrum von verschiedenen Silbernanopartikeln zwischen 10 und 100 nm mit einer Massenkonzentration von 0,02 mg/mL. [69]

In vielen Metallen ist es nicht möglich dieses Mie-Plasmon anzuregen, da Interbandübergänge energetisch günstiger liegen. Silber nimmt einen Spezialfall ein, da der Interbandzustand bei 3,9 eV und damit weit über der Anregung eines Mie-Plasmons liegt. Somit kommt es zu einer höheren Extinktion des Lichtes und einer, wie beobachtet, reduzierten Intensität. Das Mie-Plasmon zerfällt dabei nicht-strahlend wegen einer starken Oberflächen-Dissipation. Strahlender Zerfall tritt bei Durchmessern der Partikel ab 50 nm statt. Die von mir gemessenen Silberpartikel auf Titandioxid sind alle kleiner.

Dies Verhalten der verschiedenen Intensitäten zwischen Ruthenium-Silber und Titandioxid-Silber zeigt vor allem, dass unser Hybridmikroskop funktioniert. Der oben genannte Crosstalk kann durch die invertierte Intensität der optischen Karten bei Ruthenium, als auch bei Titandioxid gänzlich ausgeschlossen werden.

Abbildung 5.19 zeigt mehrere Messungen von unterschiedlichen Präparationen. Abbildung 5.19 a-d zeigen eine $94 \times 94 \text{ nm}^2$ Fläche des Titandioxidkristalls mit dazugehörigen optischen Karten, während e-f eine $148 \times 148 \text{ nm}^2$ große Fläche zeigt. Alle Oberflächen sind mit Silber bedampft worden. Auch in Abbildung 5.19 e und f ist zu sehen, dass selbst im unteren Teil, wo die Spitze sich verändert hat, noch Partikel zu sehen sind. Die Silbernanopartikel auf der Oberfläche besitzen einen Durchmesser zwischen 10 und 20 nm.

Mit der bestätigten Funktionsweise des Mikroskops kann diese Technik nun für weitere Studien verwendet werden. Zum Beispiel ist das Verhalten von Oberflächenplasmonen für Partikel oberhalb von 10 nm ausreichend untersucht, jedoch sind bis dato Untersuchungen unterhalb dieser Größe schwer Messungen durchzuführen, was sich mit dem Hybridmikroskop ändert. Wie Abbildung 5.19 zeigt ist unser SNOM/STM-Hybridmikroskop in der Lage kleine Partikel scharf darzustellen und es wäre mit der richtigen Präparation des kein Problem Partikel zu untersuchen, die kleiner als 10 nm sind.

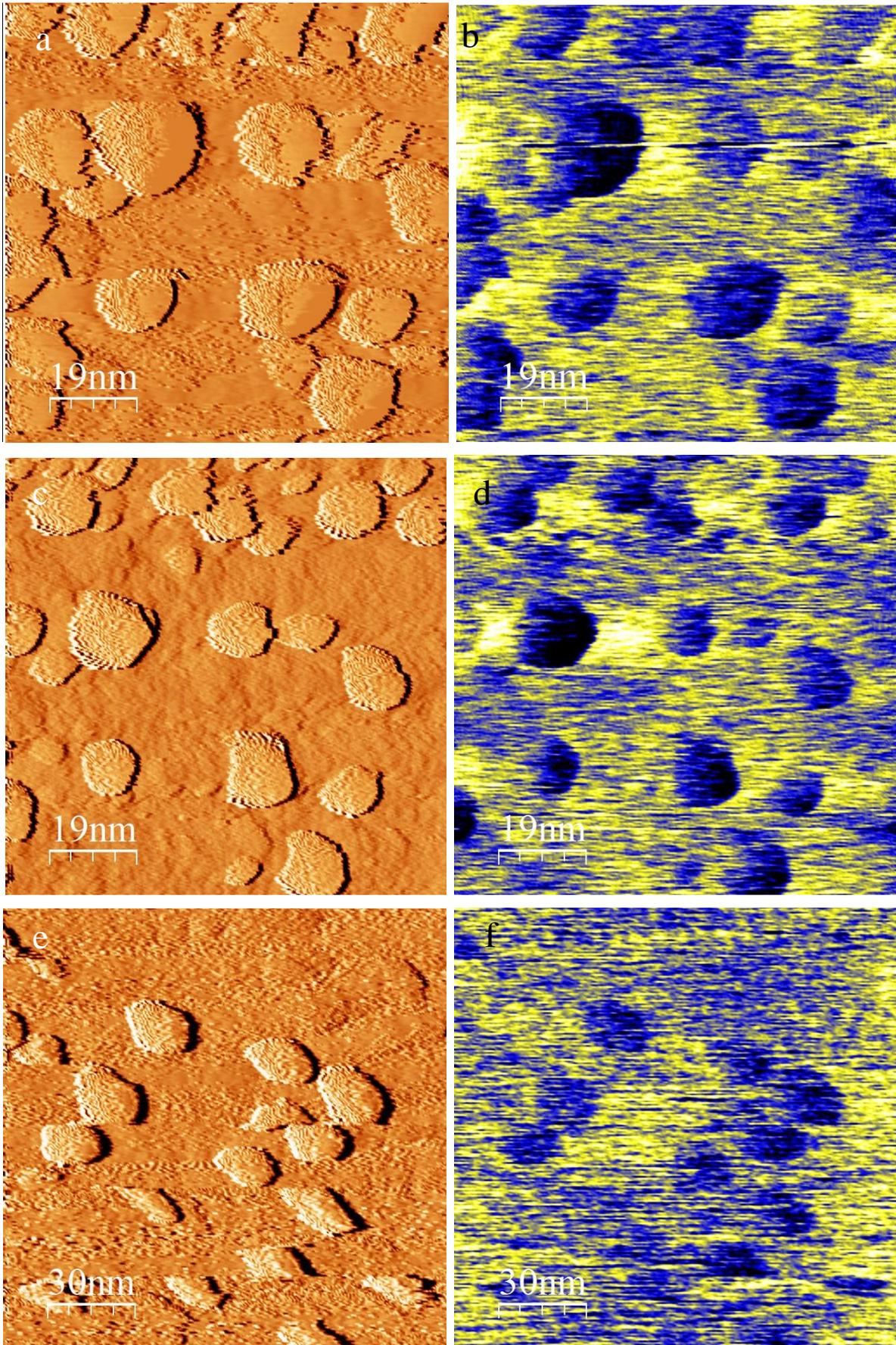


Abbildung 5.19: a) + c) 94 x 94 nm² und e) 148 x 148 nm² Topographie des TiO₂ Kristalls mit aufgedampften Silber. b),d),f) die dazugehörigen Optischen Karten (a und e: I = 2 a, U=9,5 V; c: I= 2,5 A U=0,5 V)

5.3.1 Vergleich der Höhenprofile zwischen Topographie und Photon Karte

Um die Größe des optischen Effekts zu messen, haben wir Höhenmessungen zwischen Topographie und optischen Kartens aufgenommen. In Abbildung 5.20 ist eine parallele Messung zwischen dem topographischen (a) und optischen (b) Bild von einem Silberpartikel auf Ruthenium dargestellt. Diagramm c und d stellen den Höhenunterschied dar, welcher über die Linie gemessen wurde. Mit Kreuzen werden die Kanten des Partikels dargestellt.

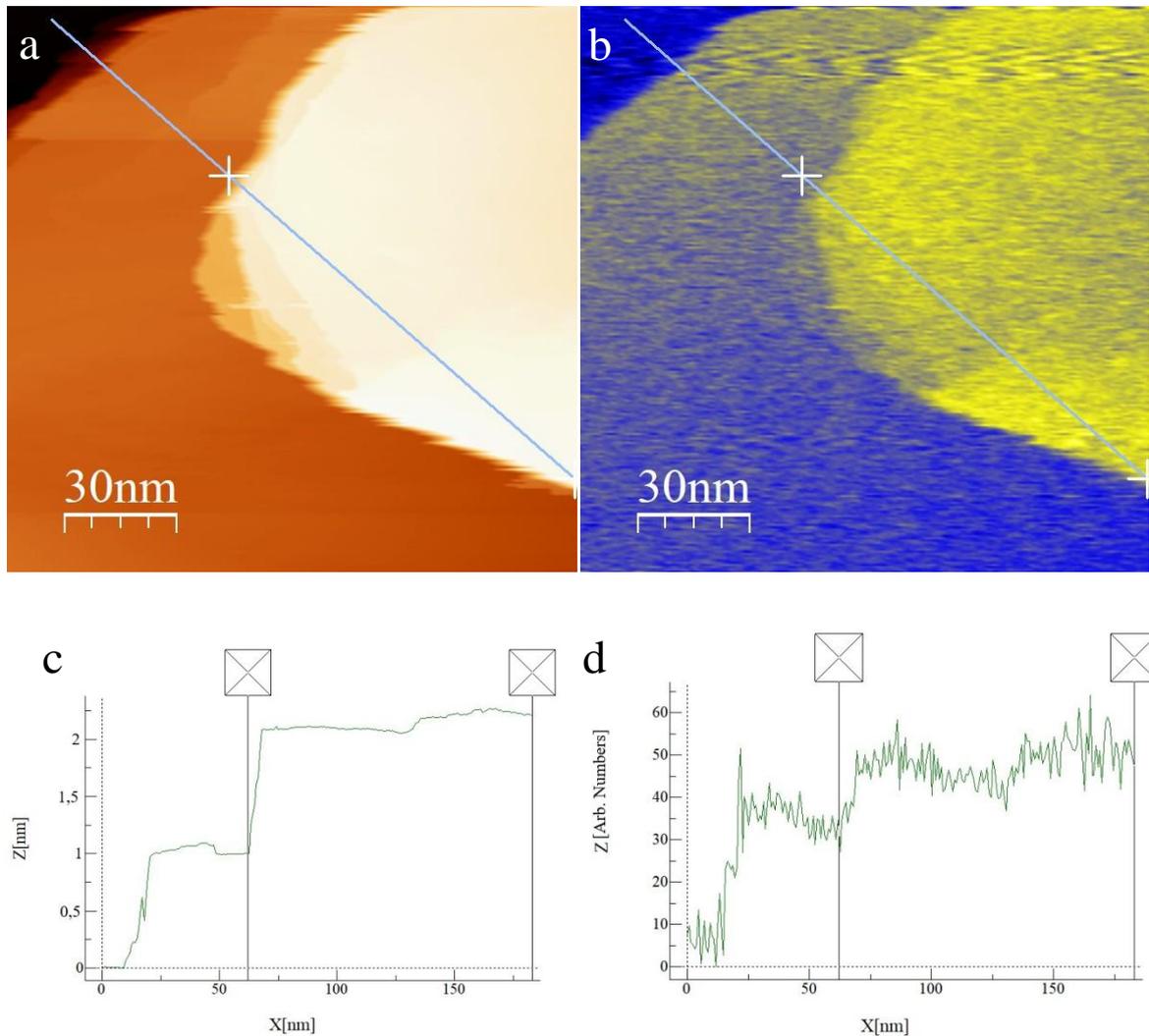


Abbildung 5.20: a) 148x148 nm² Bild von Ag auf Ru. b) optische Karte des Kristalls. c) Linienprofil der Topographie d) Linienprofil der Optik

Es ist deutlich zu sehen, dass die Insel, welche mehrere Stufenkanten zu haben scheint, eine Höhe von ca. 2 nm hat. Der Höheunterschied kann auch deutlich in der optischen Karte

gefunden werden, wo das Signal ca. 20 au beträgt. Auch die Stufenkante am oberen, linken Rand gibt die optische Karte wieder. Die beobachtete Silberinsel ist einige 100 nm² groß und erscheint heller, als der Rutheniumkristall. Im Kontrast dazu ist in Abbildung 5.21 gegenteiliges zu sehen.

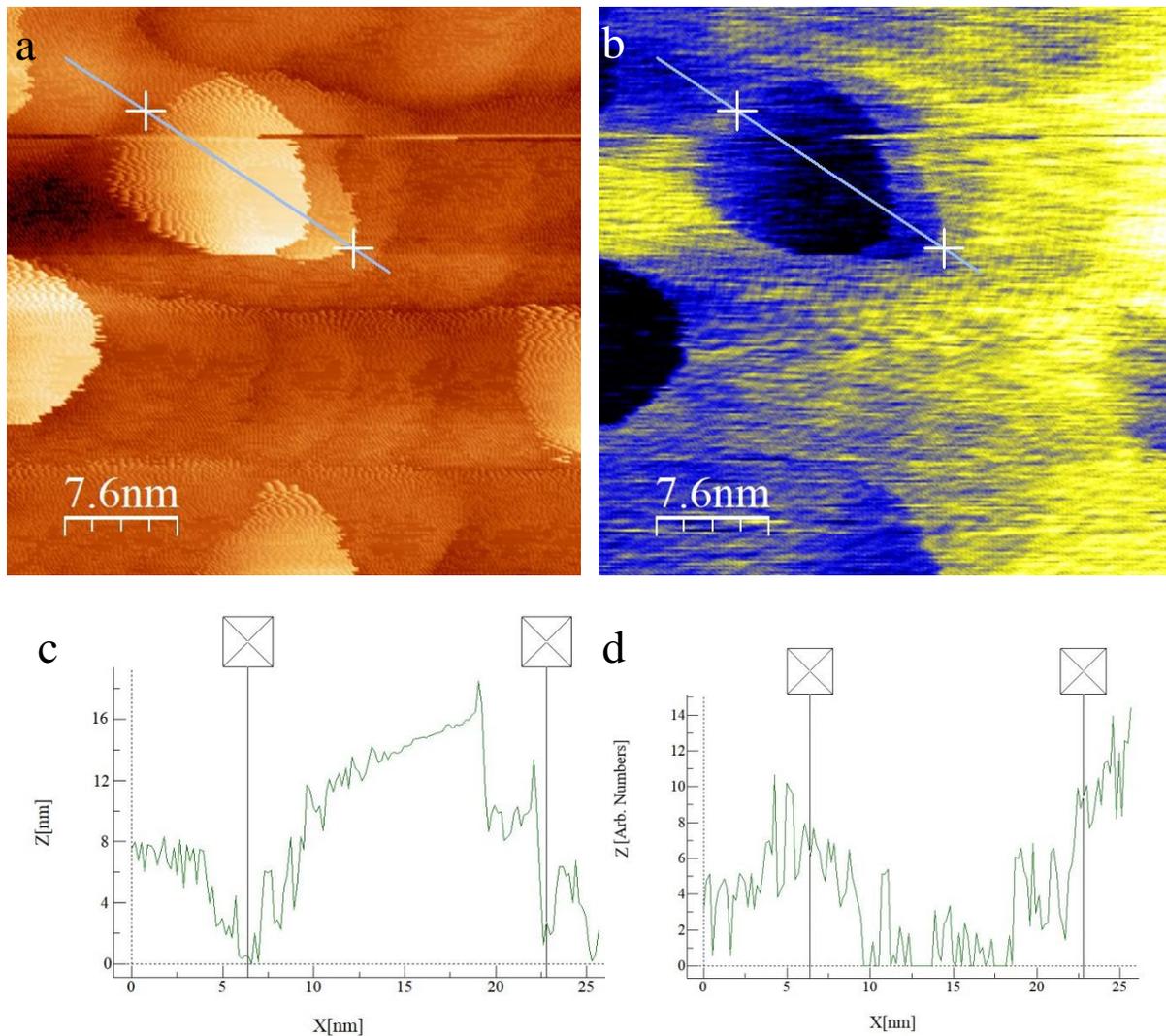


Abbildung 5.21: a) 148x148 nm² Bild von Ag auf TiO₂. b) optische Karte des Kristalls. c) Linienprofil der Topographie d) Linienprofil der Optik

Im Linienprofil der Optik können Partikel beobachtet werden, welche hier eine Verringerung des Signals des Photomultipliers von ca. 4 au verursacht. Das Partikel ist knapp 20 nm² groß. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben befinden wir uns bei einer solchen Partikelgröße im Bereich, wo wir Mie-Plasmonen anregen, welche nicht-strahlend zerfallen.

5.3.2 Effekt von Doppelspitzen auf die Photon Karte

Anhand von Bild 5.15 und auch 5.21a kann der Einfluss einer Doppelspitze sowohl auf die Topographie, als auch auf die optische Karte beobachtet werden. Für die Topographie ist der Effekt weitgehend bekannt. Ein dominanter, längerer Auswuchs der Spitze, welche die niedrigste Distanz zwischen Spitze und Probe darstellt, nimmt das Bild auf (Abbildung 5.22 a). In der Nähe einer Erhöhung kommt jedoch eine weitere, kürzere Spitze näher an die Oberfläche und wird zum priorisierten Tunnelkanal (Abbildung 5.22 b). Wenn nun die erste, längere Spitze die gleiche Erhöhung erreicht, wird diese wieder priorisiert und ein Teil eines Partikels oder gar eine Stufenkante wird doppelt aufgenommen (Abbildung 5.22 c). In Abbildung 5.22 sehen wir ein Silberpartikel aus Abbildung 5.15, auf welchem der Einfluss einer Doppelspitze zu sehen ist. Im unteren rechten Bereich wird das Partikel zweimal abgebildet. Diesen Effekt kann auch in der optischen Karte beobachtet werden. Das Hybrid-Mikroskop benutzt die Doppelspitze sowohl für die Messung der Elektronendichte, als auch für den optischen Kanal. Dies kann sehr einfach mit der Feldverstärkung an Stelle des Tunnelkontakts beschrieben werden. Wenn die Spitze von der primären zur Sekundärspitze wechselt, ist die Feldverstärkung nun an der Sekundärspitze lokalisiert und nichtmehr an der Primärspitze. Somit ist der Einfluss der Feldverstärkung auf das Licht, welche die gesamte vordere Spitze beleuchten sollte, an der Sekundärspitze lokalisiert. Wenn nun die Primärspitze wieder der favorisierte Tunnelkanal wird, wird das Licht durch die Feldverstärkung an dieser Stelle wieder dominant.

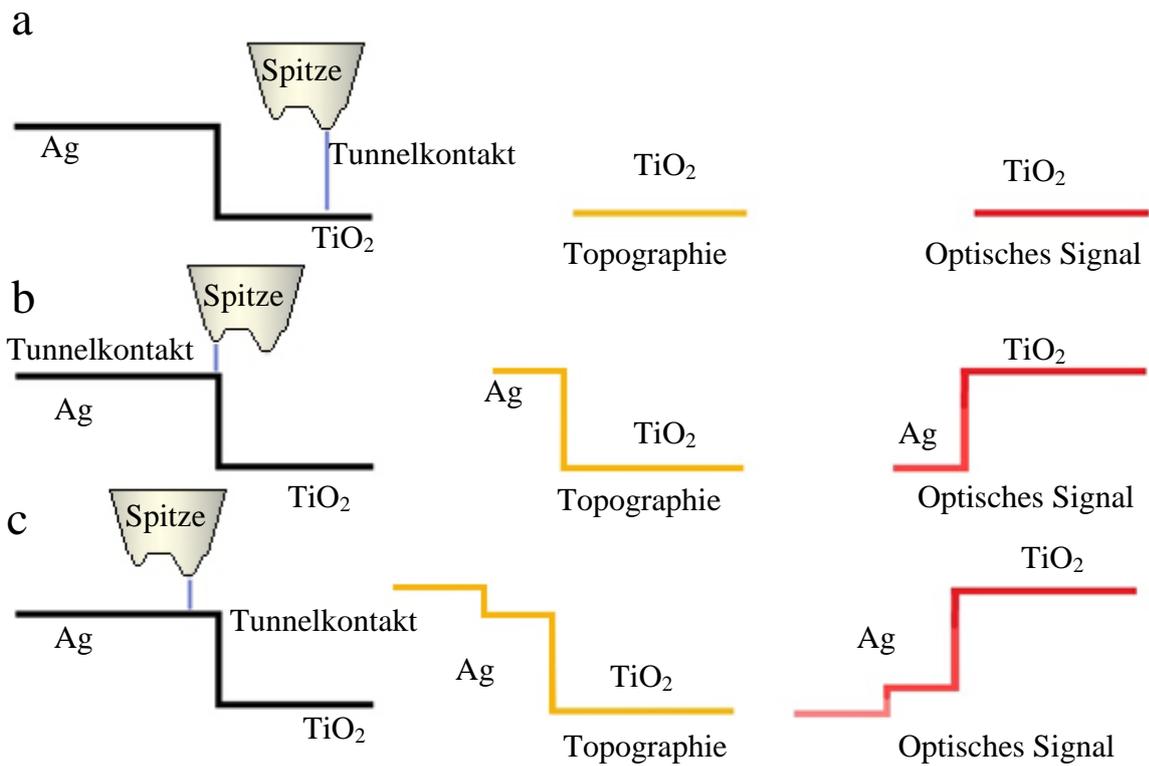


Abbildung 5.22: Beispieldiagramm einer Doppelspitze auf Titandioxid mit Silberpartikeln a) Lange Spitze scanned das Tal. b) kleinere Spitze scanned das Plateau. c) lange Spitze scanned das Plateau

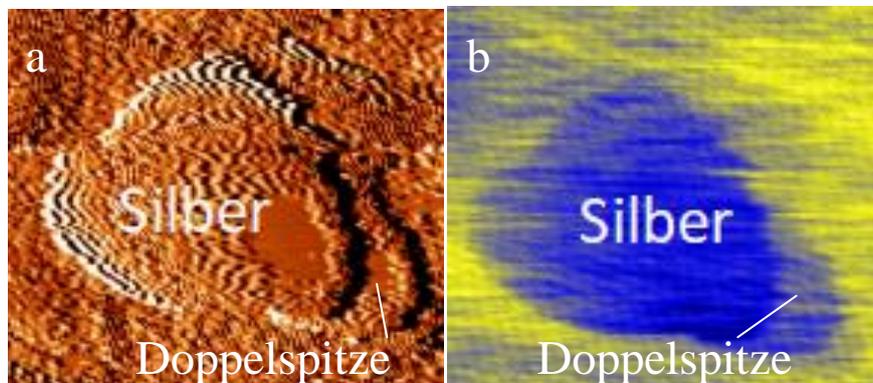


Abbildung 5.23 a) Topographisches Bild eines Silberpartikels auf Ruthenium mit einem Doppelspitzeneffekt b) Optische Bild des gleichen Partikels

Dieser Effekt ist im Höhenprofil von sowohl Topographie, als auch der optischen Karte zu sehen, wie in Abbildung 5.20 dargestellt. Das von der kürzeren Spitze gescannte Plateau hat in der Topographie verminderte Intensität, während die Intensität bei der optischen Karte etwas erhöht ist.

5.3.3 Frequenzabhängigkeit der Photon Karte

Mit Hilfe von SNOM-Messungen kann die optische Aktivität eines Materials weiter untersucht werden. Das Plasmon in einem Silberpartikel hat dabei eine bestimmte Resonanzfrequenz, die mit der Größe und Form des Partikels zusammenhängt. Wenn nun Silber mit der Resonanzfrequenz bestrahlt wird, dann sollte, da das Plasmon angeregt wird, mehr Licht absorbiert werden. Bei Übereinstimmung von Resonanzfrequenz Laserfrequenz erscheint das Partikel dunkler, als bei anderen Frequenzen. Dieses Phänomen kann in der Praxis ganz leicht getestet werden, indem optische Quellen mit verschiedenen Anregungsfrequenzen verwendet werden. In meinen Versuchen habe ich drei verschiedene Laserdioden zum Einsatz gebracht, wovon die meisten Bilder mit einer roten Laserdiode, die von Anbeginn des Projekts vorhanden war, vollführt wurden. Weitere Experimente wurden mit einer blauen Laserdiode (405 nm) vollführt. Aus dem Extinktionsspektrum in Kapitel 4 (Abbildung 5.24) ist abzulesen, dass meine Partikel von ca 20 nm die höchste Extinktion bei ca. 400 nm aufweisen, welches einer ‚out-of-plane‘ Plasmonenmode entspricht. Diese sollten ideal mit einem blauen Laser angeregt werden, so dass die Partikel weniger Intensität abstrahlen. Der rote Laser regt hingegen nur ‚in-plane‘ Plasmonenmoden an, die jedoch nicht der Feldverstärkung unterliegen und weniger gut optisch anregbar sind. Messungen mit blauem Laserlicht sollten daher einen kleineren Anteil an parasitärem Licht enthalten und einfacher aufgenommen werden können aufgrund der Resonanzfrequenz der Plasmonen. In Abbildung x.x ist ein Beispielbild einer Aufnahme mit dem blauen Laser

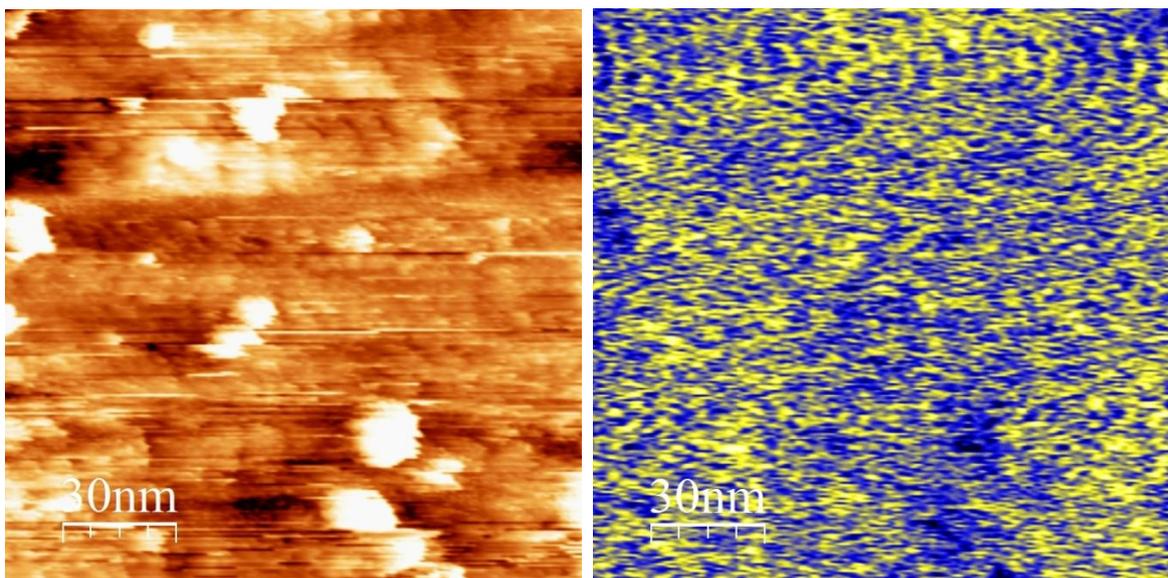


Abbildung 5.24: 148x148 nm² Bild von TiO₂ mit aufgedampften Silberpartikeln. a) Topographie b) optische Karte (I= 2,5 nA, U= 8,5 V)

Auf dem Bild ist zu sehen, dass die Spitze Probleme beim Scannen der Oberfläche hatte. Die großen Partikel mit einem ca. 20 nm Durchmesser sind auf der optischen Karte trotzdem als dunkle Stellen zu erkennen. Durch den Aufbau, der den Laser auf dem Tisch an dem Mikroskop über den Piezofüßen hatte, hat ein Wechseln des Lasers verhindert, weshalb keine Bilder mit dem roten Laser an dieser Stelle entstanden sind. Was jedoch zu sehen ist, dass die Partikel, im Vergleich zu den anderen Bilder (Abbildung 5.19) nicht von der Intensität variieren, was bedeutet, dass dieses Bild viel parasitäres Licht beinhaltet.

Um Experimente mit durchstimmbarer Wellenlänge realisieren zu können, wurden weitere Versuche mit Hilfe eines Weißlichtlasers von Fianium unternommen. Bei Scans mit diesem Laser konnte mittels eines Spektrographen die Wellenlänge eingestellt und ein Intensitätsspektrum für jede gemessene Wellenlänge aufgenommen werden (siehe Skizze in Abbildung 5.25). Mit Durchstimmen der Frequenz könnte dann anhand der Resonanzfrequenz der Partikel sogar die tatsächliche Größe der Partikel bestimmt werden.

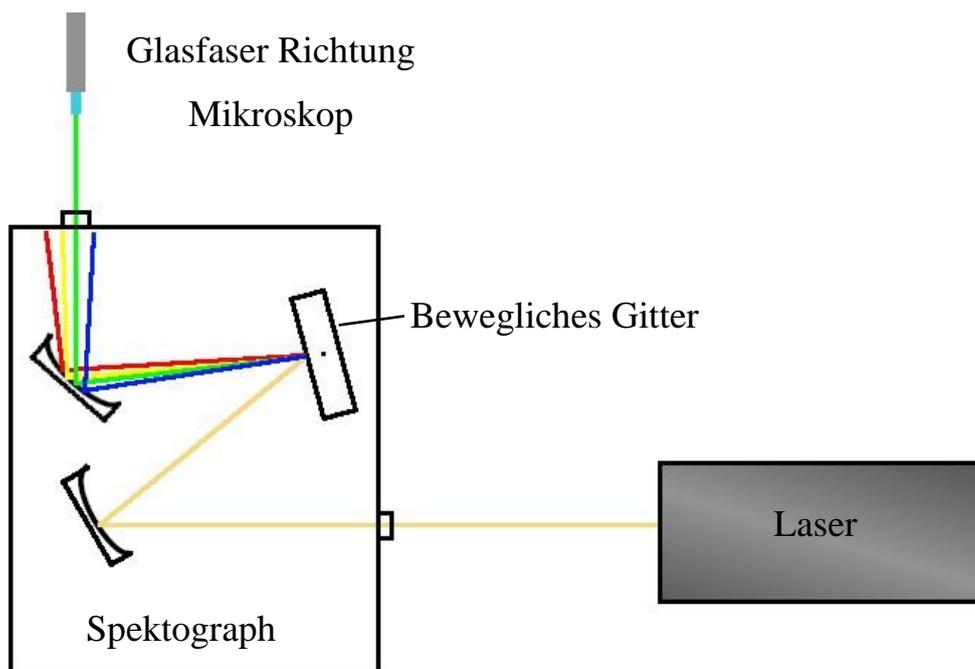


Abbildung 5.25: Schematischer Aufbau für Experimente mit durchstimmbarer Wellenlänge. Laser wird auf ein bewegliches Gitter geleitet, über welches die Wellenlänge am Ausgangsspalt durchgestimmt werden kann.

Um eine frequenzabhängige Messung durchzuführen, habe ich einen Versuchsaufbau mit einem Breitbandlaser realisiert. Dafür habe ich einen Laser von Fianium verwendet der einen Bereich von 390 nm bis 2600 nm Wellenlänge abdeckt. Dieser Laser wurde mit einem Chopper moduliert, um das Signal mit einem Lock-in Verstärker zu detektieren. Der

Laserstrahl wurde dann durch einen Gitterspektrographen geführt und in die Glasfaser eingekoppelt. In Abbildung 4.38 ist eine schematische Darstellung dieses Aufbaus gezeigt. Mit Hilfe des Gitterspektrographen war es nun möglich, die Wellenlänge des Lasers zu variieren, womit ich in der Lage war, die Probe mit unterschiedlichen Wellenlängen anzuregen.

Durch einen Umbau des Aufbaus für den Fianiumlaser, welche kurz vor Ende des Projektes vorgenommen wurden, konnten allerdings keine aussagekräftigen Aufnahmen gemacht werden, weshalb diese Messungen bei zukünftigen Experimenten mit dem Gerät vorgenommen werden müssten.

5.4 Defizite in der Verwendbarkeit der Faserspitzen für STM/SNOM Mikroskopie

Im vorherigen Kapitel wurden viele Bilder gezeigt, welche einen guten Kontrast in der Photonmap zeigen und direkt mit der Topographie korreliert werden konnten. Jedoch konnte nicht mit jeder Spitze eine optimale optische Karte erreicht werden.

Im Laufe der Doktorarbeit habe ich die Spitzen soweit entwickeln können, dass jede Spitze, welche ins Mikroskop eingebaut wurde auch scannen konnte. Verschiedene Umstände haben jedoch verhindert, dass jede Spitze auch eine optimale optische Karte gezeigt hat. Dies kann verschiedene Gründe haben. In Abbildung 5.26 ist ein Scan dargestellt, bei welchem die Spitze zuvor in Kontakt mit der Probe geraten ist. In der Topographie ist die Titandioxid-Oberfläche ohne Eigenschaften und an den Kanten der Partikel wird der Piezo vollständig zurückgefahren als Über-Reaktion auf die veränderte Höhe der Oberfläche.

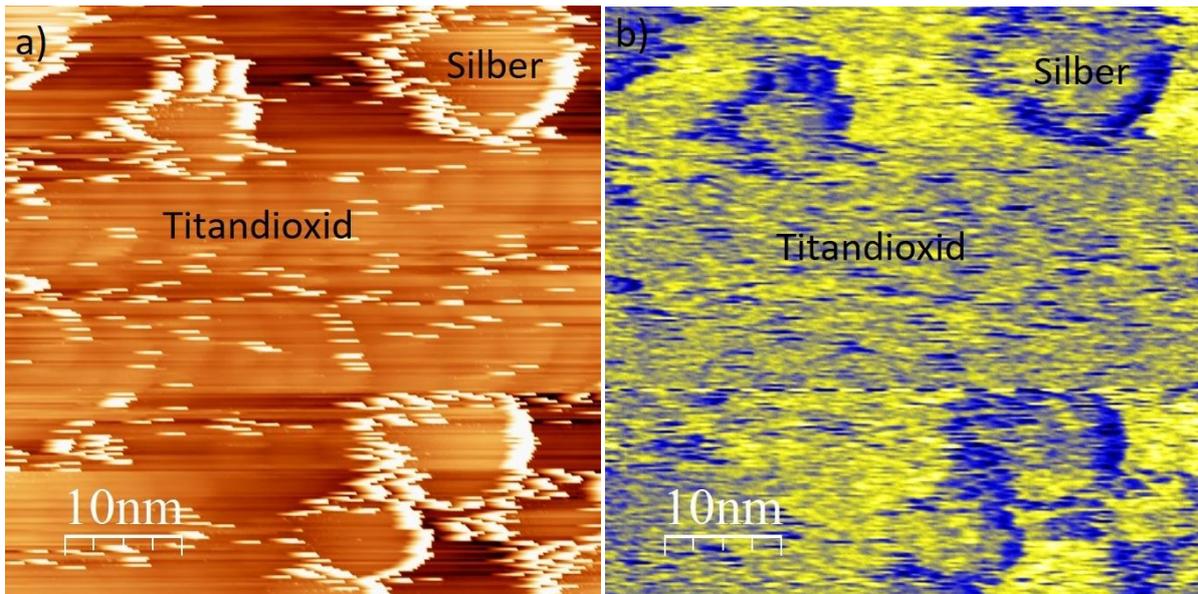


Abbildung 5.26: 50x50 nm² Bild des TiO₂-Kristalls mit Silber beladen. Aufgenommen mit einer defekten Spitze
 a) Topographie und b) optische Karte der Oberfläche (I= 0,15 nA, U=10 V).

Durch den Kontakt wurde der Apex der Spitze beschädigt und die Spitze konnte nicht mehr stabil scannen. Es kann jedoch passieren, dass die Silberschicht abplatzt und eine Zunge über den Rand der Glasfaser übersteht, welche sich lose bewegen kann. Kommt die Spitze näher an die Oberfläche, kann das Silber in Kontakt springen und die Spitze wird schlagartig zurückgezogen. Mit einer solch beschädigten Spitze ist es zwar noch möglich grobe Veränderungen der Oberfläche aufzunehmen, jedoch ist die Bildgebung sowohl in Topographie, als auch in der optischen Karte stark eingeschränkt. Ein weiteres Beispiel für dieses Phänomen zeigt Abbildung 5.26 mit einer Spitze, welche zuvor ebenfalls in Kontakt geraten ist. Hier sind erneut keine Details der Oberfläche zu erkennen, bis auf die Partikel, welche sich stark vom TiO₂ abheben.

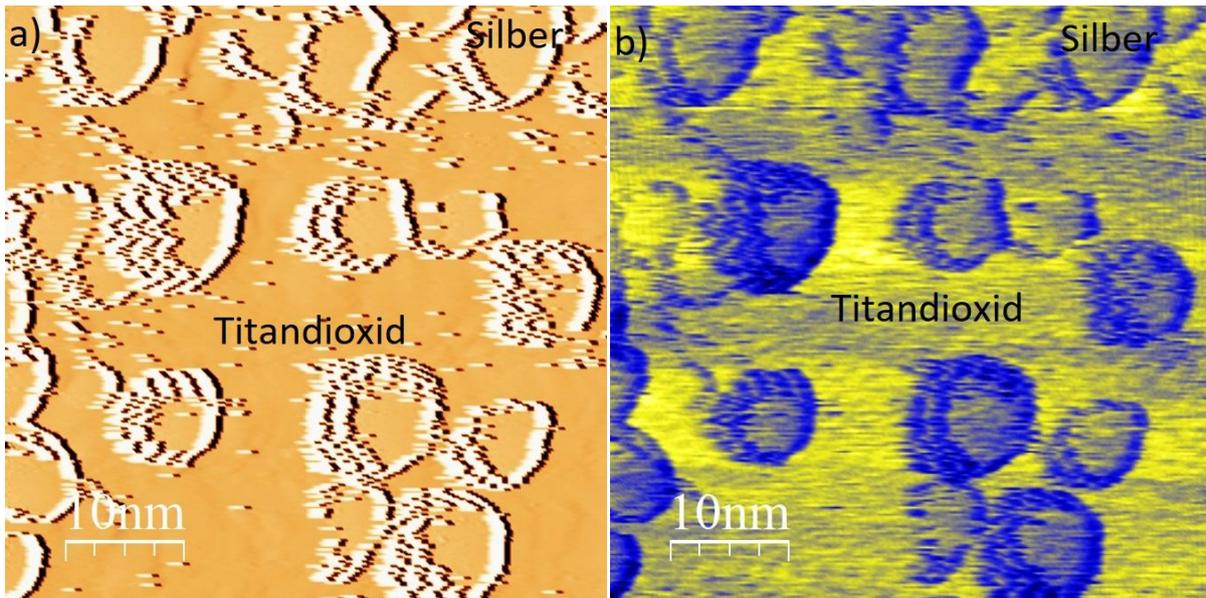


Abbildung 5.27: 50x50 nm² Bild von mit Silber bedampftem Titandioxid-Kristall mit einer defekten Spitze. a) die Topographie der TiO₂-Oberfläche mit Silberpartikeln. b) optische Karte des Kristalls (I=0,25 nA, U= 8,5 V).

In Abbildung 5.27 ist trotzdem zu erkennen, dass die Partikel in der optischen Karte dunkler dargestellt sind als die TiO₂-Oberfläche, obwohl die Topographie für beide Oberflächen eine ähnliche Höhe misst. Dass die gleichen Höhen in der Topographie gemessen werden kann der defekten Spitze zugeschrieben werden, welche durch einen instabilen Scankanal nur ungefähr der Oberfläche folgt, jedoch nimmt der Photomultiplier die Veränderung der Partikel durch die Mie-Plasmonen wahr.

Wir haben viel Zeit und Arbeit darin investiert gute Bilder aufzunehmen und wenn alles funktioniert hat, konnte das Mikroskop sehr gute Bilder liefern. Das System stabil scannen zu lassen und stets gute Bilder produzieren war, was man in diesem Kapitel gut sehen konnte, nicht sehr leicht.

6. Ausblick

In meiner Doktorarbeit habe ich erfolgreich ein Rastertunnelmikroskop mit einer Spitze auf Glasfaserbasis konstruiert und in Betrieb genommen. Der Beweis, dass dieses Mikroskop die gewünschte Nanometerskala erreicht und reproduzierbar Bilder aufnehmen kann, konnte erbracht werden. Aus der Doktorarbeit ist ein Paper mit den ersten Ergebnissen des Mikroskops [70] entstanden, sowie ein DFG-Antrag, der die weitere Entwicklung des Mikroskops über den Prototypen hinaus ermöglicht. So kann eine Kammer spezifisch für das Mikroskop entwickelt werden, sowie ein neuer Mikroskop-Kopf, welcher die bekannten Probleme kompensieren kann. Zudem wurde der Anfatec-Controller auf Grund des Rauschens auf dem Scan-Kanal durch einen neuen Controller von RHK ersetzt, welcher dafür sorgen soll, dass eine höhere Auflösung erreicht werden kann.

Das Mikroskop, wie ich es aufgebaut habe, befindet sich noch im Betrieb und es haben sich Experimente herauskristallisiert, die im Weiteren ausgeführt werden. Experimente über das Verhalten während der Annäherung werden durchgeführt, sowie Scans mit zurückgezogenen Scanpiezos. Weiterhin können nun, da die Spitzen reproduzierbare Ergebnisse liefern, wellenlängenabhängige Untersuchungen gemacht werden. Sowohl während der Annäherung, wo eine Blauverschiebung des Spektrums beobachtet werden konnte, als auch während der Messung, wo eine wellenlängenspezifische Untersuchung über der Titandioxid- als auch Silberoberfläche interessant wäre.

In weiteren Experimenten können, wie schon in der Einleitung erwähnt, Halbleiter, wie GaAs untersucht werden, die durch gezielt eingebrachte Verunreinigungen Optische Eigenschaften erhalten, welche mit den aufgebauten Mikroskop auf einer Nanometerskala untersucht werden können. Ein weiteres Experiment wäre die Untersuchung von Photoreaktion an einzelnen Molekülen, die mit Hilfe eines kontrollierten Lichtpulses aus der Spitze angeregt werden können.

- [1] L. Novotny und B. Hecht, *Principle of Nano-Optics*, Cambridge: Cambridge University Press, 2012.
- [2] J. H. Kim und K. B. Song, „Recent Progress of nano-technology with NSOM,“ *Micron*, Nr. 38, p. 409, 2007.
- [3] J. M. Attkin, S. Berweger und M. Raschke, „Nano-optical Imaging and spectroscopy of order, phases and domains in complex solids,“ *Adv. Phys.*, Nr. 61, pp. 745-842, 2012.
- [4] U. Kreibig und M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995.
- [5] N. J. Halas, S. Lal, W. Chang, S. Link und P. Nordlander, „Plasmons in strongly coupled metallic Nanostructures,“ *Chem. Rev.*, Nr. 111, pp. 3913-3961, 2011.
- [6] J. Olson, S. Dominguez-Medina, A. Hoggard, L.-Y. Wang, W.-S. Chang und S. Link, „Optical characterization of single plasmonic nanoparticles,“ *Chem. Soc. Rev.*, Nr. 44, pp. 40-57, 2015.
- [7] B. Henderson und G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford: Clarendon Press, 1989.
- [8] S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, New York: Academic Press, 1978.
- [9] A. Janotti und C. van de Walle, „Fundamentals of zinc Oxide as a semiconductor,“ *Prog. Phys.*, Nr. 72, p. 126501, 2009.
- [10] N. Nilus, „Exploring routes to tailor the physical and chemical properties of oxides via doping: An STM study,“ *J. Phys.: Condens. Matter*, Nr. 27, p. 303001, 2015.
- [11] A. Ishizumi, K. Matsuda, T. Saiki, C. W. White und Y. Kanemitsu, „Photoluminescence properties of single Mn-doped CdS nanocrystals studied by scanning near-field optical microscopy,“ *Appl. Phys. Lett.*, Nr. 87, p. 133104, 2005.
- [12] R. C. Somers, M. Bawendi, G. Moungi und D. G. Nocera, „CdSe nanocrystal based chem-/bio-sensors,“ *Chem. Soc. Rev.*, Nr. 36, pp. 579-591, 2007.

- [13] E. Hilner, U. Hakanson, P. Lratzer, E. Lundgren, L. Samuelson und A. Mikkelsen, „Direct atomic scale imaging of III-V nanowire surfaces,“ *Nano Lett.*, Bd. 8, pp. 3978-3982, 2008.
- [14] S. Sahl, S. W. Hell und S. Jakobs, „Fluorescence nanoscopy in cell biology,“ *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, Bd. 18, pp. 685-701, 2017.
- [15] R. Berndt und J. K. Gimzewski, „Inelastic Tunneling Excitation of Tip-Induced Plasmon Modes on Noble-Metal Surfaces,“ *Physical Review Letters*, Nr. 67 No 27, pp. 3796-3799, 1991.
- [16] F. Rossel, M. Pivetta und W.-D. Schneider, „Luminescence experiments on supported molecules with the scanning tunneling microscope,“ *Surf. Sci. Rep.*, Nr. 65, pp. 129-144, 2010.
- [17] B. G. Yacobi und D. B. Holt, „Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors,“ *Journal of Appl. Phys.*, Nr. 59, p. R1, 1986.
- [18] E. Abbe, „Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung,“ *Archiv für mikroskopische Anatomie* 9, pp. 413-468, 1873.
- [19] E. Ruska, „The development of the electron-microscope and of electron-microscopy,“ *Reviews of modern Physics* 59, pp. 627-238, 1987.
- [20] R. Young, J. Ward und F. Scire, „The Topografiner – Instrument for measuring surface microtopography,“ *Reviews of modern Physics*, pp. 627-238, 1987.
- [21] G. Binning, H. Rohrer, G. C. und E. Weibel, „Tunneling through a controllable vacuum gap,“ *Applied Physics Letters*, pp. 178-180, 1982.
- [22] H. Benia, *Spatially resolved optical measurements on supported metal particles and oxide surfaces with the STM*, Humboldt-Universität zu Berlin, 2008.
- [23] E. Meyer, H. J. Hug und R. Bennewitz, „Scanning Probe Microscope: The lap on a Tip,“ Springer Science & Business Media, 2013, p. 16.
- [24] J. Tersoff und D. R. Hamann, „Theory and application of the scanning tunneling microscope,“ *Phys. Rev. Lett.* 50, p. 1998, 1983.
- [25] J. Tersoff und D. Hamann, „Theory of Scanning tunneling microscope,“ *Phys. Rev. B* 31,

pp. 805-813, 1985.

- [26] C. J. Chen, „Origin of Atomic Resolution on Metal Surfaces in Scanning Tunneling Microscopy,“ *Phys. Rev. Lett.* 65, p. 448, 1989.
- [27] R. Wiesendanger, „Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Analytical methods,“ Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1998, p. 97.
- [28] P. Johansson und R. Monreal, „Theory of Photon emission from a scanning tunnelling Microscope,“ *Zeitschrift für Physik B- Condensed Matter* 84, pp. 169-275, 1991.
- [29] J. Lambe und S. L. McCarthy, „Light Emission from Inelastic Electron Tunneling,“ *Phys. Rev. Lett.* 37, p. 923, 1976.
- [30] J. K. Gimzewski, J. Sass, R. Schlitter und J. Schott, „Enhanced Photon Emission in Scanning Tunnelling Microscopy,“ *Europhysics Letters*, 8 (5), pp. 435-440, 1989.
- [31] L. E. P. Arcusin, *PhD: Exploring the Luminescence Characteristics of Zinc Oxide Thin Films: The Role of Defects, Impurities and Metal Ad-Particles, A Scanning Tunneling Microscopy study*, Freie Universität Berlin, 2015.
- [32] J. Rouwkema, „Wikimedia common,“ [Online].
- [33] M. Minsky, „Memoir on inventing the Confocal Scanning Microscope,“ *SCANNING*, Nr. 10, pp. 128-138, 1988.
- [34] P. Davidovits und M. D. Egger, „Scanning Laser Microscope,“ *Nature*, Nr. 223, p. 831, 1969.
- [35] S. W. Hell, „Towards Fluorescence nanoscopy,“ *Nature Biotechnol.*, Nr. 21, pp. 1347-1355, 2003.
- [36] E. A. Syngé, „A suggested Method for extending Microscopic Resolution into the Ultra-Microscopic Region,“ *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 6:35, pp. 456-462, 1928.
- [37] E. A. Ash und G. Nicholls, „Super-resolution Aperture Scanning Microscope,“ *Nature Vol.* 237, pp. 510-512, 1972.

- [38] D. W. Pohl, W. Denk und M. Lanz, „Optical Sthethoscopy: Image Recording with Resolution $\lambda/20$,“ *Applied Physics Letters* 44, pp. 651-653, 1984.
- [39] T. Plake, *Rastersondenmikroskopische Untersuchungen von Halbleiter-Heterostrukturen und Ferromagnet-Halbleiter-Hybridsystemen*, Humboldt-Universität zu Berlin, 2002.
- [40] E. Betzig und R. Chichester, „Single Molecules Observes by Near-Field Scanning Optical Microscopy,“ *Schience*, Nr. 262, pp. 1422-1425, 1993.
- [41] B. E. A. Saleh und M. C. Teich, „Fundamentals of Photonics,“ John Wiley & Sons Inc., 1991, p. 274.
- [42] J. Barthes, G. Colas des Francs, A. Bouhelier und Dereux.A., „A coupled lossy local-mode theory description of a plasmonic tip,“ *New J. Phys.* 14, 2012.
- [43] G. Binning und H. Rohrer, „Scanning Tunneling Microscopy from Birth to adolescence,“ *Rev. Mod. Phys.*, Nr. 59, 1987.
- [44] B. Voigtländer, *Scanning Probe Microscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- [45] M. Sakurai, C. Thstrup und M. Aono, „New Aspects of lightemission from STM,“ *Appl. Phys. A*, Nr. 80, pp. 1153-1160, 2005.
- [46] „Thorlabs.com,“ [Online].
- [47] B. Puygranier und P. Dawson, „Chemical etching of optical fibre tips - experiment and model,“ *Ultramicroscopy*, Nr. 85, pp. 235-248, 2000.
- [48] P-2000 Operation Manual, Sutter Instruments.
- [49] D. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Prattice*, New York: McGraw-Hill Education, 1995.
- [50] F. F. Lu, W. D. Zhang, L. G. Huang, S. H. Liang und D. Mao, „Mode evolution and nanofocusing of grating-coupled surface plasmon polaritons on metallic tip,“ *Opto-Eletronic Advances*, 2018.
- [51] D. Bäuerle, *Laser Grundlagen und Anwendungen in Photonik, Technik, Medizin und Kunst*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2009.

- [52] G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics* 6. Auflage, Academic Press, 2019.
- [53] M. Murashita und M. Tanimoto, „Observation of Tunneling Electron Luminescence at Low Temperatures Using Novel Conductive Transparent Tip,“ *Japanese Journal of Applied Physics*, Nr. 34, pp. 4398-4400, 1995.
- [54] J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. H. Coombs und R. R. Schlittler, „Photon emission with the scanning tunneling microscope,“ *Zeitschrift für Physik B- Condensed Matter*, Nr. 72, pp. 497-501, 1988.
- [55] P. Tománek, J. Brüstlová, P. Dobis und L. Grmela, „Hybrid STM/R-SNOM with novel Probe,“ *Ultramicroscopy*, Nr. 71, pp. 199-203, 1998.
- [56] N. Nakajima, R. Micheletto, K. Mitsui, T. Isoshima, M. Hara, T. Wada, H. Sasabe und W. Knoll, „Hybridization of scanning Near-Field Optical Microscope with Scanning Tunneling Microscope,“ *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Nr. 327, pp. 241-244, 1999.
- [57] K. Nakajima, R. Micheletto, K. Mitsui, T. Isoshima, M. Hara, T. Wada, H. Sasabe und W. Knoll, „Nanosopic Studies investigated by hybrid SNOM/STM,“ *Applied Surface Science*, Nr. 144-145, pp. 520-524, 1999.
- [58] K. Nakajima, V. Jacobsen, J. Noh, T. Isoshima und M. Hara, „High Resolution beyond aperture size achieved by hybrid SNOM/STM systems,“ *RIKEN Review*, Nr. 38, pp. 52-56, 2001.
- [59] J. Heimel, U. C. Fischer und H. Fuchs, „SNOM/STM using a Tetrahedral tip and a sensitive current- to- voltage converter,“ *Journal of Microscopy*, Nr. 202 Pt 1, pp. 53-59, 2001.
- [60] R. A. J. Woolley, J. A. Hyston, S. Cavill, J. Ma, P. H. Beton und P. Moriarty, „scanning tunneling microscope (UHV STM) and near-field optical microscope,“ *Measurement science and technology*, Nr. 19, 2008.
- [61] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht und F. R. Aussenegg, „Optical properties of two interacting gold nanoparticles,“ *Optics Communications*, Nr. 220, pp. 137-141, 2003.

- [62] U. C. Fischer und D. W. Pohl, „Observation of Single-Particle Plasmons by Near-Field Optical Microscopy,“ *Phys. Rev. Lett.*, Nr. 62 Nr4, 1989.
- [63] M. B. Raschke und C. Lienau, „Apertureless near-field optical microscopy: Tip-sample coupling in elastic light scattering,“ *Appl. Phys. Lett.*, Nr. 83, Nr 24, 2003.
- [64] S. Parker, „https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_plasmon#/media/File:Dispersion_Relationship.png,“ [Online].
- [65] W. Bente, *Phd: Plasmonen in einzelnen Oxidgetragenen Edelmetallpartikeln*, Technische Universität Berlin, 2006.
- [66] X. Fan, W. Zheng und D. J. Singh, „Light Scattering and surface plasmons on small spherical particles,“ *Light: Science & Applications*, 2014.
- [67] G. Mie, „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen,“ *Ann. Phys*, Nr. 25, p. 377, 1908.
- [68] C. Bohren und D. Huffman, „Absorption and scattering of light by small particles,“ *Springer series of material Science*, Nr. 25, 1995.
- [69] „<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>,“ [Online].
- [70] R. Jakob und N. Nilius, „A fiber scanning tunneling microscope for optical analysis at the nanoscale,“ *Rev. Sci. Instrum.*, Nr. 91, 0731100, 2020.
- [71] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero und A. M. Baro, „WSXM: A Software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,“ *Rev. Sci. Instrum.*, Nr. 78, 013705, 2007.

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, die Leitlinien der guten wissenschaftlichen Praxis der Carl von Ossietzky Universität berücksichtigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe. Ich habe keine kommerziellen Vermittlungs- und Beratungsdienste in Anspruch genommen. Ferner erkläre ich, dass diese Dissertation keiner anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorliegt oder vorgelegen hat. Teile dieser Dissertation sind, wie angegeben, bereits veröffentlicht.
