

Kathodolumineszenz von Gold- und Silberspitzen

Untersuchungen zur Anregbarkeit von
Oberflächenplasmonen in optischen Nano-Antennen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Martin Grüßer

aus Villingen

KIT-Dekan:	Prof. Dr. Willem Klopper
Referent:	Prof. Dr. Rolf Schuster
Korreferent:	PD Dr. Andreas-Neil Unterreiner
Tag der mündlichen Prüfung:	18.12.2015

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ziel und Aufbau der Arbeit	3
2	Theoretischer Hintergrund	7
2.1	Wechselwirkung zwischen Elektronen und Metallproben	7
2.2	Oberflächenplasmonen	9
2.2.1	Propagierende Oberflächenplasmonen	10
2.2.2	Lokalisierte Oberflächenplasmonen	15
2.2.3	Lokalisierte Plasmonenmoden zwischen Strukturen: Gap-Plasmonen	17
2.3	Kathodolumineszenz	18
2.3.1	Übergangsstrahlung	18
2.3.2	Bremsstrahlung	19
2.3.3	Cherenkov-Strahlung	21
2.4	Lumineszenz durch inelastisches Tunneln	21
2.5	Optische Eigenschaften von Gold und Silber	24
3	Lumineszenz durch hoch- und niederenergetische Elektronen	29
3.1	Anregung der Lumineszenz	29
3.2	Sammlung des emittierten Lichts durch einen Parabolspiegel	31
3.3	Detektion der Lumineszenz	34
3.3.1	Spektral aufgelöste Detektion mittels Monochromator	34
3.3.2	Detektion der Lumineszenz mittels Photomultiplier	36
3.4	Verwendung eines STM im SEM	37
3.4.1	Aufbau des Rastertunnelmikroskops	37
3.4.2	Funktionsprinzip	40
4	Elektrochemische Herstellung und Modifizierung von Metallspitzen	43
4.1	Feldverstärkung durch optische Nano-Antennen: Mustersystem Metallspitze	43
4.2	Spitzenpräparation	46
4.2.1	Elektrochemisches Ätzen	47
4.2.2	Präparation von Silber- und Wolframspitzen mittels Drop-Down-Technik	48
4.2.3	Präparation von Goldspitzen mittels Cut-Off-Mechanismus	51
4.3	Modifizierung der Spitzen	57
4.3.1	Anbringung von Nanopartikeln durch elektrochemische Abscheidung	58
4.3.2	Anbringung von Nanopartikeln durch Reduktion von Goldsäure	60

4.3.3	Anbringung von Fluoreszenzfarbstoffen als lokale Emittter	62
5	Kathodolumineszenz von freien Metallspitzen und modifizierten Spitzen	65
5.1	Kathodolumineszenz von Silberspitzen	65
5.1.1	Abhängigkeit der Kathodolumineszenz von der Spitzenbeschaffenheit	66
5.1.2	Einfluss der Geometrie	70
5.1.3	Vergleich mit Silbernanopartikeln	71
5.2	Kathodolumineszenz von Goldspitzen	75
5.2.1	Kathodolumineszenz von Goldspitzen mit großem Öffnungswinkel . .	75
5.2.2	Abgesetzte Goldspitzen durch FIB-Strukturierung	78
5.2.3	Vergleich mit Gold-Nanorods	81
5.3	Kathodolumineszenz von modifizierten Spitzen	86
5.3.1	Kathodolumineszenz elektrochemisch lokal am Apex abgeschiedener Nanopartikel	86
5.3.2	Kathodolumineszenz von mit Goldsalzen und deren Reduktionspro- dukten modifizierten Spitzen	90
5.3.3	Kathodolumineszenz von durch Rhodamin B funktionalisierte Gold- spitzen	98
5.4	Fazit	100
6	Lumineszenz unter Verwendung eines Rastertunnelmikroskops	103
6.1	Feldverstärkte Kathodolumineszenz	104
6.1.1	Feldverstärkte Kathodolumineszenz von Goldspitzen	104
6.1.2	Einfluss der Anregungsposition an der Spitze	116
6.1.3	Feldverstärkte Kathodolumineszenz an asymmetrischen Spitze-Probe- Systemen	119
6.1.4	Strahlungsfreies Abklingen von Oberflächenplasmonen durch den Tun- nelkontakt	127
6.1.5	Einfluss der Kohlenstoffverunreinigung	131
6.2	Rastertunnelmikroskopie-induzierte Lumineszenz	133
6.2.1	Stabilität des Rastertunnelmikroskops	134
6.2.2	Spektrale Untersuchung der Rastertunnelmikroskopie-induzierten Lu- mineszenz	136
6.3	Kombinierte STML-FECL-Messungen	139
6.4	Fazit und Ausblick	144
7	Zusammenfassung	147
A	Literatur	151
B	Abkürzungsverzeichnis	163
C	Verwendete Materialien	165
D	Danksagung	167

E Publikationen	169
F Lebenslauf	171

1 Einleitung

Die Anregung von Leitungselektronen im Metall – z. B. durch Licht oder energiereiche Elektronen – führt zu kollektiven Ladungsszillationen, welche mithilfe von Quasiteilchen, den sogenannten Plasmonen, beschrieben werden. Man unterscheidet hierbei zwischen den Quasiteilchen der longitudinalen Plasmaschwingungen in der Volumenphase des Metalls, den Volumenplasmonen, und denen der Ladungsszillationen entlang der Grenzfläche zwischen Metalloberfläche und umgebenden Dielektrikum, den Oberflächenplasmonen [1].

Bereits 1957 hatte Ritchie [2] die Existenz von Oberflächenplasmonen an der Metall-Dielektrikums-Grenzfläche mit einer charakteristischen Frequenz von

$$\omega_{SP} = \frac{\omega_P}{\sqrt{2}} \quad (1.1)$$

vorhergesagt. ω_P entspricht hierbei der charakteristischen Frequenz der Volumenplasmonen [3]. Zwei Jahre später konnte die Existenz der Plasmonen von Powell und Swan [4] experimentell durch den Energieverlust von Elektronen durch Streuung an Aluminiumfilmen nachgewiesen werden. Kretschmann, Raether und Otto [5, 6] entwickelten in den darauffolgenden Jahrzehnten Methoden zur Anregung der Oberflächenplasmonen durch Licht. Die dabei an einer glatten Metalloberfläche – z.B. aus Gold oder Silber – angeregten Oberflächenplasmonen breiten sich entlang der Grenzschicht zwischen Metall und Dielektrikum aus. Sie werden als propagierende Oberflächenplasmonen oder als Oberflächenplasmon Polariton bezeichnet [7]. Die propagierenden Oberflächenplasmonen sind aufgrund ihrer propagierenden Eigenschaften besonders im Bereich der Nano-Optik von großem Interesse: Licht kann z. B. in plasmonische Wellenleiter eingekoppelt werden, was die Manipulation des Lichts unterhalb der Beugungsgrenze erlaubt. Dies eröffnet die Möglichkeit zur Miniaturisierung von photonischen Bauelementen bis in den nm-Bereich [8].

Die eingestrahelte Energie kann in metallischen Nanostrukturen oder -Partikeln nicht nur zur Anregung von propagierenden Oberflächenplasmonen führen, sondern durch die Ausbildung von lokalisierten Oberflächenplasmonen auch konzentriert werden. Da die lokalisierten Oberflächenplasmonen ihre Energie wiederum strahlend abgeben können, spricht man bei solchen Nanostrukturen auch von optischen Antennen [9]. Kommt es zur Resonanz zwischen dem

eingestrahlt Licht und der Eigenfrequenz der lokalisierten Oberflächenplasmonen, können dabei im Nahfeld der lokalisierten Oberflächenplasmonen sehr hohe Feldverstärkungen erhalten werden [1]. Diese Feldverstärkung wird in vielen Anwendungen ausgenutzt. So basieren z.B. die verstärkte Second-Harmonic-Generation an optischen Nanoantennen [10] oder einige Vibrations-Spektroskopie-Methoden wie die Oberflächen-verstärkte Ramanspektroskopie [11] und die Oberflächen-verstärkte Infrarot-Absorptions-Spektroskopie [12, 13] auf dieser Feldverstärkung.

Für die Ausbildung der lokalisierten Oberflächenplasmonen oder das gezielte Leiten der propagierenden Oberflächenplasmonen bedarf es spezieller Strukturen der Metalle im nm-Bereich. In den letzten 20 Jahren sind zahlreiche Nanofabrikationsmöglichkeiten entwickelt worden, wodurch weitreichende Untersuchungen auf dem Gebiet der Oberflächenplasmonen-Forschung zugänglich wurden und Anwendungsmöglichkeiten realisiert werden konnten. Dabei haben sowohl Top-Down-Methoden wie die Elektronenstrahl- oder Ionenstrahl-Lithographie [14, 15] als auch Bottom-Up-Methoden wie z. B. die chemische Synthese von Au-Nanopartikeln oder Nanorods [16, 17] ihre Vor- und Nachteile: Während z.B. durch Elektronenstrahl-Lithographie Oberflächen passgenau im nm-Bereich strukturiert werden können, wird die große Vielfalt, in der Nanopartikel unterschiedlicher Form und Größe durch chemische Synthese erhalten werden, nicht erreicht [18].

Die starke Abhängigkeit der Resonanzbedingung für die Anregung von Oberflächenplasmonen von den optischen Eigenschaften der Metalloberfläche und dem Medium hat in den letzten Jahrzehnten auch zu einer wachsenden Zahl an Anwendungen in der Biologie geführt. So können z.B. Vorgänge in lebenden Zellen durch die Resonanzverschiebung des Oberflächenplasmonen-Signals von um die Zellen gelagerten Au-Nanopartikeln erfasst werden [19, 20]. Eine weitere Anwendung findet sich in der Elektrochemie: Anhand der Verschiebung der Plasmonenresonanz bei der Bestrahlung einer Au-Oberfläche mit einem Laser ist es möglich, elektrochemische Adsorptionsprozesse in-situ zu beobachten [21]. Auch bei der Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie spielen Oberflächenplasmonen in der aktuellen Forschung eine wichtige Rolle. So ist es durch die Variation der Größe von Au-Nanopartikeln möglich, die Oberflächenplasmonen-Resonanz über den kompletten sichtbaren Bereich zu variieren, wodurch das Sonnenlicht effektiv ausgenutzt werden kann. Daraus ergeben sich Anwendungen in der Photovoltaik [22], der photokatalytischen Wasserspaltung [23] oder für weitere chemische Prozesse, wie z.B. die optisch getriebene Suzuki-Kupplung an Au-Nanopartikeln [24].

Um ein besseres Verständnis von den Oberflächenplasmonen zu erhalten, ist es insbesondere bei Systemen, die kleiner als die Wellenlänge des Lichts sind, notwendig, das Nahfeld der Oberflächenplasmonen zu untersuchen. Eine Möglichkeit dazu bietet das Raster-Nahfeld-

Mikroskop, welches durch das Abrastern einer Probe mit einer Spitze angeregte Oberflächenplasmonen mit einer Auflösung von etwa 50 nm darstellen kann. Dabei kann es allerdings zur Beeinflussung des Nahfeldes durch die Spitze selbst kommen [25]. Eine Methode mit ebenso hohem Auflösungsvermögen – aber ohne die Beeinflussung des Nahfeldes durch die Spitze – ist die Anregung von Oberflächenplasmonen durch einen hochenergetischen, fokussierten Elektronenstrahl [26]. In der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie wird dabei zur Charakterisierung der Energieverlust der Elektronen, welcher durch die Anregung der Oberflächenplasmonen zustande kommt, detektiert [27, 28]. Bei Untersuchungen mittels Kathodolumineszenz wird hingegen die von den angeregten Oberflächenplasmonen ausgehende Strahlung aufgezeichnet [29, 30]. Beide Methoden können auch nicht-invasiv durch Anregung der Oberflächenplasmonen bei streifendem Elektronenstrahlbeschuss durchgeführt werden [29].

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Kathodolumineszenz als Untersuchungsmethode der hauptsächlich von Oberflächenplasmonen bestimmten optischen Eigenschaften von Metall-Nano-Antennen – insbesondere von Au- und Ag-Spitzen – verwendet. Diese Strahlung wurde erstmals bei der Bestrahlung von Sedimentgesteinen mit Elektronen beobachtet [31]. Als nahezu zerstörungsfreie Methode findet die Kathodolumineszenz eine breite Anwendung in der Geologie und Mineralogie zur Charakterisierung von Gesteinen [32]. Daneben wird die Kathodolumineszenz zur Untersuchung der Bandstruktur sowie des Einflusses von Dotierungen auf Halbleiter verwendet [33, 34]. Vor kurzem ist mit der Kathodolumineszenz-Tomographie eine Variante entwickelt worden, mittels der Strukturen durch die Kathodolumineszenz dreidimensional dargestellt werden können [35]. Beim Elektronenbeschuss von Metallen beruht die Kathodolumineszenz neben der Anregung von Oberflächenplasmonen auf vielen verschiedenen Prozessen, wie der Erzeugung von Bremsstrahlung, Cherenkov-Strahlung oder Übergangsstrahlung (s. Abschn. 2.3). Sie kann ihren Ursprung des Weiteren in Interband-Übergängen, Elektron-Loch-Paar-Rekombination, oder der Anregung von Volumenplasmonen direkt an der Eintrittsstelle des Elektronenstrahls haben [26].

1.1 Ziel und Aufbau der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die genauen Ursachen für die angeregte Lumineszenz verschiedener Metallnanostrukturen aufzuklären und ein tiefgreifendes Verständnis der zugrunde liegenden Vorgänge zu erhalten. Insbesondere soll mithilfe der Kathodolumineszenz die Anregung von Oberflächenplasmonen an Au- und Ag-Spitzen untersucht werden, da diese Spitzen eine hohe Verstärkung des elektromagnetischen Nahfeldes aufweisen, welche die Grundlage für die Spitzen-verstärkte Ramanspektroskopie [36, 37] ist. Die Anregung von Oberflächenplasmonen ist

dabei ein wichtiger Faktor für die Feldverstärkung und bestimmt die optoelektronischen Eigenschaften dieser Metalle maßgeblich. Darüber hinaus soll durch die Bestrahlung von Metallspitzen im Tunnelkontakt zu einer Metalloberfläche mit den hochenergetischen Elektronen eines Rasterelektronenmikroskops (SEM) überprüft werden, welchen Beitrag sogenannte Gap-Plasmonen [38], d.h. in der Lücke zwischen z.B. einer Spitze und Oberfläche lokalisierte Oberflächenplasmonen, zur Kathodolumineszenz liefern können und ob die theoretisch vorhergesagte Feldverstärkung [39–41] des elektromagnetischen Feldes sich in einer solchen Anordnung in der emittierten Kathodolumineszenz widerspiegelt. Die alternative Anregung von Lumineszenz im Tunnelkontakt durch inelastisch tunnelnde Elektronen [42] in einem Rastertunnelmikroskop (STM), die ebenfalls durch Oberflächenplasmonen und Gap-Plasmonen geprägt ist, dient dabei als Vergleich.

Um die bei Metallen geringe Kathodolumineszenz-Intensität detektieren zu können, ist die effektive Sammlung der emittierten Strahlung äußerst wichtig. Die Details zu dem in unserem Arbeitskreis entwickelten und in dieser Arbeit verwendeten Aufbau, der zur Anregung der Lumineszenz sowie der Sammlung und Detektion des emittierten Lichts verwendet wird, werden in Kapitel 3 vorgestellt. Außerdem wird der genaue Aufbau des für diese Arbeit konstruierten STM sowie dessen Funktionsweise beschrieben.

Zuvor wird in Kapitel 2 das für diese Arbeit notwendige Hintergrundwissen zusammengefasst. Dazu werden nach der kurzen Erläuterung der Wechselwirkungen zwischen Elektronen und einer Metallprobe die theoretischen Grundlagen zur Anregung der Oberflächenplasmonen eingeführt. Dabei wird sowohl auf die Anregung der propagierenden Oberflächenplasmonen als auch das Auftreten von lokalisierten Oberflächenplasmonen und Gap-Plasmonen eingegangen. Anschließend wird auf weitere, nicht durch Plasmonen verursachte, Strahlungsbeiträge zur Kathodolumineszenz eingegangen. Danach wird die Rastertunnelmikroskopie-induzierte Lumineszenz, bei der die Lumineszenz durch inelastisch tunnelnde Elektronen im STM verursacht wird, theoretisch vorgestellt. Abschließend wird in diesem Kapitel auf die optischen Eigenschaften von Gold, Silber, Wolfram und Graphit, die sich durch den Verlauf der Dielektrizitätskonstante ergeben, eingegangen.

Kapitel 4 beginnt mit einer kurzen theoretischen Abhandlung über die Besonderheiten der optoelektronischen Eigenschaften von optischen Nano-Antennen in Form von Metallspitzen, die sich vor allem durch ihre Geometrie ergeben. Anschließend wird die Herstellung von scharfen Spitzen durch elektrochemisches Ätzen beschrieben. Dabei wird unter anderem eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode mit einem Cut-Off-Mechanismus und gepulster Spannung vorgestellt, die zu sehr scharfen Au-Spitzen in hoher Reproduzierbarkeit führt. Außerdem werden unterschiedliche Methoden zur Modifizierung von Spitzen erläutert, z.B. durch die elektrochemische Anbringung von Au- oder Ag-Nanopartikel am vordersten,

scharfen Teil der Spitze, welcher im restlichen Teil dieser Arbeit zur deutlicheren Unterscheidung vom Schaft des zur Spitze verdünnten Drahts als Apex bezeichnet wird. Die an diesen Systemen durchgeführten Kathodolumineszenz-Messungen werden anschließend in Kapitel 5 vorgestellt und diskutiert.

Die Lumineszenz-Messungen, die unter der Verwendung des STM durchgeführt wurden, werden in Kapitel 6 vorgestellt. Zuerst werden die Messungen der, im Folgenden als feldverstärkte Kathodolumineszenz bezeichneten, Anregung von Lumineszenz durch Elektronenbeschuss der Spitze oder der Probe im oder nahe des Tunnelkontakts durch den Elektronenstrahl im SEM diskutiert. Dabei wird der Einfluss des Abstands zwischen Probe und Spitze, der Tunnelbedingungen, des Materials und der Geometrie des Systems auf die feldverstärkte Kathodolumineszenz thematisiert. Anschließend werden zum Vergleich dienende Messungen der Rastertunnelmikroskopie-induzierten Lumineszenz vorgestellt. Im letzten Abschnitt wird die durch den Aufbau des STM im SEM ermöglichte kombinierte Messung der feldverstärkten Kathodo- und der Rastertunnelmikroskopie-induzierten Lumineszenz diskutiert, bei der gleichzeitig sowohl im Tunnelkontakt durch inelastische Tunnelelektronen als auch durch den SEM-Elektronenstrahlbeschuss der Spitze Lumineszenz angeregt wird.

In Kapitel 7 werden die wichtigsten Schlussfolgerungen, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden, abschließend noch einmal zusammengefasst.

2 Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Voraussetzungen, die zum Verständnis und für die Interpretation der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse benötigt werden, ausführlich erläutert. Insbesondere wird auf die Grundlagen der Leitungselektronenschwingungen entlang der Oberfläche eines Metalls an der Grenzfläche zu einem Dielektrikum eingegangen. Diese Elektronenschwingungen werden als Oberflächenplasmonen (SP) bezeichnet. Die in unterschiedlichen Ausprägungen auftretenden SP werden genauer betrachtet. Dabei wird sowohl auf die Anregungs- als auch auf die strahlenden Relaxierungsmechanismen der SP eingegangen, da sie einen erheblichen Beitrag zur Kathodolumineszenz (CL) und zur Rastertunnelmikroskop-induzierten Lumineszenz (STML) leisten können und die Grundlage zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften der untersuchten Strukturen bilden. Darüber hinaus wird in diesem Kapitel auf alternative Beiträge zur CL eingegangen und es werden die optischen Eigenschaften der verwendeten Metalle diskutiert.

2.1 Wechselwirkung zwischen Elektronen und Metallproben

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, wurden alle in einem Rasterelektronenmikroskop (SEM) realisiert, weshalb in diesem Abschnitt die wichtigsten Wechselwirkungen zwischen einem hochenergetischen Elektronenstrahl mit Primärelektronenenergien von mehreren keV bis zu mehreren 100 keV und einem Metallfilm kurz besprochen werden. In Abbildung 2.1 sind sie schematisch dargestellt. Für die Wechselwirkung und insbesondere die Erzeugung von optischer Strahlung durch inelastisch tunnelnde Elektronen mit Energien von einigen eV in einem Rastertunnelmikroskop (STM) sei auf Abschnitt 2.4 verwiesen.

Bei der Bestrahlung der Probe kann es durch die inelastischen und elastischen Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen und dem Metall zu erneutem Elektronenaustritt kommen z.B. von Sekundärelektronen (SE), Auger-Elektronen oder rückgestreuten Elektronen. Daneben kann es auch zu Photonenaustritt aus der Probe kommen. Die emittierte Strahlung wird bei Photonenenergien im sichtbaren Spektralbereich als CL und bei höheren Energien als

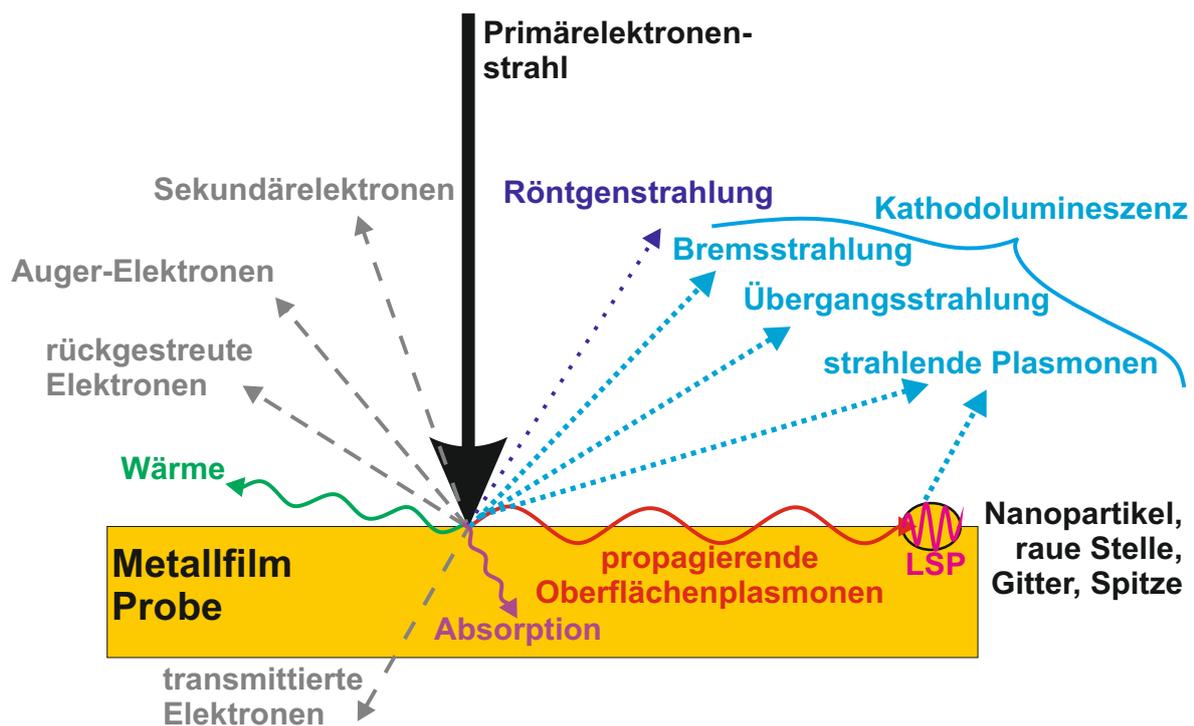


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der wichtigsten Wechselwirkungen eines Primärelektronenstrahls mit einer metallischen Probe.

Röntgenstrahlung bezeichnet [43]. Zusätzlich entsteht immer ein gewisser Anteil an Wärme [44].

Von den dargestellten und angesprochenen Wechselwirkungen sind für diese Arbeit zum einen die Erzeugung der SE, zum andern die CL von besonderer Bedeutung. Mithilfe der SE können topographische Eigenschaften der untersuchten Probe aufgrund der starken Abhängigkeit der SE-Ausbeute am SE-Detektor vom Einstrahlwinkel und der Zusammensetzung der Probe mit einer sehr hohen Tiefenschärfe abgebildet werden. Die räumliche Auflösung und Abbildungstiefe hängt dabei im Wesentlichen von der räumlichen Ausdehnung des Elektronenstrahls ab [43]. Mit einem Elektronenstrahldurchmesser von wenigen nm ist es folglich möglich, Strukturen mit einer deutlich höheren Auflösung als mit einem Lichtmikroskop aufzuzeichnen, da bei letzterem die Auflösung im Allgemeinen durch die Wellenlänge des Lichts begrenzt ist. In einem Transmissionselektronenmikroskop, in dem die an sehr dünnen Metallfilmen transmittierten Elektronen zur Bildgebung detektiert werden, sind Auflösungen bis in den atomaren Bereich möglich [45].

Die CL ermöglicht die direkte Untersuchung der optischen Eigenschaften der verwendeten Metallproben. In den in dieser Arbeit betrachteten Systemen stellen SP eine besonders wichtige Quelle für die CL dar, da diese durch den Elektronenstrahl angeregt werden, aber

nur unter bestimmten geometrischen Voraussetzungen ihre Energie strahlend abgeben können (s. Abschn. 2.2). Durch den Vergleich mit den SEM-Bildern erlaubt die CL wichtige Rückschlüsse auf die SP sowie auf weitere verschiedene Strahlungsursachen (s. Abschn. 2.3) in Abhängigkeit von der Probenbeschaffenheit.

Die Formel zur Berechnung der Eindringtiefe R (in cm) der Primärelektronen in die Metallprobe kann über den Elektronenenergieverlust bei inelastischer Streuung der Elektronen an der Probe erhalten werden und ist im Bereich von 10 bis zu 1000 keV anwendbar [46]. Die Eindringtiefe der Elektronen in das Metall ist von der Energie des Elektronenstrahls sowie den Probeneigenschaften in folgender Weise abhängig:

$$R = \text{const} \cdot \frac{A \cdot E^{\frac{5}{3}}}{\rho \cdot Z^{\frac{8}{9}}} . \quad (2.1)$$

A ist hierbei die atomare Masse der bestrahlten Probe, ρ die Dichte des Probenkörpers, E die Energie der Primärelektronen und Z die Ordnungszahl des Probelements. Bei dem Vorfaktor const handelt es sich um eine aus empirisch gewonnenen Werten zusammengesetzte Konstante mit dem Wert $\text{const} = 2,76 \cdot 10^{-11} \text{ cm}$ [46]. Daraus ergibt sich eine Eindringtiefe für Gold von $R(\text{Au}) \approx 500 \text{ nm}$ und für Silber von $R(\text{Ag}) \approx 850 \text{ nm}$ bei einer im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Elektronenstrahlenergie von $E = 15 \text{ keV}$.

2.2 Oberflächenplasmonen

Die strahlende Energieabgabe der angeregten Plasmonen ist vom verwendeten Metall aber insbesondere bei den Oberflächenplasmonen (SP) auch von den geometrischen Gegebenheiten abhängig. Angeregte Volumenplasmonen (BP) können im Allgemeinen ihre Energie strahlend abgeben, während SP mit einem Elektronenstrahl zwar generell angeregt werden können, allerdings grundsätzlich wegen ihres imaginären Wellenvektors nicht-strahlend sind und nur unter bestimmten Voraussetzungen ihre Energie in Form von Licht abgeben können [3]. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass SP nur unter ganz bestimmten Gegebenheiten durch Licht angeregt werden können. Bei den SP unterscheidet man je nach Anregungs- bzw. Abklingvoraussetzung zwischen propagierenden SP, welche ohne lokales Streuelement ihre Energie nicht in Form von Licht abgeben können und lokalisierten SP sowie Gap-Plasmonen, bei denen ihre Lokalisierung in bzw. zwischen Nanostrukturen die strahlende Relaxation erlaubt. Auf die theoretischen Grundlagen der verschiedenen SP-Arten und ihrer Anregungs- bzw. Abklingmechanismen wird in den folgenden Abschnitten genauer eingegangen.

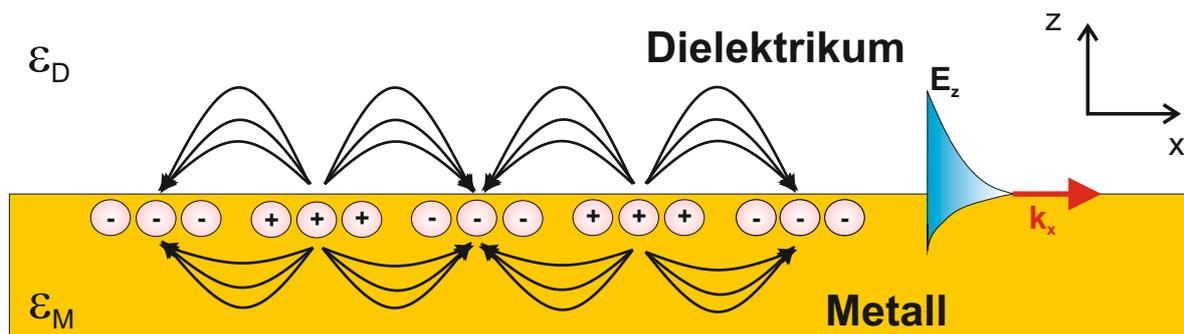


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Leitungselektronenoszillation entlang einer Metall/Dielektrikum-Grenzfläche, die sich entlang der x -Achse mit Wellenvektor \mathbf{k}_x ausbreitet (links), und des abklingenden E-Feldes mit steigendem Abstand zur Grenzfläche (rechts).

2.2.1 Propagierende Oberflächenplasmonen

An einer glatten Metalloberfläche breiten sich angeregte SP als Elektronendichtewellen entlang der Grenzfläche zwischen Probe und umgebenden Dielektrikum aus und werden als propagierende SP (PSP) bezeichnet. Das elektromagnetische (EM-) Feld, das mit der propagierenden Elektronendichtewelle einhergeht, polarisiert das Medium und regt somit Ladungsbewegungen an. Aufgrund dieser Kopplung zwischen dem EM-Feld und der Ladungsbewegung spricht man auch von einem SP Polariton [7]. Das Konzept des Polaritons findet sich auch in ionischen Kristallen, bei denen das EM-Feld die Ionenbewegung antreibt; man spricht dann von einem Photon Polariton. Bei der Kopplung des EM-Feldes mit Elektron-Loch-Paaren wird dieses Konzept ebenfalls verwendet, wobei man dann von einem Exziton Polariton spricht [47]. Da die Kopplung zwischen Feld und Ladung für diese Arbeit aber nicht im Vordergrund steht, wird im Folgenden weiterhin allgemein vom PSP gesprochen und nicht vom SP Polariton.

Die Ladungsdichteoszillation ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Diese Ladungsdichtewelle $\sigma(x,t)$ entlang der Grenzfläche in x -Richtung lässt sich mit Gleichung 2.2 beschreiben [3]:

$$\sigma(x,t) = \sigma_0 \exp i(\mathbf{q}x - \omega t) . \quad (2.2)$$

Hierbei ist σ_0 die Amplitude der Ladungsdichtewelle, \mathbf{q} der Wellenvektor in x -Richtung und ω die entsprechende Frequenz. In Abbildung 2.2 ist rechts der Verlauf des elektrischen (E-) Feldes in z -Richtung eingezeichnet, welches mit der Elektronendichtewelle einhergeht. Es zeigt einen abklingenden Verlauf ins Medium bzw. Dielektrikum bei steigendem Abstand

zur Grenzfläche. Dieses exponentiell abklingende Verhalten wird als Evaneszenz bezeichnet und wird im Folgenden mathematisch beschrieben.

Damit eine Ladungsbewegung entlang der Oberfläche in x-Richtung auftreten kann, muss das gekoppelte E-Feld eine Komponente senkrecht zur Oberfläche aufweisen, folglich ist es p-polarisiert bzw. transversal magnetisch polarisiert [48]. Das dazu senkrecht stehende magnetische Feld breitet sich parallel zur Grenzfläche in x-Richtung aus und wird in der Diskussion nicht weiter betrachtet.

Das E-Feld mit seinen Komponenten in x- bzw. z-Richtung genügt der Helmholtzgleichung [47]:

$$\nabla^2 \mathbf{E}_i + \mu_i \epsilon_i \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}_i = 0 \quad (i = D, M \text{ für Dielektrikum bzw. Metall}) . \quad (2.3)$$

Somit lässt sich die zeitliche Ausdehnung des E-Feldes durch die Gleichungen 2.4 beschreiben [1]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_D^0(x, 0, z) \exp i[\mathbf{k}_x x + \mathbf{k}_{z,D} z - \omega t], \quad z \geq 0 \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E}_M^0(x, 0, z) \exp i[\mathbf{k}_x x - \mathbf{k}_{z,M} z - \omega t], \quad z < 0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

$\mathbf{E}_{D/M}^0(x, 0, z)$ sind hierbei die Amplituden des E-Feldes in x- und z-Richtung, \mathbf{k}_x ist der Wellenvektor entlang der x-Achse, $\mathbf{k}_{z,D/M}$ der Wellenvektor parallel zur z-Achse im Metall (M) bzw. Dielektrikum (D). Die Vektoren \mathbf{k}_x und \mathbf{k}_z sind die entsprechenden Komponenten des Wellenvektors des Lichts, wodurch sie sich über Relation 2.5 beschreiben lassen [3]:

$$\mathbf{k}_x^2 + \mathbf{k}_{z,D/M}^2 = \epsilon \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 . \quad (2.5)$$

Im Fall nicht-strahlender SP, zu denen die PSP gehören, ist der Wellenvektor \mathbf{k}_z imaginär und die transversale Komponente des E-Feldes E_z fällt exponentiell mit steigendem Abstand zur Grenzfläche ab (s. Abb. 2.2 (rechts)) [1]. Dabei unterscheiden sich die Abklinglängen in z-Richtung je nach Frequenz stark zwischen Metall und Dielektrikum. Bei einer Wellenlänge von z. B. $\lambda = 633 \text{ nm}$ in einem Au-Vakuum-System ist die Abklinglänge im Metall 14 nm und im Dielektrikum 165 nm . Die Distanz, über welche die Elektronendichtewelle in x-Richtung propagieren kann, bevor ihre Energie durch interne Verluste im Medium komplett zu Wärme umgewandelt wird, beträgt bei dieser Wellenlänge hingegen $9,8 \text{ }\mu\text{m}$ [47]. Unter Verwendung der Maxwell-Gleichungen und der Kontinuitätsgleichungen kann die explizite Form der Dispersionsrelation der PSP erhalten werden und ergibt sich zu Gleichung 2.6 [1, 47]:

$$\mathbf{k}_x^2(\omega) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \frac{\epsilon_M(\omega) \epsilon_D(\omega)}{\epsilon_M(\omega) + \epsilon_D(\omega)} . \quad (2.6)$$

Hierbei ist \mathbf{k}_x der Wellenvektor der PSP und $\varepsilon_M(\omega)$ bzw. $\varepsilon_D(\omega)$ sind die frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten des Metalls bzw. des Dielektrikums.

Werden die Elektronen im Metall als freies Elektronengas beschrieben, kann unter Anwendung des Drude-Modells die komplexe Dielektrizitätskonstante wie folgt ausgedrückt werden [47]:

$$\varepsilon_M(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma(\omega)\omega}. \quad (2.7)$$

$\gamma(\omega)$ ist die frequenzabhängige Relaxationskonstante, aus der sich die Relaxationszeit $\tau(\omega) = 1/\gamma(\omega)$ berechnen lässt. Für die im sichtbaren Bereich großen Frequenzen ist die Relaxation der Elektronen vernachlässigbar ($\omega \gg \gamma(\omega)$) [49], wodurch sich die Formel für die Dielektrizitätskonstante zu

$$\varepsilon_M(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad (2.8)$$

vereinfacht. Setzt man Gleichung 2.8 zusammen mit der Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums $\varepsilon_D(\omega) = 1$ in Gleichung 2.6 ein, erhält man:

$$\mathbf{k}_x(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_P^2}{2\omega^2 - \omega_P^2}}. \quad (2.9)$$

Durch Auflösen nach ω ergibt sich schließlich die Dispersionsrelation der PSP an der planaren Metall/Dielektrikums-Grenzseite:

$$\omega^2(\mathbf{k}_x) = \frac{\omega_P^2}{2} + c^2 \mathbf{k}_x^2 - \sqrt{\frac{\omega_P^4}{4} + c^4 \mathbf{k}_x^4}. \quad (2.10)$$

Abbildung 2.3 zeigt den Verlauf der Dispersionsrelationsfunktion aus Gleichung 2.10. Des Weiteren ist in das Schaubild auch die sogenannte Lichtlinie im Vakuum $\omega = c \cdot \mathbf{q}$ und die charakteristische Grenzfrequenz der SP eingezeichnet. Da der Wellenvektor \mathbf{k}_z imaginär ist, muss der Wellenvektor \mathbf{k}_x der nicht-strahlenden PSP entlang der Grenzfläche größer sein als der Wellenvektor des Lichts im Vakuum $\frac{\omega}{c}$ ($\varepsilon = 1$). Wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist, hat dies zur Folge, dass die Dispersionsrelationskurve $\omega(\mathbf{k}_x)$ rechts von der Lichtlinie liegt. Die PSP können somit ihre Energie nicht strahlend in Form von Licht aussenden, ohne dass der Wellenvektor \mathbf{k}_x durch eine Korrektur an den des Lichts angepasst wird. Eine solche Korrektur und folglich auch die strahlende Auskopplung der PSP-Energie an das Fernfeld kann durch ein lokales Streuelement stattfinden. Ein Gitter oder eine Rauheit an der Oberfläche des Metalls kann als ein solches Streuelement dienen und korrigiert den Wellenvektorunterschied

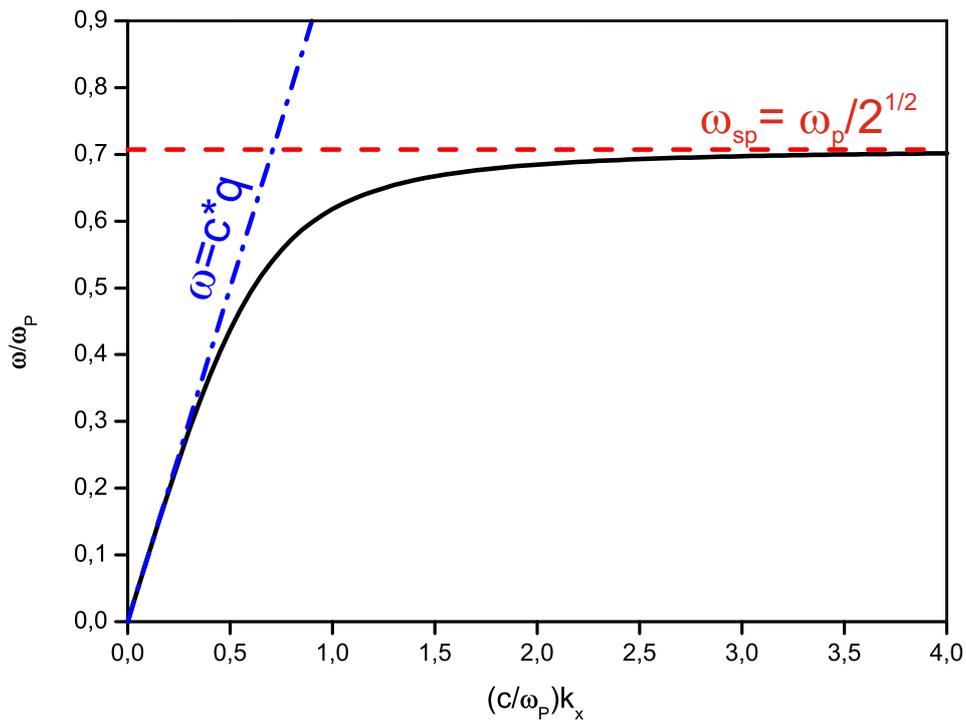


Abbildung 2.3: Darstellung der Dispersionsrelation von PSP an der Grenzfläche zwischen Metall und Vakuum im Drude-Modell (durchgezogene Linie); Dispersionsrelation von Licht im Vakuum (blaue Strich-Punkt-Linie) und charakteristische SP-Frequenz (rot gestrichelte Linie).

entsprechend der Impulserhaltung [1]. Man erhält somit den korrigierten Wellenvektor \mathbf{k}_x

$$\mathbf{k}_x = \frac{\omega}{c} \sin(\theta_0) \pm v\mathbf{G} \quad (v : \text{ganzzahlig}) \quad (2.11)$$

mit dem Gittervektor \mathbf{G} und dem Winkel θ_0 , unter dem das Licht ins Fernfeld auskoppelt. Das Licht, das von den angeregten PSP ausgeht, wird folglich nur unter ganz bestimmten Winkeln ausgestrahlt, was im Umkehrschluss auch bedeutet, dass sich PSP mit Licht nur unter bestimmten Winkeln und unter Zuhilfenahme von lokalen Streuelementen anregen lassen. Neben Gittern oder Rauheiten direkt an der Metalloberfläche hat sich die Anregung der PSP mit Licht durch die Totalreflexion in einem Prisma mit hohem Brechungsindex etabliert [5, 6]. Die Anregung von PSP mit Licht ist in der Literatur vielseitig beschrieben [7, 8, 25].

Die PSP entlang einer Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum lassen sich ohne zusätzliche Streuelemente durch Elektronen anregen. Freie, nicht-relativistische Elektronen weisen einen um etwa 500-fach höheren Impuls im Vergleich zu den Photonen des Lichts bei gleicher Energie auf [50]. Die Impulserhaltung kann somit immer erfüllt werden.

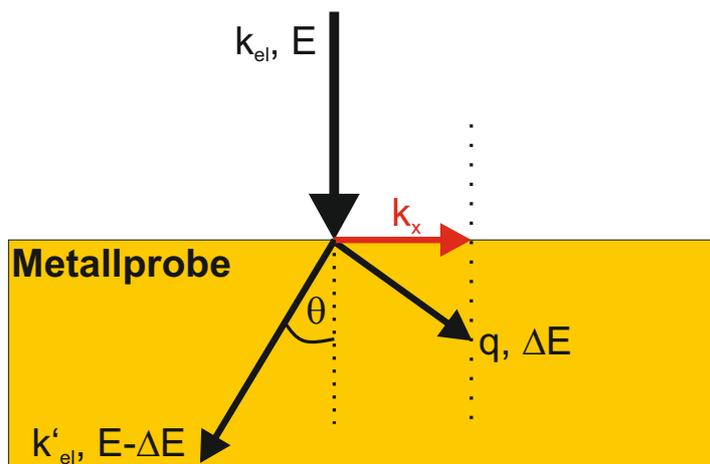


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Anregung von PSP durch freie Elektronen [Darstellung modifiziert entnommen aus dem Buch von Raether [1]].

Beim Auftreffen von Elektronen auf ein Metall wird der Impuls $\hbar\mathbf{q}$ und ein Teil ihrer Energie ΔE an die Metallelektronen abgegeben. Der Impuls lässt sich durch Gleichung

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_{el} \sqrt{\theta^2 + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2} \quad (2.12)$$

ausdrücken, wobei \mathbf{k}_{el} der Wellenvektor und E die Energie der einfallenden Elektronen ist; θ ist der Streuwinkel der Elektronen. Gleichung 2.12 lässt sich unter Berücksichtigung der deutlich geringeren Größe von ΔE im Vergleich zu E vereinfachen. Daraus ergibt sich der übertragene Impuls zu $\hbar\mathbf{q} \approx \hbar\mathbf{k}_{el}\theta$. Dies wird in Abbildung 2.4 veranschaulicht. Geht man von kleinen Streuwinkeln θ aus, was bei einer geringen Energieabgabe durch die Proportionalität des Streuwinkels zu ΔE gerechtfertigt ist, wird das identische Ergebnis erhalten:

$$\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}_{el}\sin(\theta) \cong \hbar\mathbf{k}_{el}\theta . \quad (2.13)$$

Ein sehr kleiner Winkel θ bzw. eine sehr geringe Streuung hat zur Folge, dass der Wellenvektor der gestreuten Elektronen \mathbf{k}'_{el} nahezu parallel zu \mathbf{k}_{el} ist. Dies wiederum bedeutet, dass der Wellenvektor \mathbf{q} nahezu senkrecht zu \mathbf{k}_{el} ist. In erster Näherung lässt sich \mathbf{q} folglich mit dessen Komponente entlang der Metall/Dielektrikum-Grenzfläche \mathbf{k}_x gleichsetzen [3]. Ersetzt man in Gleichung 2.13 \mathbf{q} durch \mathbf{k}_x , erhält man $\mathbf{k}_x = \mathbf{k}_{el}\theta$. Daraus lässt sich die Dispersionsrelation $\omega(\mathbf{k}_x)$ der PSP experimentell durch EELS Daten bestimmen [49].

Als Elektronenquelle zur Anregung der PSP wird häufig ein im SEM oder im Transmissionselektronenmikroskop erzeugter hochenergetischer Elektronenstrahl verwendet, welcher

auf die Probe trifft und mit ihr wechselwirkt. Darüber hinaus lassen sich die PSP auch durch die Wechselwirkung von niederenergetischen Elektronen mit einem Metall anregen. Verwendet man beispielsweise ein STM, kann man durch inelastisch tunnelnde Elektronen im Tunnelkontakt SP anregen, welche ihre Energie dort direkt in Form von Licht abstrahlen können oder wiederum PSP anregen können. Die theoretischen Grundlagen zur hierdurch erzeugten Strahlung werden in Abschnitt 2.4 besprochen, experimentelle Ergebnisse dazu sind in Abschnitt 6.2 zu finden.

2.2.2 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen PSP, die nicht strahlend abklingen bzw. nicht ohne lokales Streuelement durch Licht angeregt werden können, können lokalisierte SP (LSP) unabhängig von den Einstrahlungsbedingungen mit Licht angeregt werden bzw. ihre Energie in Form von optischer Strahlung abgeben [51]. Der Grund dafür ist die Geometrie der Probe, in der sich die LSP ausbilden können. In metallischen Nanopartikeln (NP) z. B. können die Elektronendichteoszillationen durch die geschlossene Geometrie des Teilchens in diesem lokalisiert werden und bilden LSP aus. Schematisch ist dies für eine Metallsphäre in Abbildung 2.5 (a) dargestellt. Die Resonanzbedingung, die zu einer LSP-Mode führt, wird durch die Polarisierbarkeit α des Partikels gegeben, welche über das einfallende E-Feld \mathbf{E}_0 mit dem Dipolmoment \mathbf{p} über $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}_0$ verknüpft ist. Eine ausführliche mathematische Beschreibung für den einfachen Fall einer Metallsphäre findet sich bei Aizpurua und Hillenbrand [51]: Geht man von einer Kugel mit Radius a kleiner der Wellenlänge des eingestrahnten bzw. auskoppelnden Lichts aus, kann man die quasistatische Näherung zur Beschreibung der Resonanzfrequenz verwenden und die Helmholtz-Gleichung 2.3 durch die Laplace-Gleichung ersetzen. Daraus ergibt sich die dipolare Polarisierbarkeit zu:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_{sph} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{sph} + 2\epsilon_{med}}, \quad (2.14)$$

wobei ϵ_{sph} bzw. ϵ_{med} die frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten des Sphärenmediums bzw. des umgebenden Mediums sind. Nimmt man dabei Vakuum als umgebendes Medium an und beschreibt das Metall über das Drude-Modell (s. Gl. 2.7), findet man folgende mathematische Formel für die Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit der Ordnung l der Moden, welche auch als Mie-Resonanzen bezeichnet werden [52]:

$$\omega_l = \sqrt{\frac{l}{2l+1}} \omega_P, \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (2.15)$$

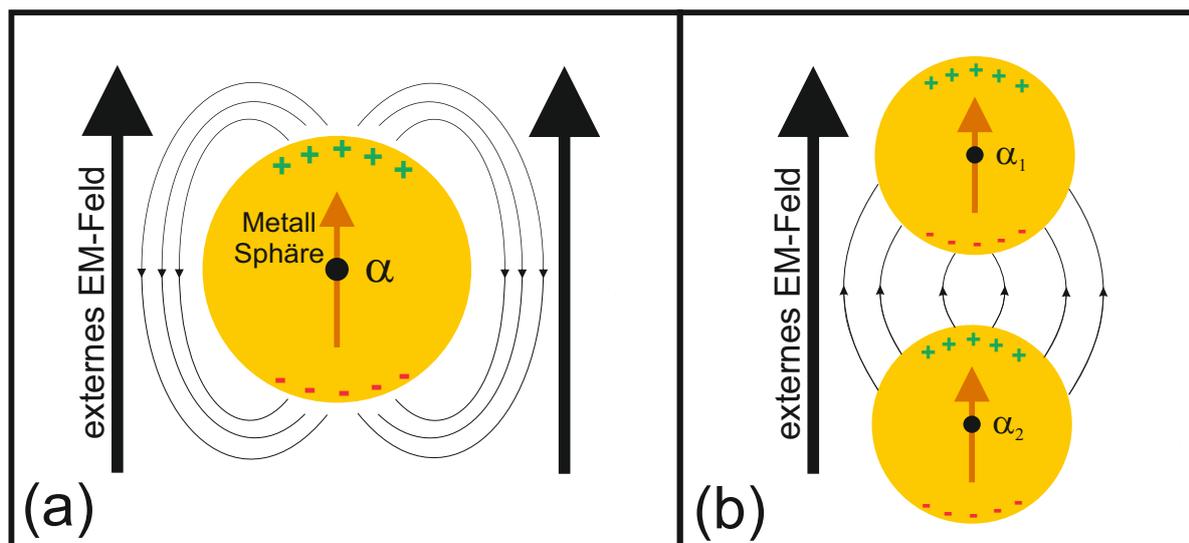


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von LSP in einer Metallkugel (a) und von GP zwischen zwei Metallkugeln (b).

Die Mode 1. Ordnung mit der Resonanzfrequenz von $\omega = \sqrt{\frac{\omega_P^2}{3}}$ entspricht der dipolaren Mode und wird häufig als sphärisches Plasmon bezeichnet [52]. Für Moden höherer Ordnung ($l \rightarrow \infty$) nähert sich die Resonanzfrequenz der charakteristischen SP-Frequenz an (s. Gl. 1.1).

Neben NP können LSP z.B. auch an Mikro- und Nanostrukturen [49], Nanorods [53–55] oder optischen Antennen [51, 56, 57] ausgebildet werden. Dabei liegen die Resonanzwellenlängen der LSP für Gold und Silber typischerweise im sichtbaren Bereich des Spektrums.

Einen alternativen Zugang zum Verständnis der Kopplung zwischen den LSP-Moden und Licht erhält man durch Betrachtung der zur Kopplung benötigten Energie- und Impulserhaltung [51]: Durch die geschlossene Form eines NP ergibt sich eine Impulskorrektur, die für ein Partikel der Größe a grob zu

$$\Delta k = n \frac{2\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.16)$$

genähert werden kann. Durch diese Korrektur wird der Impulserhaltung Genüge getan, was die Kopplung von n LSP-Moden an das Fernfeld ermöglicht [51]. Die Resonanzwellenlänge ist von der Struktur und Größe des Partikels bzw. der Nanostruktur abhängig, wie durch Gleichung 2.16 bereits angedeutet wird. Dies erlaubt durch Variation der Strukturparameter das Durchstimmen der Resonanzen über einen großen Bereich des sichtbaren Spektrums [51]. Diese Eigenschaften und die starke Erhöhung des Feldes [58] machen Metallnanostrukturen bzw. -partikel zum entscheidenden Grundbaustein in der Nano-Optik. Sie finden ihre Anwendung insbesondere in den feldverstärkten Mikroskopie- und Spektroskopiemethoden wie z.B.

der Oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (SERS) [11, 59] oder der optischen Raster-Nahfeld-Mikroskopie (SNOM) [25, 60].

2.2.3 Lokalisierte Plasmonenmoden zwischen Strukturen: Gap-Plasmonen

Neben den LSP (s. Abschn. 2.2.2), die innerhalb eines NP oder einer komplexeren Nanostruktur lokalisiert sind, ist es möglich, Plasmonmoden lokalisiert zwischen zwei benachbarten Partikeln oder zwischen Strukturen auszubilden. Durch Coulomb-Wechselwirkung können lokalisierte Moden zweier Partikel bei geringem Abstand zwischen den Partikeln miteinander koppeln, wodurch sich neue hybridisierte Moden ergeben [61].

Der einfachste Fall zur Beschreibung ist die Interaktion von zwei sphärischen Partikeln in der Dipolnäherung, wie sie bei Aizpurua und Hillenbrand [51] in Kapitel 5.1.6 beschrieben wird. Bei einem geringen Partikelabstand wechselwirken die Dipole der einzelnen Sphären miteinander und man erhält durch die Hybridisierung eine effektive longitudinale und transversale Polarisierbarkeit der koppelnden Partikel, welche sich aus den in Abbildung 2.5 (b) eingezeichneten Partikelpolarisierbarkeiten zusammensetzen lassen [51]. Dabei weist die Resonanzfrequenz bei longitudinaler Kopplung eine Rotverschiebung zu geringeren Frequenzen mit sinkendem Abstand zwischen den Partikeln auf [62, 63]. Die transversale Kopplung hingegen weist eine Blauverschiebung zu größeren Frequenzen auf [51]. Bei sehr geringem Abstand zwischen den Partikeln wechselwirken die Oberflächenladungsdichten der einzelnen Partikel sehr stark miteinander und in der Lücke zwischen ihnen bildet sich eine stark lokalisierte symmetrische SP-Mode aus, die auch als 'Dimer-Plasmon' bezeichnet wird [63, 64].

Für den allgemeinen Fall werden diese zusätzlich durch die Wechselwirkung ausgebildeten Moden in der Literatur unterschiedlich bezeichnet: In Abhängigkeit der Anregungsart (optisch oder elektronisch) oder unter Berücksichtigung der Entfernung der Partikel bzw. Strukturen voneinander werden sie von einigen Arbeitsgruppen als in der Lücke lokalisierte Plasmonenmoden [65, 66] oder als Gap-Plasmon (GP) [38, 67–70] bezeichnet. GP können sich auch zwischen einer Spitze und einer in deren Nähe befindlichen Metalloberfläche ausbilden bzw. dort durch inelastisches Tunneln angeregt werden (s. Abschn. 2.4). Zur deutlicheren Unterscheidbarkeit zu den LSP innerhalb einer Nanostruktur wird in dieser Arbeit durchweg der Begriff des GP verwendet, wenn es sich um Plasmonenmoden handelt, die sich in einer Lücke im Dielektrikum zwischen Strukturen lokalisieren.

Durch die Lokalisierung der Energie in den ausgebildeten GP zwischen den Partikeln und Strukturen kommt es zu starken Feldverstärkungen in den Lücken, welche deshalb auch als

Hot-Spots bezeichnet werden. Die Ausbildung dieser Hot-Spots macht man sich in der Spitzen-verstärkten Ramanspektroskopie (TERS) zu Nutze [36, 37, 71].

2.3 Kathodolumineszenz

Wie in Abschnitt 2.1 bereits angesprochen, versteht man unter Kathodolumineszenz (CL) die Anregung von optischer Strahlung im sichtbaren Bereich durch Elektronen. Bei der Bestrahlung von Metallen mit hochenergetischen Elektronen spielt im Gegensatz zu Halbleitern die Elektron-Loch-Paar-Rekombination eine sehr untergeordnete Rolle. Dies gilt allgemein für inkohärente CL-Mechanismen, da Abklingprozesse über elektronische Relaxationswege um mehrere Größenordnungen schneller ablaufen. Dahingegen stellt die inkohärente CL bei Wechselwirkung mit niederenergetischen Elektronen – z.B. im STM – die Hauptursache der erzeugten Strahlung dar [26]. Die CL, die von Metallen beim Beschuss mit dem Elektronenstrahl im SEM induziert wird, setzt sich aus mehreren kohärenten Emissionsprozessen zusammen, deren E-Felder alle mit den Maxwell-Gleichungen beschrieben werden können und miteinander interferieren [72]. Neben der strahlenden Relaxation von BP, LSP, GP und unter bestimmten Voraussetzungen auch der PSP (s. Abschn. 2.2) können bei der CL auch Übergangs- [73], Brems- und Cherenkov- [74] oder Diffraktionsstrahlung [75] einen entscheidenden Beitrag zur gemessenen Emission leisten. Da in den für diese Arbeit durchgeführten Experimenten die Probe jeweils direkt und meist senkrecht von den Elektronen beschossen wird, ist der Anteil der Diffraktionsstrahlung an der CL vernachlässigbar. Diese durch die Induktion eines Dipols in Metallpartikeln und Metalloberflächen entstehende Strahlung – bei einer Flugbahn der Elektronen nahe der Metalloberfläche ohne in diese einzudringen – wird in unseren Experimenten kaum erzeugt. Die weiteren Strahlungsarten wurden in der Dissertation von Ma [49] übersichtlich zusammengefasst und werden, im Aufbau daran angelehnt, in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben.

2.3.1 Übergangsstrahlung

Durch die Bewegung eines Elektrons in Richtung der Proben-Oberfläche wird in der Probe eine Spiegelladung induziert. Dieser Effekt tritt generell bei der Bewegung von Elektronen hin zur Grenzschicht zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichen Dielektrizitätszahlen auf. Durch die Annäherung des Elektrons an die Spiegelladung bis hin zur paarweisen Auslöschung beim Durchtritt des Elektrons in die Probe wird ein sich ändernder Dipol an der Grenzfläche induziert. Die von der Dipoländerung ausgehende Strahlung wird als Übergangsstrahlung (TR) bezeichnet (s. Abb. 2.6 (a), (b) [modifiziert entnommen bei Abajo und Howie

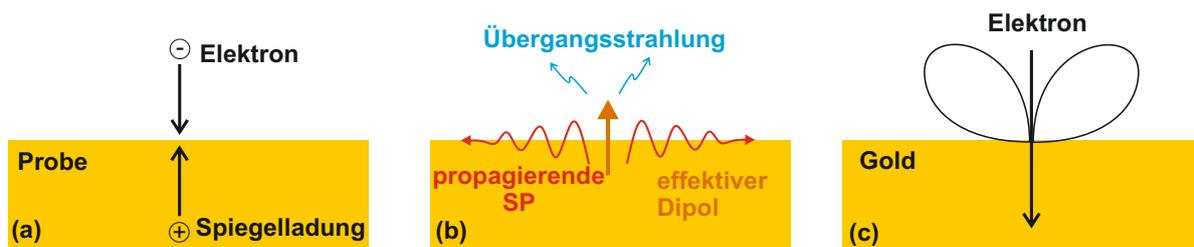


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der TR: Annäherung von Elektron und Spiegelladung an der Grenzfläche Metall/Dielektrikum (a), durch die Annäherung und Auslöschung erzeugter effektiver Dipol strahlt TR ab und es werden SP erzeugt (b), berechnete dipolare Winkelverteilung der emittierten TR bei 600 nm, angeregt mit 200 keV (c) [Darstellung modifiziert entnommen bei Abajo und Howie [26]].

[26]). Ginzburg und Frank [76] konnten diesen Effekt bereits 1946 vorhersagen. Es dauerte allerdings 13 Jahre, bis er zum ersten Mal 1959 von Goldsmith und Jelley [77] experimentell beobachtet wurde. Eine ausführliche mathematische Beschreibung der TR findet sich bei Ter-Mikaelian [78]. Das ausgestrahlte p-polarisierte [76] Licht ist durch den Dipol winkelabhängig und es ergibt sich eine schmetterlingsförmige Verteilung. Beispielfhaft ist die Winkelverteilung des vom Dipol emittierten Lichts der Wellenlänge von 600 nm für die Bestrahlung einer Au-Oberfläche mit einem 200 keV Elektronenstrahl in Abbildung 2.6 (c) zu sehen [modifiziert entnommen bei Abajo und Howie [26]]. Bei der Bestrahlung von glatten unstrukturierten Au-Oberflächen mit einem Elektronenstrahl in einem SEM stellt die TR aufgrund der fehlenden Möglichkeit zur strahlenden Auskopplung von PSP den Hauptanteil der emittierten CL dar [49].

2.3.2 Bremsstrahlung

Neben der TR (s. Abschn. 2.3.1) können weitere Strahlungsarten einen Beitrag zur CL beim Beschuss der Metalloberfläche mit hochenergetischen Elektronen liefern. Durch Coulomb-Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Atomkernen der Probe werden erstere durch die positiven Atomrümpfe beschleunigt und deren Flugbahn wird verändert. Wie bei der TR und dem strahlenden Abklingen der SP wird dabei ebenfalls Energie in Form von optischer Strahlung frei, welche aufgrund der erstmaligen Beobachtung beim Abbremsen eines Elektronenstrahls als Bremsstrahlung (BR) bezeichnet wird [79]. Besser bekannt ist diese Strahlung als Synchrotronstrahlung, die durch Beschleunigen von Elektronen auf eine Kreisbahn in einem Teilchenbeschleuniger entsteht.

Mithilfe der Kramer'schen Gleichung (Gl. 2.17) lässt sich die Intensität des durch die BR erhaltenen kontinuierlichen Spektrums abschätzen, das je nach Elektronenenergie bis zur Röntgenstrahlung reicht [79]:

$$I(E) = K \cdot Z \cdot \frac{E_0 - E}{E} . \quad (2.17)$$

Hierbei ist Z die Ordnungszahl des bestrahlten Metalls, K ist die Kramer-Konstante, E_0 ist die Energie der eingestrahnten Primärelektronen und E die ausgestrahlte Photonenenergie.

Experimente ergaben eine gegen 0 tendierende Intensität für langwelliges Licht, was in klarem Widerspruch zu Gleichung 2.17 steht, anhand derer man für langwelliges Licht – also geringe Energien – eine divergierende Intensität erwartet würde. Folglich lässt sich die Intensität im Grenzbereich geringer Energien nicht mit der Kramer'schen Gleichung beschreiben [79]. Langwelliges BR-Licht wird im Vergleich zu kurzwelligem Licht aufgrund der geringen Energie nach der Erzeugung im Metall deutlich stärker absorbiert und gestreut bevor es das Metall wieder verlassen kann. Dies hat eine starke Intensitätsabnahme im roten und infraroten Spektralbereich zur Folge [80]. Da die Eindringtiefe der Elektronen mit steigender Primärelektronenenergie nach Gleichung 2.1 zunimmt, wird bei senkrechter Bestrahlung der Probe eine immer geringere Intensität der BR im sichtbaren Spektralbereich erhalten, wodurch die BR bei typischen SEM-Betriebsbedingungen eine untergeordnete Rolle bei der CL spielt [26, 49]. Eine Intensitätssteigerung im Langwelligen kann folglich durch einen schrägen Beschuss der Probe erreicht werden. Dadurch treffen die Elektronen die Oberfläche streifend und kollidieren somit sehr nahe an der Oberfläche mit den Metallatomen [81]. Gleichzeitig wird bei streifender Einstrahlung der Primärelektronen der Anteil der TR an der Gesamtintensität der CL durch die geringere Änderung des effektiven Dipols stark verringert. Dies ermöglicht eine Unterscheidung zwischen BR- und TR-Anteil an der CL durch Variation des Einstrahlungswinkels.

Cram und Arakawa [82] haben für den senkrecht auf die Probe treffenden Elektronenstrahl eine Proportionalität der Intensität der BR zu $\frac{1}{E_0}$ festgestellt. Dies gilt, wenn die Primärelektronenenergie E_0 deutlich unter dem Energieäquivalent der Ruhemasse von Elektronen ($E_{Ruhe} = 511 \text{ keV}$ [83]) liegt. Diese Eigenschaft kann ebenfalls ausgenutzt werden, um die Anteile der TR und der BR an der CL voneinander zu separieren, da die Intensität der TR nahezu direkt proportional zur Primärelektronenenergie ist [78]. Eine weitere Möglichkeit zur Differenzierung zwischen BR und TR sind polarisationsabhängige Messungen der Strahlung, da die BR im Gegensatz zur p-polarisierten TR unpolarisiert ist [84].

2.3.3 Cherenkov-Strahlung

Wenn sich Elektronen in einem Dielektrikum schneller bewegen als die entsprechende Phasengeschwindigkeit des Lichts $\frac{c}{n(\omega)}$ (c : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, $n(\omega)$: Brechungsindex des Dielektrikums), kommt es zur strahlenden Energieabgabe, welche nach ihrem Entdecker Cherenkov-Strahlung (CR) [85] benannt wurde und 1937 von Frank und Tamm [86] theoretisch beschrieben wurde. Einige Jahre später wurde diese Theorie verallgemeinert, um unter anderem der Frequenzdispersion zu genügen [87–89]. Die CR tritt unter einem von der Elektronengeschwindigkeit abhängigen charakteristischen Emissionswinkel auf und wird deshalb häufig in der Geschwindigkeitsuntersuchung von hochenergetischen Elektronen in der Physik ausgenutzt. Das kontinuierliche Spektrum, das man von der CR erhält, lässt sich über die Frank-Tamm-Formel (Gleichung 2.18) mathematisch berechnen [74]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{rad} = \frac{(Ze)^2}{c^2} \int_{v > \frac{c}{\sqrt{\varepsilon(\omega)}}} \omega \left(1 - \frac{c^2}{v^2 \varepsilon(\omega)}\right) d\omega. \quad (2.18)$$

Hierbei ist $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{rad}$ die emittierte Energie pro Längeneinheit, welche vom geladenen Teilchen zurückgelegt wird, v die Teilchengeschwindigkeit, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, Z ist die Ionenladung des Teilchens, e die Elementarladung und $\varepsilon(\omega)$ die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl des vom Teilchen durchquerten Dielektrikums.

Die in dieser Arbeit untersuchten Metalle Gold und Silber besitzen im beobachteten Bereich zwischen IR und UV über weite Teile einen Brechungsindex von deutlich unter $n = 1,83$ bzw. $n = 1,52$ [90], was einer Phasengeschwindigkeit des Lichts in den Metallen von $0,546 c$ bzw. $0,658 c$ entspricht. Eine Beschleunigungsspannung der Elektronen im SEM von 15 keV , wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, entspricht unter Vernachlässigung relativistischer Effekte in etwa einer Geschwindigkeit vom $0,242$ -fachen der Lichtgeschwindigkeit. Daraus ergibt sich, dass die Phasengeschwindigkeit des Lichts in den Metallen um mehr als doppelt so groß ist als die Geschwindigkeit der Primärelektronen und die CR somit einen vernachlässigbar geringen Beitrag zur CL liefert.

2.4 Lumineszenz durch inelastisches Tunneln

Optische Strahlung im sichtbaren Spektralbereich kann neben der Anregung von CL durch hochenergetische Elektronen in einem SEM auch über Anregung von SP durch inelastisch tunnelnde Elektronen erzeugt werden. Vor der Erfindung des STM durch Binnig und Rohrer [91] wurde die Lichterzeugung durch inelastisches Tunneln erstmalig in einem Metall-Oxid-

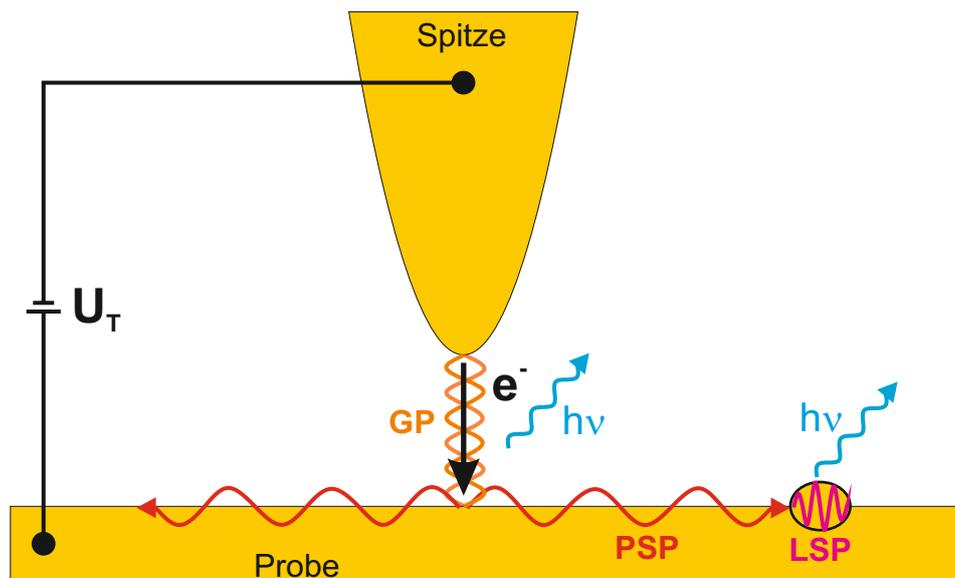


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der STML: Durch Anlegen einer Tunnelspannung U_T kommt es durch inelastisch tunnelnde Elektronen zur Anregung von GP (orangefarben) bzw. PSP (rot), die direkt bzw. unter Ankopplung an lokale Streuelemente strahlend ans Fernfeld koppeln können.

Metall-Tunnelkontakt beobachtet [92]. Mit der Erfindung des STM wurde eine systematische Untersuchung der Lumineszenz durch inelastisches Tunneln (STML) möglich. Den ersten Veröffentlichungen zur STML einer Metallspitze im Tunnelkontakt zu einer Si(111)-Oberfläche bzw. zu einem Ag-Film [93, 94] folgten viele weitere, die sich sowohl experimentell [70, 95–99] als auch theoretisch [42, 100] mit der Erzeugung sowie der Parametervariation und -optimierung der STML beschäftigen.

Die Prozesse, die zur STML führen, sind schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt und werden im Folgenden beschrieben: Eine hohe Tunnelspannung erlaubt neben dem elastischen Tunneln als hauptsächlichem Tunnelprozess auch inelastische Tunnelprozesse. Die inelastisch tunnelnden Elektronen erzeugen im Tunnelkontakt lokalisierte SP, die GP (s. Abschn. 2.2.3). Diese werden bei der Anregung durch eine Spitze häufig auch als Spitzen-induzierte-Plasmonen bezeichnet [100–102]. Die senkrecht zur Probenoberfläche oszillierenden, zwischen Spitze und Oberfläche lokalisierten Plasmaschwingungen weisen dabei einen dipolaren Charakter auf und können ihre Energie strahlend abgeben (s. Abschn. 2.2.3) [103, 104]. Untersuchungen an einem Au-Au-Tunnelkontakt von Bharadwaj *et.al.* [105] zeigten darüber hinaus die Anregbarkeit von PSP, welche mehrere μm vom Tunnelkontakt weg propagieren können, durch inelastisches Tunneln.

Während das von den GP ausgehende Licht direkt von den Tunnelbedingungen abhängt und folglich stark von der Geometrie im Tunnelkontakt beeinflusst wird [99], können die PSP wiederum nur durch ein lokales Streuelement an das Fernfeld koppeln (s. Abb. 2.7, roter Pfeil, rechts). Folglich wird die STML, die von ihnen ausgeht, nicht direkt durch den Tunnelkontakt beeinflusst, sondern hängt vom Streuelement ab. Ist wiederum kein Streuelement – z.B. eine Stufe oder eine Rauheit – an der Oberfläche vorhanden, können die PSP aufgrund ihres Wellenvektors, der nicht mit dem des Lichts übereinstimmt (s. Abschn. 2.2.1), nicht strahlend abklingen und werden intern gedämpft (s. Abb. 2.7, roter Pfeil, links). Bei einer sehr glatten Metalloberfläche ohne Rauheiten und Risse stammt die STML folglich nur von den GP und lässt somit direkte Rückschlüsse auf den Tunnelkontakt zu. Wird allerdings ein sehr dünner Metallfilm von nur wenigen 10 nm verwendet, können die PSP unter bestimmten Winkeln – entsprechend der Kretschmann Konfiguration [106] zur Anregung von PSP mit Licht – auf der Unterseite des Metallfilms an der dortigen Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum strahlend relaxieren. Diese als Leckstrahlung bezeichnete Strahlung konnte von mehreren Gruppen detektiert werden und belegt folglich die Anregung von PSP durch die GP [105, 107, 108].

Im Vergleich zur CL weist die STML einige Vorteile auf: Zum einen kann unter Umständen eine Auflösung bis zur atomaren Größenordnung erhalten werden [109], welche in der räumlichen Begrenzung der SP-Anregung durch die Metallspitze begründet ist. Zum anderen kommt es weder zur möglichen Verunreinigung der Probe mit Kohlenstoffverbindungen, die durch die Reduktion von organischen Restgasen beim Einwirken des Elektronenstrahls im SEM entstehen können [43], noch zur Erzeugung von TR [103]. Somit können durch die STML der reine von den SP stammende Anteil an der Lumineszenz untersucht werden und durch Vergleich mit den CL-Untersuchungen weitere Erkenntnisse erhalten werden. Ein Nachteil gegenüber der CL stellt allerdings die begrenzte Energie dar, die bei der STML zur Anregung der SP verwendet werden kann. Abhängig von den Umgebungsbedingungen, Temperatur und Spitzen- bzw. Probenmaterial kann es bei hohen Tunnelspannungen zur Veränderung der Oberfläche durch die tunnelnden Elektronen kommen, was die Geometrie im Tunnelkontakt beeinflusst. Außerdem steigt die Instabilität des Tunnelkontakts mit steigender Spannung. Über die Tunnelspannung ergibt sich gleichzeitig die maximale Energie, welche zur Anregung der SP zur Verfügung steht. Deshalb ist es insbesondere bei Experimenten unter Umgebungsbedingungen und Raumtemperatur schwierig, reproduzierbar SP im kurzwelligen Spektralbereich ($> 2,5$ V) anzuregen, ohne die Struktur der Oberfläche und somit die Tunnelkontakt-Geometrie zu verändern [110, 111].

Die Lichtausbeute der STML, d.h. die Zahl der emittierten Photonen pro Elektron, welche auch als Quanteneffizienz bezeichnet wird, liegt, wie durch theoretische Rechnungen

[42, 112] und Experimente sowohl im UHV [95, 99] als auch an Luft [98, 111] gezeigt werden konnte, zwischen 10^{-3} und 10^{-5} und hängt stark vom Spitzen und Probenmaterial ab. Um die Probe mit milden Tunnelströmen entsprechend optisch und mit ausreichender Intensität untersuchen zu können, wird eine sehr effektive Optik zum Sammeln und Fokussieren des Lichts benötigt. Dazu wird im Rahmen dieser Arbeit analog zu den CL-Experimenten ein Aufbau mit einem Parabolspiegel innerhalb des SEM verwendet (s. Kap. 3). Durch die Konstruktion eines STM, das in diesen Aufbau passt (s. Abschn. 3.4), war es darüber hinaus möglich, CL-Messungen in Abhängigkeit vom Abstand einer Metallspitze zu einer Probe durchzuführen.

2.5 Optische Eigenschaften von Gold und Silber

Gold und Silber sind für die optischen Experimente besonders gut geeignet. Beide Metalle zeigen eine hohe Plasmonenaktivität, welche auf deren Elektronenkonfiguration zurückgeführt werden kann. Sie besitzen beide ein freies nicht lokales Elektron mit s,p-Charakter und weisen ansonsten vollständig besetzte Elektronenniveaus auf, was die Ausbildung von Plasmonen begünstigt. Aus diesem Grund zeigen – im Gegensatz zu Metallen mit unvollständig besetztem d-Niveau wie z. B. Wolfram – auch Aluminium und die Alkalimetalle eine gewisse Plasmonenaktivität [113].

Gründe für die ausgeprägte optische Aktivität von Gold und Silber finden sich auch bei einer genaueren Betrachtung des wellenlängenabhängigen Verlaufs der komplexen Dielektrizitätskonstanten. Deren Imaginär- (schwarz) und Realteil (rot) – ε' und ε'' – ist in Abbildung 2.8 (a) für einen Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 1000 nm dargestellt. Die Grafik wurde über die optischen Konstanten (n, k) von Gold und Silber, welche dem „Handbook of Optical Constants of Solids“ [90] entnommen wurden, mit Formel 2.19 bzw. 2.20 berechnet:

$$\varepsilon' = n^2 - k^2, \quad (2.19)$$

$$\varepsilon'' = 2nk. \quad (2.20)$$

Da die Werte für Gold (—) und Silber (- - -) für den Realteil ε' im Bereich zwischen 600 nm und 1000 nm stark negativ werden, wurden sie zur besseren Übersichtlichkeit in diesem Bereich durch 10 geteilt. Eine ausführliche Betrachtung des Verlaufs der Dielektrizitätskonstanten findet sich in der Dissertation von Ma [49]. Des Weiteren wurden erst kürzlich detaillierte Untersuchungen der optischen Dielektrizitätskonstanten von Gold und Silber in der Arbeitsgruppe um Raschke mit Vergleichen zu den Ergebnissen der letzten 60 Jahre veröffentlicht

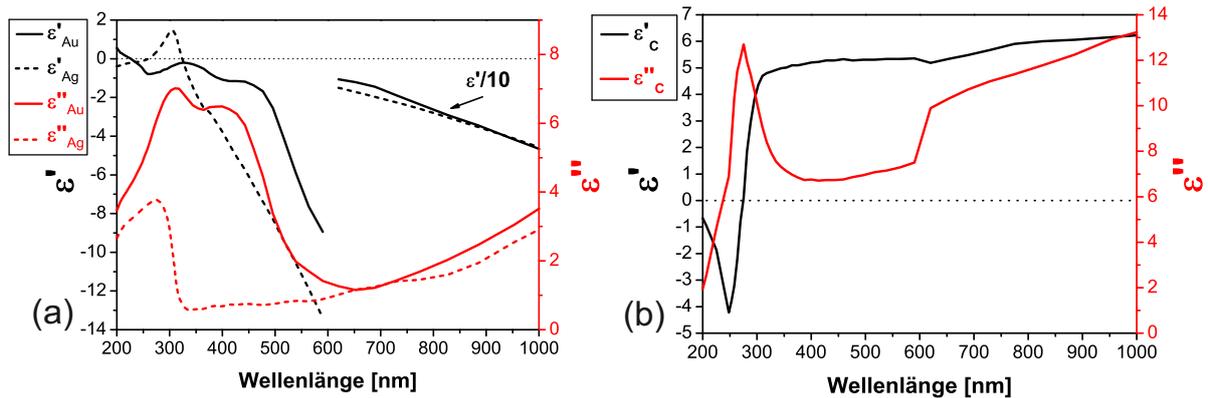


Abbildung 2.8: (a): Real- (schwarz) und Imaginärteil (rot) der Dielektrizitätskonstanten von Gold (—) und Silber (- - -). Der Realteil $\epsilon'(\lambda)$ ist für Wellenlängen > 600 nm zur besseren Übersichtlichkeit im kurzwelligen Spektralbereich durch 10 geteilt dargestellt. (b): Real- (schwarz) und Imaginärteil (rot) der Dielektrizitätskonstanten von Graphit, berechnet aus den optischen Konstanten aus dem „Handbook of Optical Constants of Solids“ Band 1 [90] und Band 2 [114].

[115, 116]. Hier sollen im Folgenden nur die wichtigsten Eigenschaften, die man am Verlauf der Kurven ablesen kann, angesprochen werden.

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt, verwendet man zur Beschreibung der komplexen Dielektrizitätskonstante von Metallen häufig das Drude-Modell. Dies ist für Gold und Silber nur für den Wellenlängenbereich anwendbar, deren Energieäquivalent unterhalb der Energie der Interband-Übergänge zwischen dem d- und sp-Band liegt. Für Gold liegt dieser bei $\lambda > 517$ nm ($< 2,4$ eV), für Silber bei $\lambda > 310$ nm ($< 4,0$ eV) [117]. Dadurch verhalten sich die Dielektrizitätskonstanten im kurzwelligen Bereich auch nicht mehr entsprechend dem Drude-Modell [118].

Der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante von Silber $\epsilon''_{Ag}(\lambda)$ (- - -) weist bei 330 nm ein Minimum nahe 0 auf, was zu einem sehr geringen dielektrischen Verlust führt. Auch der Realteil ist bei dieser Wellenlänge gerade 0, wodurch die BP, deren charakteristische Wellenlänge bei 330 nm (3,75 eV) liegt [119], großteils strahlend abklingen. Aus diesem Grund kann ein schmaler BP-Peak im CL-Spektrum sowohl bei dicken Ag-Folien [82] als auch bei dünnen Ag-Filmen [119] beobachtet werden. Der Imaginärteil steigt für kleinere Wellenlängen stark an, wodurch es zu hohen dielektrischen Verlusten und somit kaum zur Anregung von Strahlung bei Wellenlängen kleiner der charakteristischen BP-Wellenlänge kommt. Im längerwelligen Bereich bis ins nahe IR bleibt der Wert für den Imaginärteil der Ag-Dielektrizitätskonstante gering, wodurch die SP, deren charakteristische Wellenlänge bei 340 nm (3,65 eV) liegt [120], über einen großen Spektralbereich hinweg effektiv angeregt werden können und es nur zu

geringen dielektrischen Verlusten kommt. Diese Eigenschaft macht Silber durch den einhergehenden Feldverstärkungseffekt zu einem der wichtigsten Metalle in der SERS [11, 121] und TERS [36, 122].

Gold weist im Spektrum keinen BP-Peak auf, da der Bereich der BP von Gold zwischen 4,4 und 9,0 eV (281 - 137 nm) deutlich über der Schwellenenergie der Interband-Übergänge liegt [117]. Dadurch kommt es zur starken Dämpfung der BP durch die Bildung von Elektron-Loch-Paaren [118]. Dies ist auch der Grund, weshalb der Realteil der Dielektrizitätskonstante $\epsilon'_{Au}(\lambda)$ (—) in diesem Bereich um einen Wert von etwa -1 variiert und stark vom Drude-Modell abweicht. Sowohl die Interband-Übergänge als auch die starke interne Dämpfung, die sich im hohen Wert des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante $\epsilon''_{Au}(\lambda)$ (—) bis zu einer Wellenlänge von 500 nm widerspiegelt, führt dazu, dass auch SP, deren charakteristischen Energie für Gold bei 2,58 eV (480 nm) liegt [123], im kurzwelligen Spektralbereich nicht angeregt werden können. Im längerwelligen Spektralbereich weist der Imaginärteil allerdings ein Minimum bei 650 nm auf und ist im weiteren Wellenlängenverlauf gering, was die Anregung von SP an Gold im Langwelligen bis in den IR Spektralbereich begünstigt [117].

Im Gegensatz zu Gold und Silber weist Wolfram kaum Plasmonenresonanz auf. Ein BP-Peak kann je nach Kristallstruktur bei $91 \cdot 10^{14}$ Hz (33 nm) [124] beobachtet werden, ein weiterer bei 10 eV (123 nm) [125]. Beide liegen weit außerhalb des sichtbaren und für diese Arbeit interessanten Bereichs. Auch die charakteristische Wellenlänge der SP, welche für kristallines Wolfram bei 20,8 eV (59 nm) beobachtet wird [125], liegt folglich außerhalb des untersuchten Bereichs. Des Weiteren spiegelt sich die geringe Plasmonenaktivität von Wolfram im Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante wider. Der Realteil verläuft über den kompletten sichtbaren Bereich bis ins nahe IR deutlich im positiven Bereich, wodurch das optische Verhalten dem von Dielektrika ähnelt und es zu mehreren Interband-Übergängen kommt [125]. Darüber hinaus liegt der Imaginärteil ϵ'' bei sehr hohen Werten von 10 bis 20, wodurch es über den gesamten Spektralbereich zu starker interner Dämpfung der SP kommt.

In Abbildung 2.8 (b) ist der Verlauf des Imaginär- (rot) und Realteils (schwarz) der Dielektrizitätskonstante von Graphit zu sehen, welcher für die Diskussion der CL-Ergebnisse von Bedeutung ist, da es bei den CL-Experimenten zu Ablagerungen von Kohlenstoff und Polycarbonaten kommen kann. Die Grafik wurde ebenfalls mittels der optischen Konstanten (n_o, k_o , wobei o für die senkrecht [ordinary] zur Graphitebene gewonnenen Strahlungseigenschaften steht) von Graphit berechnet. Die Daten wurden dem „Handbook of Optical Constants of Solids II“ [114] entnommen. Graphit weist ab 350 nm einen hohen Realteil auf, weshalb er wie auch Wolfram im optischen Verhalten einem Dielektrikum ähnelt. Der Imaginärteil verläuft im gesamten in Abbildung 2.8 (b) dargestellten Bereich deutlich über 0, wodurch es ebenfalls zu starker interner Dämpfung der SP kommt. Dennoch ist im Verlauf

des Imaginärteils ε'' (rot) im Bereich zwischen 350 nm und 630 nm ein deutlich geringerer Wert festzustellen als im längerwelligen Bereich. Wodurch eine deutlich stärkerer Dämpfung der SP ab einer Wellenlänge von 630 nm als in dem davor liegenden Spektralbereich angezeigt wird.

3 Lumineszenz durch hoch- und niederenergetische Elektronen: Anregung, Sammlung, Detektion

Die Analyse und Charakterisierung der durch Elektronenbeschuss von Edelmetallspitzen und weiteren Nanostruktursystemen verursachten Lichtemission im erweiterten sichtbaren Spektralbereich zwischen 250 und 1000 nm stellt den Schwerpunkt dieser Arbeit dar. In den folgenden Abschnitten wird der experimentelle Aufbau ausführlich beschrieben, der zur Anregung (s. Abschn. 3.1), Sammlung (s. Abschn. 3.2) und Detektion (s. Abschn. 3.3) der Lumineszenz in unserem Arbeitskreis entwickelt wurde [49]. Dieser Aufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet und um die Möglichkeit der Verwendung eines STM zur Abstandsvariation zwischen einer Spitze und Probe bei gleichzeitiger Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl erweitert (s. Abschn. 3.4).

Der große Vorteil der angewendeten Methode liegt in der Möglichkeit zur Anregung von Lumineszenz in einem räumlich stark begrenzten Bereich auf der untersuchten Probe. Dieser wird für die CL-Messungen durch das Elektronenstrahlprofil des SEM limitiert und liegt in dem in dieser Arbeit verwendeten SEM im Bereich von minimal 10 nm Durchmesser. Durch die simultane Aufzeichnung der integralen Intensität des emittierten Lichts beim Abrastern der untersuchten Probe mit dem Elektronenstrahl ist es somit möglich, die Anregung der Lumineszenz räumlich dazustellen. Zusammen mit der spektralen Untersuchung der an einer bestimmten Position angeregten Lumineszenz lassen sich Rückschlüsse auf die unterschiedlichen Anregungsarten (s. Abschn. 2.3) in Abhängigkeit von der Position einer Struktur erhalten.

3.1 Anregung der Lumineszenz

Wie in Kapitel 2 theoretisch erläutert, ist es durch den Elektronenbeschuss einer Metallprobe möglich, SP anzuregen. Die SP geben ihre Energie unter bestimmten Eigenschaften der Pro-

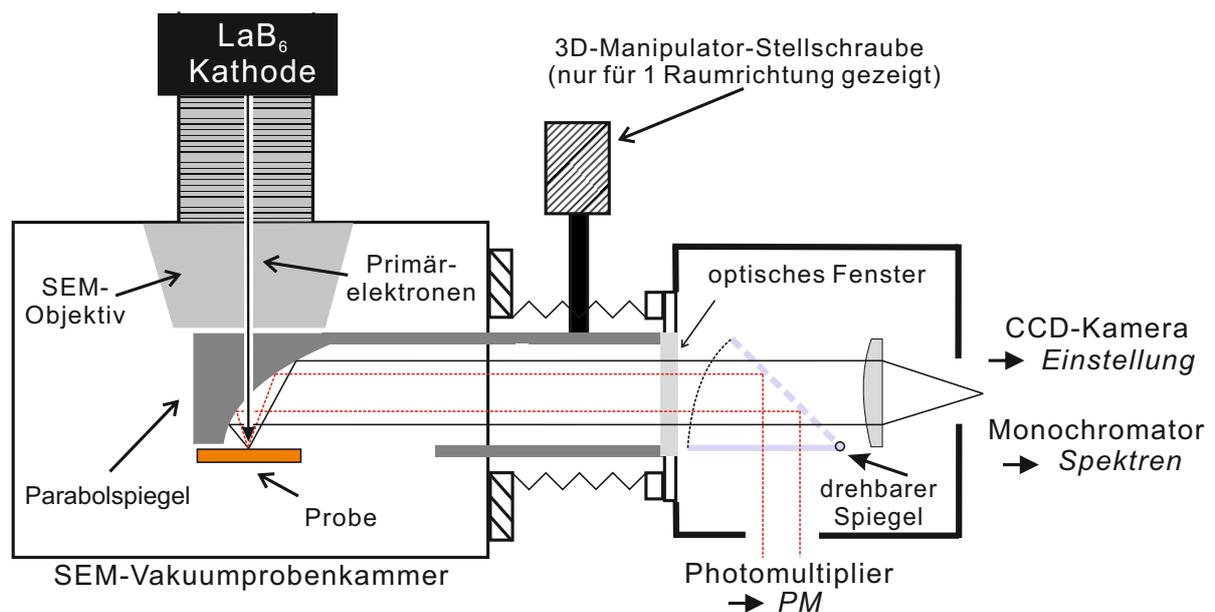


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Fokussierung und Detektion der Lumineszenz.

be zum Teil durch Emission von Photonen im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums ab. Die Anregung der SP kann zum einen durch Bestrahlung der Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl in einem SEM geschehen. Die dabei induzierte Lumineszenz wird als CL bezeichnet und kann neben der Strahlung, die von den SP ausgeht, weitere Anteile aufweisen, die aus der Wechselwirkung der Elektronen und deren EM-Feldes mit der Probe resultieren (s. Abschn. 2.3). Zum anderen können SP auch durch niederenergetische, inelastisch tunnelnde Elektronen in einem STM angeregt werden. Die durch das inelastische Tunneln induzierte Strahlung, wird in dieser Arbeit als Rastertunnelmikroskopie-induzierte Lumineszenz (STML) bezeichnet.

Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufbaus, bei dem das untersuchte Probensystem in einer SEM-Vakuumkammer durch den Elektronenstrahl zur Lumineszenz angeregt werden kann. Die dabei emittierte Strahlung wird über einen Parabolspiegel gesammelt und zur Detektion auf einen Photomultiplier oder einen Monochromator außerhalb des SEM geleitet. In den durchgeführten CL-Untersuchungen handelte es sich bei der schematisch eingezeichneten untersuchten Probe meistens um freie oder modifizierte Metallspitzen. Für die STML-Experimente wurde an die Position der Probe ein STM eingebaut. Mit diesem kann durch Annäherung der Probe an die Spitze bis zur Ausbildung eines Tunnelkontakts bei hohen Tunnelspannungen die STML induziert werden. Zusätzlich kann damit der Abstand zwischen einer Metallspitze und der Metalloberflä-

che einer Probe variiert werden, wodurch bei Elektronenstrahlbeschuss abstandsabhängige CL-Messungen durchgeführt werden können. Die dabei entstehende Lumineszenz wird zur Unterscheidung von der CL freier Metallspitzen im Folgenden als feldverstärkte CL (FECL) bezeichnet.

Zur Anregung der CL wird in den durchgeführten Experimenten der Elektronenstrahl eines SEM der Firma Hitachi (Model S570) verwendet. Das SEM ist mit einer LaB_6 -Kathode bestückt, welche eine maximale Arbeitsspannung von 30 keV gestattet. Die Beschleunigungsspannung für Experimente dieser Arbeit betrug 15 keV und der Elektronenstrahlstrom wurde je nach Versuch zwischen 0,2 und 8 nA gewählt. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass ein höherer Elektronenstrom generell eine stärkere Aufweitung des Elektronenstrahls zur Folge hat und somit einen größeren Durchmesser des Elektronenstrahl-Brennpunkts auf der Probe.

Der detaillierte Aufbau und die Funktionsweise des eigens für diese Arbeit entwickelten STM wird weiter unten ausführlich erläutert (s. Abschn. 3.4).

3.2 Sammlung des emittierten Lichts durch einen Parabolspiegel

Im Rahmen dieser Arbeit wird die in der Probekammer des SEM angeregte CL, FECL oder STML untersucht: Dies geschieht entweder spektral aufgelöst durch die Aufzeichnung der Lumineszenz-Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge des emittierten Lichts mittels eines Monochromators (s. Abschn. 3.3.1) oder durch die Aufnahme der integralen Intensität in Abhängigkeit der vom Elektronenstrahl bestrahlten Position bei der CL und FECL bzw. der Position der Spitze über der Oberfläche bei der STML mit einem Photomultiplier (s. Abschn. 3.3.2). Da die an einer bestimmten Stelle angeregte Lumineszenz je nach zugrundeliegender Ursache winkelabhängig ist, wie z.B. die TR (s. Abschn. 2.3.1), oder nicht direkt an dieser Stelle emittiert wird, z.B. bei der Anregung von PSP (s. Abschn. 2.2.1), ist die wichtigste Voraussetzung für die Detektion einer ausreichenden Intensität das effiziente Sammeln des im Halbraum über der untersuchten Probe emittierten Lichts. Dazu wird ein Parabolspiegel verwendet, der einen Großteil des Lichts sammelt und durch ein optisches Fenster auf den Monochromator bzw. den Photomultiplier leitet. Der verwendete Aufbau wurde in unserem Arbeitskreis entworfen [49] und ähnelt dem zeitgleich entworfenen von Coenen *et.al.* [126].

Der verwendete Parabolspiegel aus Aluminium (Linos Optics) mit einer Höhe von 7,5 mm und einer Breite von 15 mm, der durch einen 3D-Manipulator in alle Raumrichtungen beweglich ist, wird innerhalb der SEM-Vakuumkammer direkt unterhalb des Objektivs des SEM angebracht. Ein Foto des Parabolspiegels ist in Abbildung 3.2 (a) zu sehen. Damit eine

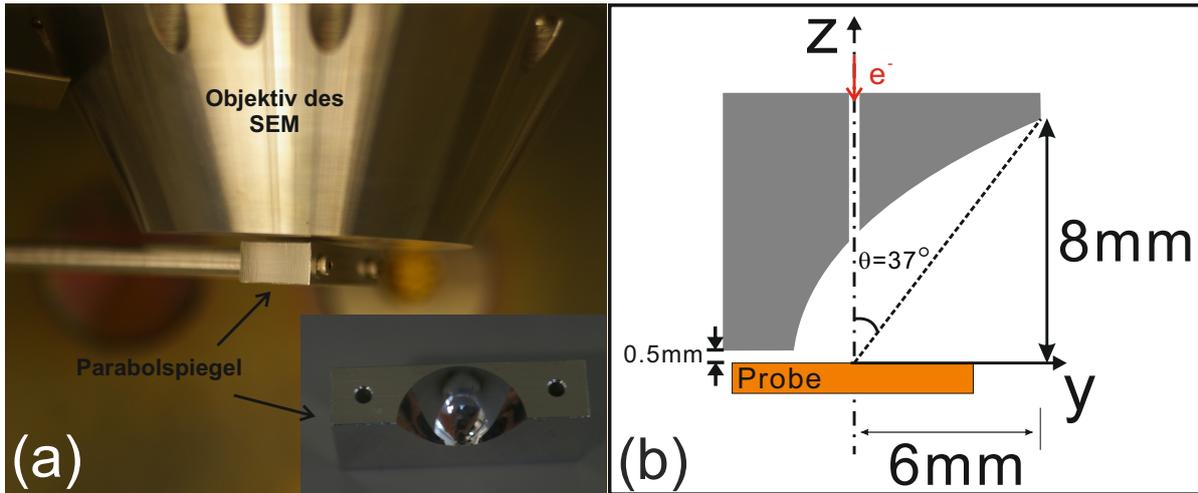


Abbildung 3.2: Foto des Parabolspiegels im SEM (a); Schematische Darstellung der Abmessungen des Parabolspiegels in der y-z-Ebene (b) [Darstellung modifiziert entnommen aus der Dissertation von Ma [49]].

Bestrahlung der unterhalb des Parabolspiegels befindlichen Probe zur Erzeugung der CL möglich ist, enthält der Spiegel entlang dessen z-Achse ein Loch von 1 mm Durchmesser, durch das der Elektronenstrahl die Probe trifft. Dies hat zur Folge, dass das emittierte Licht, das an dieser Stelle auf den Spiegel trifft, nicht am Monochromator bzw. Photomultiplier detektiert werden kann. Das Loch ist auf dem Foto nur schwer zu erkennen, ist aber in der schematischen Darstellung des Spiegels in Abbildung 3.2 (b) eingezeichnet. Die Brennweite des Spiegels beträgt 2 mm, die zur Fokussierung genutzte Spiegeloberfläche wird durch die Gleichung $x^2 + z^2 = 8(y + 2 \text{ mm})$ beschrieben. Der Winkel, unter dem das von einer Probe im Brennpunkt ausgestrahlte Licht noch im Spiegel gesammelt werden kann, wird wiedergegeben durch

$$\Omega = \int_0^\pi d\varphi \int_\pi^{0,29\pi} \sin\theta d\theta \approx 1,6\pi . \quad (3.1)$$

θ ist hierbei der Zenitwinkel um die Rotationssymmetrieachse (s. Abb. 3.2 (b)) und φ der Azimutwinkel in der x-z-Ebene. Daraus ergibt sich bei einem Abstand von 0,5 mm des Brennpunkts der Probe zum Spiegel eine Effizienz von 80 %, mit der isotropes von der Probenbestrahlung ausgehendes Licht durch den Parabolspiegel gesammelt werden kann [49].

Der Parabolspiegel reflektiert einen Parallelstrahl zum Brennpunktstrahl und umgekehrt. Folglich kann der Großteil der winkelverteilten Lumineszenz, die von einer Stelle der Probe im Brennpunkt des Parabolspiegels ausgeht, gesammelt und durch die Parallelrichtung ohne Intensitätsverlust über die gesamte Distanz bis zum entsprechenden Detektor geleitet werden.

Eine exakte Positionierung des Spiegels über der Probe ist damit die wichtigste Voraussetzung für eine möglichst hohe Intensität bei der Detektion. Lumineszenz, die nicht vom Brennpunkt des Parabolspiegels ausgeht, wird von diesem nicht exakt parallel gerichtet. Dadurch kann diese bei größerer Abweichung vom Parallelstrahlprofil das optische Quarzglasfenster (Allectra) (s. Abb. 3.1) mit einem Durchmesser von 20 mm nicht passieren und gelangt nicht zum Detektor. Licht, das aus einem Bereich mit einem Abstand von weniger als $10\mu\text{m}$ vom Brennpunkt emittiert wird, wird dabei großteils noch ausreichend parallel gerichtet, um das Quarzglas zu passieren.

Zur exakten Positionierung des Parabolspiegels wird für die CL-Untersuchungen meist ein elektrochemisch angerauter Au-Film von 200 nm Dicke auf einem Glasplättchen als Probe verwendet, da durch die raue Oberfläche das strahlende Abklingen der SP begünstigt ist (s. Abschn. 2.2) und somit hohe CL-Intensitäten erhalten werden können. Die Probe wird nach Scharfstellen im SEM bei einem Abstand von 0,5 mm zum Spiegel punktförmig bestrahlt, der durch das optische Fenster reflektierte Parallelstrahl wird außerhalb der Probenkammer durch eine asphärische, konvexe Quarzglaslinse (Thorlabs, $f = 100\text{ nm}$, Apertur: 4,0) wieder zu einem Brennpunktstrahl fokussiert und trifft anschließend auf eine im Brennpunkt angebrachte CCD-Kamera (Watec, WAT-525EXA). Mit den Stellschrauben des 3D-Manipulators kann der Spiegel so angepasst werden, dass der auf einem Monitor wiedergegebene Lichtpunkt, der auf die CCD-Kamera trifft, möglichst klein und lichtintensiv wird, wodurch man den Strahl sehr nahe auf die Brennebene der CCD-Kamera fokussiert hat. Durch Messen des Stroms, der bei dieser Einstellung durch die Objektivlinse des SEM fließt, kann die entsprechende Einstellung für den Objektabstand im SEM für die zu untersuchenden Proben wieder reproduziert eingestellt werden. Die Parabolspiegelposition bleibt dazu unverändert und die anschließend eingebaute Probe wird an den Spiegel soweit angenähert, bis die zu untersuchende Stelle bei gleichem Wert des Objektivlinsenstroms scharf im SEM-Bild abgebildet wird. Bei den FECL- und STML-Messungen wird aufgrund der deutlich komplexeren Geometrie des untersuchten Systems und dem aufwendigeren Austausch der Probe die Positionierung des Spiegels direkt am untersuchten System durchgeführt. Dazu wird in beiden Fällen die Probe an die Spitze angenähert, bis ein Tunnelkontakt detektiert wird (s. Abschn. 3.4.2), und anschließend analog zur Einstellung für die CL-Messungen bei punktueller Bestrahlung des Spitzenapex in möglichst geringer Distanz zum Tunnelkontakt fortgefahren.

3.3 Detektion der Lumineszenz

Zur spektralen Untersuchung der von der Probe ausgehenden Strahlung wird das Licht auf einen Monochromator fokussiert. Dieser wird anstelle der CCD-Kamera angebracht, die zur Einstellung des Spiegels verwendet wird, so dass der von der Quarzkonvexlinse wieder zum Brennpunktstrahl fokussierte Parallelstrahl auf den Eingangsspalt des Monochromators trifft. Alternativ wird der Parallelstrahl durch einen hinter dem optischen Fenster in einem Aluminiumgehäuse angebrachten beweglichen Aluminiumspiegel, welcher in den Strahlengang geklappt wird, auf einen Photomultiplier gelenkt. Dort kann das über den Öffnungswinkel des Parabolspiegels gesammelte Licht im Wellenlängenbereich zwischen 350 und 800 nm für die jeweilige Stelle, an der die Lumineszenz angeregt wird, gemessen werden. Der Verlauf des Strahlengangs der Lumineszenz von der Position der Anregung bis zum Monochromator bzw. Photomultiplier ist bereits in der schematischen Darstellung des Aufbaus in Abbildung 3.1 zu sehen.

Wird anstatt des Monochromators hinter der Konvexlinse ein Photochip verwendet, dessen Fokus-Ebene nicht direkt im Brennpunkt der fokussierten Strahlung sondern etwas dahinter liegt, ist es zusätzlich möglich, die emittierte Strahlung winkelaufgelöst zu detektieren. Diese Methode kann weitere Informationen über die Ursache der Strahlung liefern [127], wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht weiter verfolgt.

3.3.1 Spektral aufgelöste Detektion mittels Monochromator

Zur Aufzeichnung der spektralen Intensitätsverteilung der emittierten Lumineszenz wird ein Czerny-Turner-Typ-Monochromator (Jobin Yvon, Modell Triax320) verwendet. Das Funktionsprinzip, welches sich auch im Originalpatent [128] von 1993 finden lässt, ist folgendes: Das auf die Eingangsspalt fokussierte Licht wird im Inneren des Monochromators durch einen Konkavspiegel parallel gerichtet und trifft als Parallelstrahl auf ein drehbares Gitter (Gitterkonstante $g = 0,0033 \text{ mm}$), von wo aus es auf einen Fokussierungsspiegel trifft und von diesem auf den Ausgangsspalt des Monochromators reflektiert wird. Der Ausgangsspalt wiederum ist sehr schmal, wodurch nur das Licht eines bestimmten Wellenlängenbereichs die Öffnung passieren kann. Der zurückgelegte Lichtweg, die Breite des Eingangsspalts und die Gitterkonstante sind hierbei für die Auflösung des Monochromators entscheidend [129]. Der im Monochromator zurückgelegte Lichtweg ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt. In dem für die durchgeführten Experimente verwendeten Monochromator – mit einer Brennweite von 320 nm und einer numerischen Apertur von 4,1 – ist anstelle des Ausgangsspalts ein Stickstoffgekühlter CCD-Detektor (Spectrum one CCD) angebracht. Dieser CCD-Detektor erlaubt die

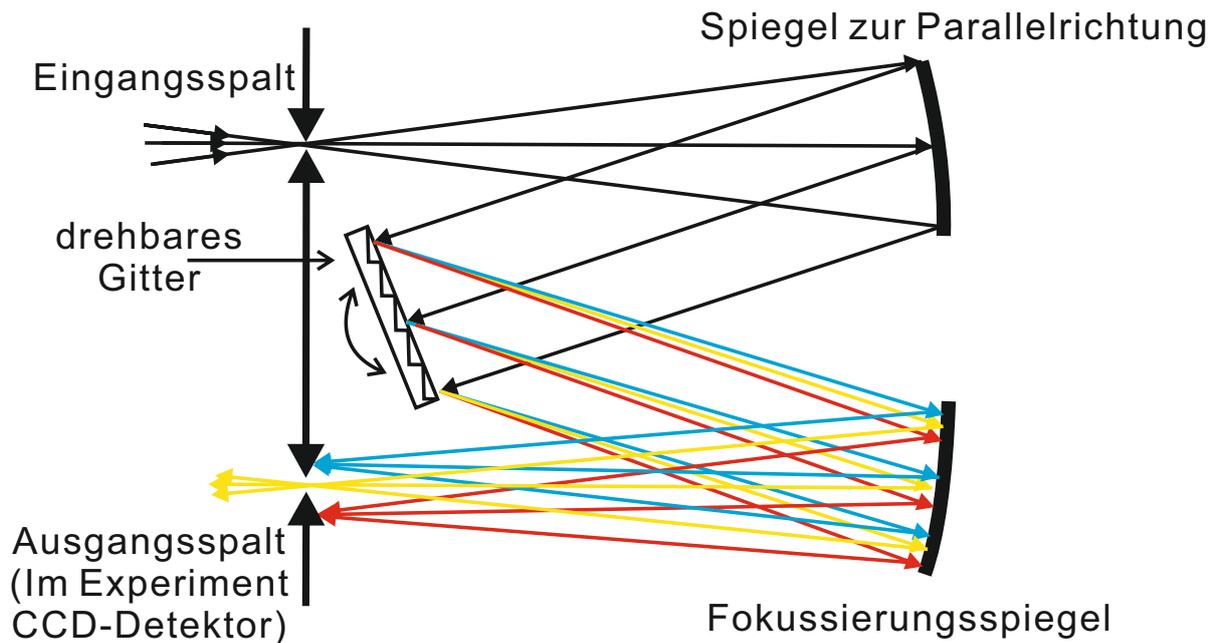


Abbildung 3.3: Skizze des Strahlengangs in einem Czerny-Turner-Typ-Monochromator [Darstellung modifiziert entnommen aus der Dissertation von Ma [49]].

simultane Aufzeichnung der Lumineszenz über einen Spektralbereich von $\Delta\lambda = 250$ nm. Das Drehen des Gitters im Monochromator ermöglicht es, in 3 Teilmessungen den gesamten für unsere Messungen benötigten Spektralbereich zwischen 250 und 1000 nm aufzunehmen. Die Aufzeichnung wird dabei durch das Programm Spectra Max 32 gesteuert. Je nach Experiment wird dabei der Detektor für eine manuell vorgegebene Integrationszeit von 10 bis 50 s für eine Teilmessung belichtet. Jeder Belichtung geht eine ebenso lange Rechenzeit voraus, so dass zur Aufnahme des Gesamtspektrums eine Gesamtzeit vergeht, die sechsmal länger ist als die bei den Experimenten angegebenen Integrationszeit.

Aufgrund leicht unterschiedlicher Fokusebenen des Eingangsspalts des Monochromators und der zur Positionierung des Parabolspiegel verwendeten CCD-Kamera wird mit der zuvor eingestellten Spiegelposition das Intensitätsmaximum für die spektrale Aufzeichnung nicht erreicht. Besonders bei Messungen, welche nur eine geringe Lichtintensität aufweisen, was stark von dem untersuchten System abhängt, ist es deshalb nötig die Spiegelposition anzupassen, bis die höchstmögliche Intensität für die Spektren erhalten wird.

In den aufgenommenen und im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Lumineszenz-Spektren ist die spektrale Empfindlichkeit des CCD-Detektors in der Darstellung der Spektren nicht berücksichtigt. Bei stark unterschiedlicher Quanteneffizienz des Detektors in verschiedenen Spektralbereichen können dadurch Intensitätsunterschiede in den Spektren auftreten, die nicht von der emittierten Lumineszenz abhängen. Anhand der Aufnahme von Spektren einer W-

Lampe, die in erster Näherung als schwarzer Strahler betrachtet werden kann, konnte eine ab 750 nm deutlich sinkenden Quanteneffizienz festgestellt werden. In der Diskussion der Spektren wird, insofern für die Interpretation notwendige Informationen aus dem Spektralbereich zwischen 750 und 1000 nm erhalten werden, nochmals explizit auf die dort geringere Sensitivität des CCD-Chips hingewiesen.

3.3.2 Detektion der Lumineszenz mittels Photomultiplier

Mithilfe eines Photomultipliers ist es möglich, selbst geringe Lichtmengen zu detektieren. Das Funktionsprinzip, bei dem die Photonen in Photoelektronen umgewandelt werden, dann mehrfach vervielfacht werden und am Ende der Photomultiplier-Röhre auf die Anode treffen, von wo aus ein Ladungspuls ausgehen wird, ist in der Literatur ausführlich beschrieben [129].

Bei unseren Experimenten wird die Anzahl der emittierten Photonen während der Anregung der Lumineszenz an einer bestimmten Position mit einer Photomultiplerröhre (Modell R649) detektiert. Deren Kathode weist einen Sensitivitätsbereich von 300 bis 850 nm mit einem Maximum bei 420 nm auf. Die von der Anode ausgehenden Ladungspulse werden an einem Vorverstärker (ORTEC, Modell 9301) verstärkt und anschließend wird über einen Diskriminator (ORTEC, Modell 9302) ein Großteil der durch Hintergrundrauschen entstehenden Pulse eliminiert. Die nach dem Diskriminator auf dem Zähler (ORTEC, Modell 9315) erhaltene Photonenrate beträgt bei Raumtemperatur und Dunkelheit in etwa 600 Zählereignisse pro s. Durch Kühlung des Photomultipliers mit einer Peltier-Kühlung lässt sich dieser Wert auf etwa 10 Zählereignisse pro s verringern. Dies ist allerdings nur für Experimente mit sehr geringer Lumineszenz nötig und bei den meisten CL-Experimenten nicht erforderlich. Die vom Diskriminator kommenden Pulse werden außer mit dem Zähler auch mittels einer National Instruments PCI6251 DAQcard (NI-Karte) an einem PC mit einem Macro der Software IGOR Pro (Wavemetrics) aufgezeichnet. Die Position des Elektronenstrahls wird ebenfalls durch das IGOR Pro Macro gesteuert, so dass die Strahlposition des SE-Emissionsbilds und die Photonenrate synchronisiert aufgenommen werden können. Dadurch erhält man von dem abgescannten Bereich eine räumliche Abbildung der angeregten Lumineszenz. Dieses zum SEM-Bild korrespondierende CL-Bild wird in dieser Arbeit als Photon Map (PM) bezeichnet. Analoges gilt für die STML. Hier wird der Spitzenpiezo vom IGOR Pro Macro gesteuert. Die entsprechende räumliche Abbildung der Lumineszenz, die dem STM-Bild entspricht, wird als STM-PM bezeichnet. Die aufgezeichneten Bilder haben dabei typischerweise eine Auflösung von 256 x 256 Pixel und werden mit einer Verweildauer von 5-10 ms/Pixel bzw. 0,1 bis 5 ms/Pixel für den Elektronenstrahl bzw. die STM-Spitze aufgenommen.

3.4 Verwendung eines Rastertunnelmikroskops im Rasterelektronenmikroskop

Da sowohl FECL- als auch STML-Experimente durchgeführt werden sollten, bat es sich an, den Aufbau mit dem Parabolspiegel zur Sammlung und Detektion der Lumineszenz, der bereits für die CL-Experimente vorhanden war, zu verwenden. Deshalb wurde das STM im Rahmen der Diplomarbeit von Grüber [130] so entworfen, dass es anstelle der in den CL-Messungen verwendeten Proben in die SEM-Vakuumkammer eingebaut werden konnte. Dieses STM wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt und leicht modifiziert. Der genaue Aufbau wird im folgenden Abschnitt, das Funktionsprinzip in der darauffolgenden Passage beschrieben.

3.4.1 Aufbau des Rastertunnelmikroskops

Abbildung 3.4 zeigt eine Fotografie (a) sowie eine schematische Darstellung (b) des für die FECL- und STML-Messungen konstruierten STM. In der schematischen Darstellung ist zur Veranschaulichung der Position des STM unter dem Parabolspiegel, der zum Sammeln der emittierten Lumineszenz verwendet wird (s. Abschn. 3.2), dieser mitsamt dem einfallenden Elektronenstrahl für die FECL-Experimente eingezeichnet.

Der Basiskörper des STM besteht aus Aluminium und ist so konzipiert, dass er auf den Probenhalter des SEM angebracht werden kann, wodurch eine Positionierung des STM in allen drei Raumrichtungen möglich ist. An den Basiskörper sind zwei Einheiten mit Piezokristallen (Scherpiezos) angebracht. Als Probenhalterung dient ein in einen Glashohlzylinder geklebter Aluminiumzylinder (s. Abb. 3.5). Der Glaszylinder kommt durch eine passgenau ausgelassene Vertiefung im Basiskörper auf an der Oberseite der Scherpiezos angebrachten Glaskugeln zu liegen. Über die Scherpiezos kann der Probenhalter mit einem 'slip-stick'-Mechanismus horizontal bewegt werden, wodurch die Grobannäherung der darin befestigten Probe an die Spitze ermöglicht wird. An den Basiskörper wird des Weiteren die Halterung für den Spitzenpiezo angebracht. Der aus einem Piezoröhrchen bestehende Spitzenpiezo ist an dessen Außenelektrode in vier Segmente eingeteilt. Durch Anlegen einer Spannung an das jeweilige Segment – wobei gegenüberliegende Segmente entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen – kann der Spitzenpiezo in x- und y-Richtung ausgelenkt werden. Hierbei wird mit dem verwendeten Piezo eine laterale Auslenkung von ca. $\pm 4 \mu\text{m}$ erreicht. Durch Anlegen einer Spannung an die Innenelektrode wird der gesamte Hohlzylinder ausgedehnt bzw. komprimiert, was eine Auslenkung von etwa $1 \mu\text{m}$ in z-Richtung ermöglicht. Der vorderste Teil des +y-Segments, welches das dem Parabolspiegel zugewandte Segment ist, wird vom restlichen

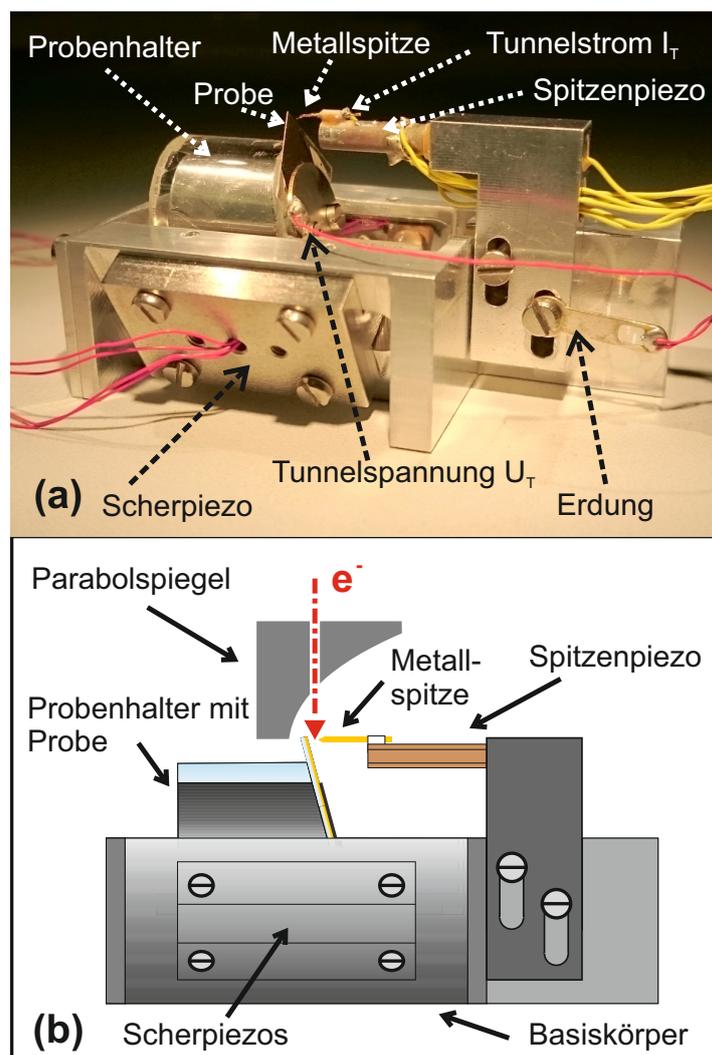


Abbildung 3.4: Foto (a) und schematische Skizze (b) des für die FECL- und STML-Messungen konstruierten STM.

Segment abgetrennt. Darauf ist die Spitzenhalterung angebracht. Die Spitzenhalterung besteht aus einer Edelstahlkapillare, in die während den Experimenten die Metallspitze eingeklemmt wird. Zur elektrischen Isolation von der Elektrode des Piezosegments wird die Kapillare mit einem Epoxid-Klebstoff (Polytec EP 653-T) in ein Keramikröhrchen eingeklebt, welches mit dem gleichen Epoxid-Klebstoff am Piezosegment angebracht wird. An dieser Metallkapillare wird das Tunnelstromsignal bei ausgebildetem Tunnelkontakt abgegriffen und durch einen daran befestigten Kupferlitzendraht zum Tunnelstrommessverstärker geleitet. Die Halterung für den Spitzenpiezo wird über zwei Schrauben am Basiskörper befestigt und kann um 5 mm in der Höhe variiert werden. Dies ist notwendig, da die Probe diagonal in den Probenhalter eingebaut werden muss (s. Abb. 3.5 (a)) und die Spitze die Probe bei der Ausbildung des

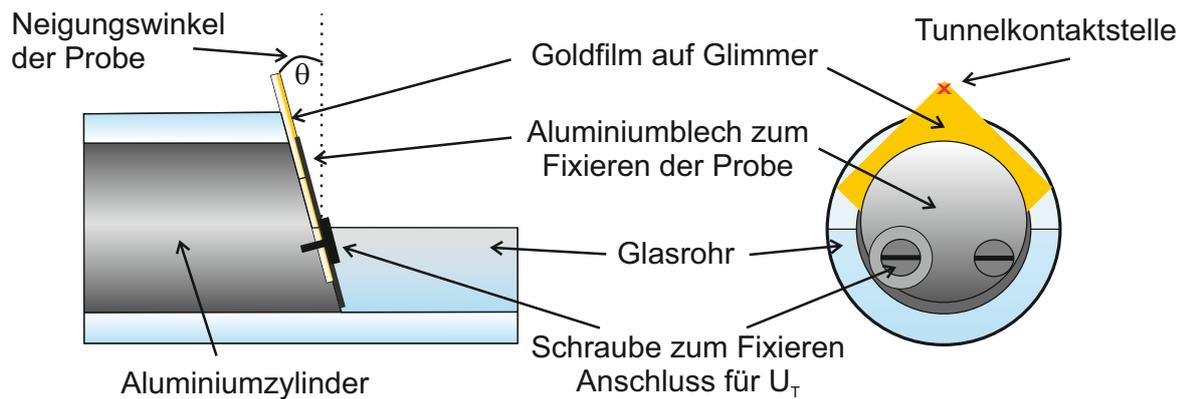


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Seitenschnitts und der Frontansicht des SEM-STM-Probenhalters.

Tunnelkontakts an der obersten Ecke treffen muss, damit der Tunnelkontakt im Fokuspunkt des Parabolspiegels positioniert werden kann. Nach Feststellen der Spitzenhalterung ist die Spitze lediglich im Rahmen der Spitzenpiezoauslenkung in der Höhe verschiebbar, weswegen eine zuvor möglichst genau eingestellte Spitzenhalterungshöhe sehr wichtig ist. Wird die Spitzenhalterung zu hoch eingestellt, kann die Spitze beim Annähern der Probe oberhalb dieser zu liegen kommen, wodurch kein Tunnelkontakt ausgebildet werden kann. Wird der Aufbau zu tief eingestellt, kann es passieren, dass die Probe bei der Annäherung des STM an den Parabolspiegel zur Fokussierung des am Tunnelkontakt emittierten Lichts den Spiegel berührt und dadurch der Spiegel verkratzt wird oder die Probe durch Verschieben des Spiegels in mechanischen Kontakt zur Spitze gebracht wird, wodurch die Spitze verbogen wird.

Der Probenhalter für die vorwiegend in dieser Arbeit verwendeten Proben – bestehend aus einem Au-Film von 200 nm, aufgedampft auf Glimmerplättchen – besteht aus einem Glasrohr von 16 mm Außen- und 12 mm Innendurchmesser, das an der Hälfte bis ca. zur Mitte abgesägt ist. Im nicht abgesägten Teil wird ein Aluminiumzylinder mit $\theta = 15^\circ$ Neigung zur Senkrechten der Zylinderhauptachse an der Stirnseite eingeklebt, auf dem die Probe zu liegen kommt. In seltenen Fällen wird ein 0° -Probenhalter verwendet, in dem die Probe senkrecht zur optischen Achse des Parabolspiegels steht. Befestigt wird die Probe mittels eines mit zwei Schrauben auf den Metallzylinder geschraubten dünnen Aluminiumblechs. An eine der Schrauben wird des Weiteren eine Unterlegscheibe angeschraubt, über welche die Tunnelspannung U_T an die Probe angelegt werden kann. Eine schematische Zeichnung des Probenhalters von vorne und der Seite ist in Abbildung 3.5 zu sehen.

Für die Detektion der STML bzw. der FECL bei Bestrahlung des Tunnelkontakts wird das gesamte STM in der Vakuumkammer unterhalb des Parabolspiegels angebracht und die Stelle, an der die Lumineszenz angeregt werden soll – typischerweise der Tunnelkontakt – wird in

einem Abstand von 0,5 mm unter dem Parabolspiegel fokussiert (s. Abschn. 3.2). Der Aufbau entspricht dem aus Abbildung 3.1, bei dem die Probe durch das STM ersetzt wird, wie es schematisch in Abbildung 3.4 (b) gezeigt ist.

3.4.2 Funktionsprinzip

In diesem Kapitel soll auf die speziellen Eigenheiten zur Einstellung des Tunnelkontakts und zur Steuerung des in unserem Arbeitskreis entworfenen STM eingegangen werden. Es werden kurz die Annäherung der Probe an die Spitze sowie die wichtigsten apparativen Details der Funktionsweise beschrieben. Das allgemeine Funktionsprinzip und der generelle Aufbau eines STM ist in der Literatur ausführlich beschrieben [103], weshalb darauf nicht weiter eingegangen wird.

Zur Ausbildung eines Tunnelkontakts wird die Probe zunächst über die Scherpiezos grob an die Metallspitze angenähert, da die laterale und vertikale Auslenkung des Spitzenpiezos nur wenige μm beträgt (s. Abschn. 3.4.1). Dazu wird zur Zeitersparnis das Probeschiffchen aus Glas bereits so in die Vertiefung der Basisplatte eingesetzt, dass der Abstand zwischen Spitze und Probe nur noch wenige mm beträgt. Anschließend werden mittels eines Macros der Software IGOR Pro von einer NI-Karte dreieckförmige Spannungsrampen ausgegeben. Diese werden an einer Platine durch einen Hochspannungsverstärker auf bis zu 500 V verstärkt – wobei eine höhere Spannung einen größeren Schub pro Rampe hervorruft – und von dort auf die Scherpiezos weitergeleitet. Dadurch wird das Probeschiffchen schrittweise nach vorne bewegt und nähert sich dabei der Spitze an. Mithilfe einer Regelelektronik wird dabei ständig der aktuelle Tunnelstrom mit einem zuvor eingestellten Sollstrom I_T – dem Tunnelstromsetpoint – verglichen. Vor Ausbildung des Tunnelkontakts wird kein Strom gemessen, sobald sich jedoch ein Tunnelkontakt ausbildet, kann ein Strom von wenigen nA aufgrund der zwischen Probe und Spitze tunnelnden Elektronen detektiert werden. Wird bei der kontinuierlichen Annäherung der Probe an die Spitze eine zuvor eingestellte Tunnelstromschwelle überschritten, werden durch ein von der Regelelektronik ausgegebenes Triggersignal die Hochspannungsrampen direkt auf der NI-Karte angehalten und der Annäherungsprozess beendet. Aufgrund der Anbringung des STM im SEM ist die simultane Verfolgung des Annäherungsvorgangs im SEM-Bild möglich, wodurch etwaige mechanische Kontakte zwischen Spitze und Probe sofort erkannt werden können. Das Entfernen der Probe von der Spitze zur Einstellung einer Distanz von mehreren nm ist durch die Scherpiezos schrittweise – analog zur Grobannäherung – ebenfalls möglich.

Das STM wird im Modus konstanten Tunnelstroms betrieben. Dabei wird beim Abrastern der Probe die z-Position der Spitze durch Abgleich des aktuellen Stromsignals, welches

über einen I-U-Konverter mit einem Konversionswiderstand von $10^7 \frac{\text{V}}{\text{A}}$ gemessen wird, mit dem Tunnelstromsetpoint mittels der Regelelektronik soweit korrigiert, bis der Ist-Strom dem Soll-Strom entspricht. Zur Auslenkung des Spitzenpiezos für den Abrastervorgang wird dasselbe IGOR Pro Macro verwendet, welches auch zur Aufnahme der CL-PM verwendet wird (s. Abschn. 3.3.2). Hierbei werden die durch die NI-Karte ausgegebenen Spannungsrampen mittels Hochspannungsverstärker mit maximaler Ausgangsspannung von $\pm 150 \text{ V}$ verstärkt und bewirken am Spitzenpiezo eine Auslenkung in der x-y-Ebene von bis zu $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. Gleichzeitig wird mit der NI-Karte auch – analog zur Aufnahme des SE-Emissionsbilds – die Position des z-Piezos und dadurch indirekt das Höhenprofil der Oberfläche aufgezeichnet, was ein typisches STM-Bild ergibt. Werden zusätzlich die vom Photomultiplier detektierten Photonen aufgezeichnet, erhält man simultan die entsprechende STML-PM.

4 Elektrochemische Herstellung und Modifizierung von Metallspitzen für Lumineszenz-Experimente

Metallspitzen sind von großem Interesse für die Forschung, da deren vorderste, verengteste Stelle – im Rahmen dieser Arbeit als Apex bezeichnet – als sogenannter Hot-Spot dient und eine hohe lokale elektromagnetische Feldverstärkung aufweist. Die Gründe dafür sind zum einen der Lightning-Rod-Effekt und zum anderen die Anregung von SP [131]. Die theoretischen Grundlagen dazu werden im folgenden Abschnitt besprochen.

Im Rahmen dieser Arbeit steht die Anregbarkeit von SP an Spitzen im Vordergrund und wird mittels CL-Messungen untersucht. Die reproduzierbare Herstellung von scharfen Metallspitzen, welche die effektive Auskopplung von SP erlauben, ist die Grundvoraussetzung für diese Untersuchungen. Die Herstellung der Spitzen durch unterschiedliche Methoden des elektrochemischen Ätzens wird anschließend an die theoretischen Grundlagen in diesem Kapitel ausführlich beschrieben. Außerdem werden Experimente zur Modifizierung von Spitzen durch elektrochemische Anbringung von NP an deren Apex vorgestellt. Die CL-Untersuchungen werden im darauffolgenden Kapitel besprochen (s. Kap. 5).

4.1 Feldverstärkung durch optische Nano-Antennen: Mustersystem Metallspitze

Optische Nano-Antennen können als ein Analogon von Radioantennen bei Wellenlängen im Bereich des sichtbaren Spektrums und darüber hinaus verstanden werden. Dementsprechend kann durch die Nano-Antennen optische Strahlung des Fernfeldes in ein in ihrer Nähe lokalisiertes elektrisches Nahfeld umgewandelt werden und umgekehrt [9]. Metallnanostrukturen in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts und darunter eignen sich besonders gut als optische Antennen, da SP an ihnen effektiv angeregt und wieder als Licht ausgekoppelt werden können [60]. Als herausragendes Mustersystem für solche Nano-Antennen haben sich

Metallspitzen herausgestellt, da mehrere Effekte zu einer Feldverstärkung an deren Apex führen. Neben den lokalisierten SP (LSP), die sich je nach Geometrie der Spitze an deren Apex bilden und strahlend abklingen können, kann eine Spitze in der Nähe einer Metalloberfläche auch als lokales Streuelement dienen. Durch Streuung an der Spitze kann der Wellenvektorunterschied der SP an der Metalloberfläche zu dem des Lichts korrigiert werden, wodurch die Impuls- und Energieerhaltung aufrecht erhalten wird. Dies ermöglicht das strahlende Abklingen der SP der Metalloberfläche in der Nähe der Spitze. Der umgekehrte Prozess – die Anregung von SP an der Spitze durch Licht – ist ebenfalls beobachtbar [132, 133].

Ein weiterer Grund für die große Feldverstärkung am Apex einer Metallspitze ist der Lightning-Rod-Effekt [131]. Bei einer perfekt zulaufenden scharfen Spitze kommt es am Apex zu einer Feldsingularität, wodurch ein unendlich starkes E-Feld entsteht. Bei realen Spitzen, die mathematisch nicht perfekt sind, tritt dieser Effekt – wenn auch deutlich geringer – ebenfalls auf und trägt neben der Lokalisierung der Energie über die SP zusätzlich zur Feldverstärkung am Apex der Spitzen bei. Der feldverstärkende Effekt von Metallspitzen spielt sowohl in der SNOM [134, 135] als auch in der TERS eine wichtige Rolle, was anhand theoretischer und experimenteller Untersuchungen dazu gezeigt werden konnte [37, 136]. Die SNOM ermöglicht eine räumliche Auflösung im 10 nm-Bereich, welche fast ausschließlich durch den Apexradius bestimmt wird [137].

Neben der Länge der Spitze L und dem Öffnungswinkel am Apex α spielt der Apexradius r für die Feldverstärkung an der Spitze eine ausschlaggebende Rolle. Die Abhängigkeit der Verstärkung des E-Feldes von diesen Größen wurde bei Zhang *et.al.* [131] theoretisch betrachtet. Zhang *et.al.* simulierten mittels Finite-Elemente-Methode Feldverstärkungsspektren von Ag-Spitzen und Intensitätskarten des E-Feldes, die letzteres in Abhängigkeit von der Spitzenposition darstellen. In dieser Arbeit sind zwei der Feldverstärkungsspektren und eine Intensitätskarte zum besseren Verständnis der folgenden Kurzzusammenfassung ebenfalls gezeigt (s. Abb. 4.1 (b)-(d) [entnommen aus Zhang *et.al.* [131], John Wiley & Sons, Ltd[®]]). Die Parameter sind entsprechend Abbildung 4.1 (a) definiert. Hierbei ist L die Länge der Spitze von Apex bis zum Ende des Schafts, r der Radius des Apex, der als Halbkugel simuliert wird, und α der Öffnungswinkel an der Stelle des Übergangs vom Apex zum Schaft. Die Intensitätskarte des E-Feldes von einer simulierten Ag-Spitze mit $L = 2000$ nm, $\alpha = 15^\circ$ und $r = 20$ nm bei fokussierter Bestrahlung zeigt ein stark lokalisiertes und verstärktes E-Feld am Apex der Spitze (s. Abb. 4.1 (b)). Zhang *et.al.* zeigten eine starke Erhöhung der Feldverstärkung mit abnehmender Länge L der Spitze (s. Abb. 4.1 (c)), was mit der stärkeren Anregung von LSP in kurzen Spitzen begründet wird. Die Variation des Apexradius r (s. Abb. 4.1 (d)) ergab eine Steigerung der Feldverstärkung bei abnehmendem Radius, was sich auf einen gesteigerten

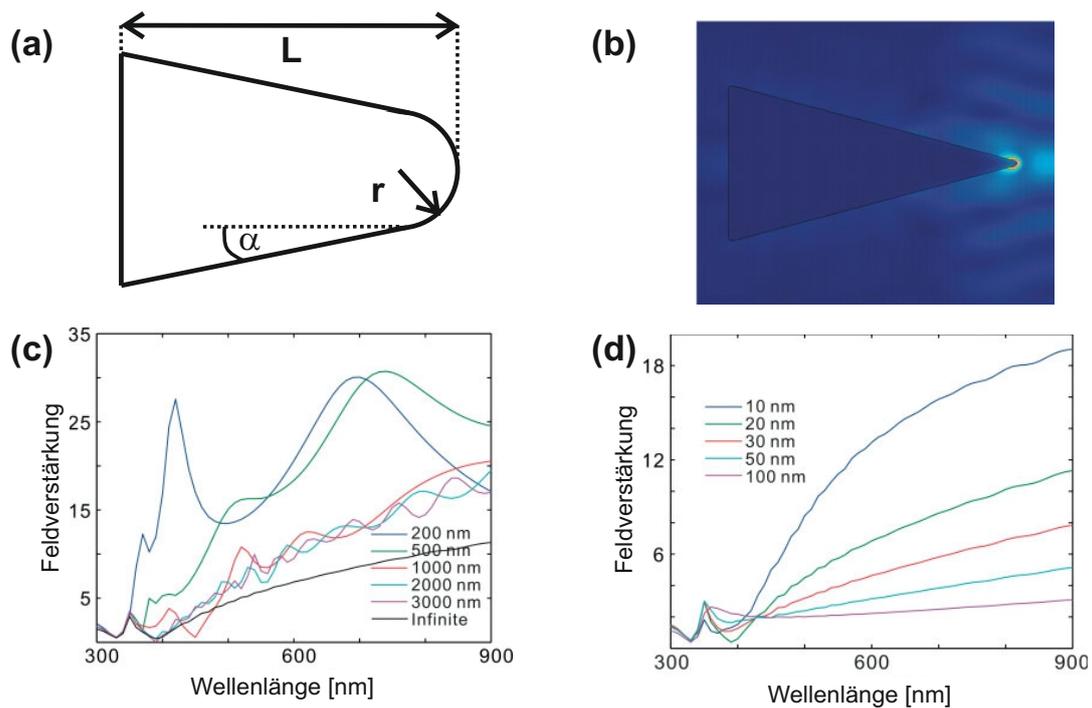


Abbildung 4.1: (a): Schematische Darstellung der zur Berechnung der Feldverstärkung bei Zhang *et.al.* verwendeten geometrischen Größen; (b): Intensitätskarte des E-Feldes einer Ag-Spitze; (c): Feldverstärkungsspektren von Ag-Spitzen ($r = 20 \text{ nm}$, $\alpha = 15^\circ$) mit unterschiedlicher Länge; (d): Feldverstärkungsspektren von Ag-Spitzen ($L = \infty$, $\alpha = 15^\circ$) mit unterschiedlichem Apexradius [(b)-(d) entnommen aus Zhang *et.al.* [131], John Wiley & Sons, Ltd[©]].

Lightning-Rod-Effekt zurückführen lässt. Die Abhängigkeit der Feldverstärkung vom Kegelwinkel α erwies sich in diesen Simulationen an freistehenden Spitzen als gering [131].

Neben der Spitzengeometrie hängt der Feldverstärkungseffekt vom verwendeten Metall ab. So sind im Gegensatz zu Au- und Ag-Spitzen bei Spitzen aus Metallen, deren Dielektrizitätskonstante denen von Dielektrika ähnelt, wie es z. B. bei Wolfram der Fall ist, nur geringe Feldverstärkungen zu erwarten, da SP stark intern gedämpft werden (s. Abschn. 2.5) und somit nicht zur Verstärkung des EM-Feldes beitragen können. Der Unterschied zwischen W- und Ag- bzw. Au-Spitzen wird auch bei der optischen Anregung von SP durch das Bestrahlen der Spitzen mit Licht deutlich: So sind die Streuspektren von W-Spitzen nur sehr gering von der Spitzengeometrie abhängig und weisen eine geringe Gesamtintensität auf. Dahingegen ist die Streuintensität von Au-Spitzen stark geometrieabhängig, was auf effektive Anregung von Plasmonen schließen lässt. Des Weiteren sind die Intensitäten der Streuspektren bei Au-Spitzen insgesamt deutlich höher als bei Wolfram [138]. Bei optischer Bestrahlung von Au-Spitzen haben außerdem die Polarisation und die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts

einen starken Einfluss auf die erhaltenen Streuspektren, was ebenfalls auf die Anregung von SP zurückgeführt werden kann, da eine effektivere Anregung bei der SP-Resonanzfrequenz zu erwarten ist und diese für longitudinale und transversale SP-Moden unterschiedlich sein kann [139]. Mit freien Metallspitzen lassen sich Feldverstärkungen im Bereich des 20- bis 50-fachen der Stärke des einfallenden Feldes erhalten, wie sowohl Streuexperimente [139] als auch theoretische Berechnungen [39] zeigen.

Eine Steigerung der Feldverstärkung lässt sich durch die Annäherung der Spitze an eine Metalloberfläche erzielen. Durch die in der Nähe zur Spitze befindliche Oberfläche wird die Feldverteilung der freistehenden Spitze verändert und es kommt zu einer starken lateralen Lokalisierung des Feldes in der Lücke [39]. Damit lassen sich – wie Rechnungen zeigen – Feldverstärkungen erhalten, welche die von freistehenden Spitzen bis zu einer Größenordnung übertreffen [39]. Der starke Einfluss der Metalloberfläche auf das E-Feld kann näherungsweise durch die Wechselwirkung des Spitzendipols mit dessen an der Metalloberfläche ausgebildeten Spiegeldipol erklärt werden [60]. Diese Wechselwirkung und die daraus resultierende Ausbildung höherer Multipolmoden der SP führt bei der Annäherung der Spitze an die Probe auch zu einer Verschiebung der Plasmonenresonanzfrequenz, was Rechnungen anhand einer als Sphäre modellierten Au-Spitze zeigen [140].

Mithilfe von CL-Untersuchungen wird im Rahmen dieser Arbeit überprüft, ob sich die theoretisch vorhergesagten Feldverstärkungen auch in einer erhöhten Intensität der durch den Elektronenstrahl angeregten Lumineszenz widerspiegeln. Da SP sich über den Elektronenstrahl immer anregen lassen (s. Abschn. 2.2) und eine Hauptursache für die Feldverstärkung darstellen, ist eine erhöhte CL-Intensität zu erwarten. Die an freien und modifizierten Spitzen durchgeführten CL-Messungen finden sich in Kapitel 5. Experimente zur Untersuchung des Einflusses einer Metalloberfläche in der Nähe einer Metallspitze auf die angeregte CL werden in Kapitel 6 besprochen. Zur Variation des Abstands zwischen Metallprobe und Spitze wird hierzu das in das SEM integrierte STM verwendet (s. Abschn. 3.4). In den folgenden Abschnitten werden die Experimente zur Herstellung der in den CL-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Spitzen vorgestellt.

4.2 Spitzenpräparation

Gold und Silber sind sehr weich und weisen eine hohe Duktilität auf [141]. Diese Eigenschaften ermöglichen es, Drähte dieser Metalle von wenigen Zehntel Millimetern mittels einer Metallschere im Zieh-Schneide-Verfahren zu Spitzen zurecht zu schneiden. Damit erhaltene Spitzen weisen meist einen sehr stabilen Tunnelkontakt und eine hohe Auflösung bei

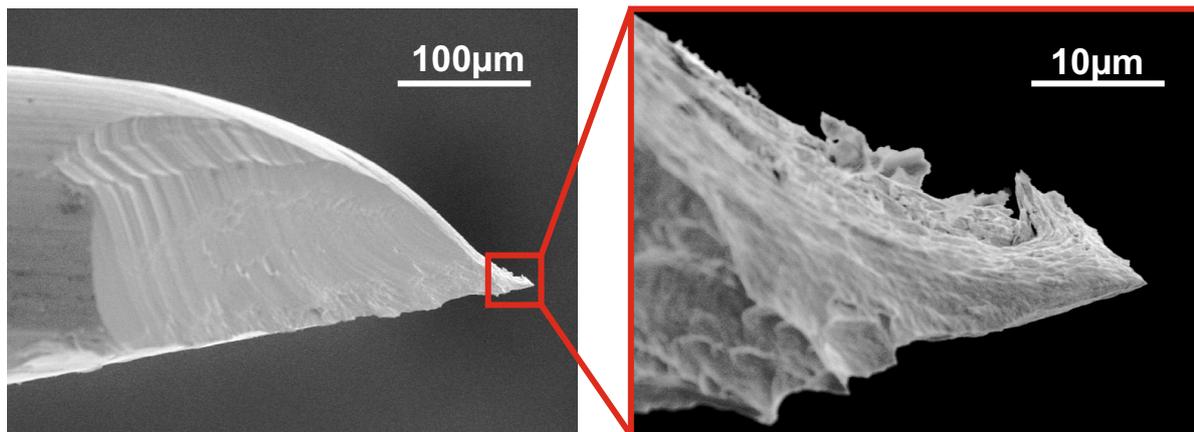


Abbildung 4.2: SEM-Bild einer durch Zieh-Schneiden hergestellten Au-Spitze mit scharfem Apex aber ungleichmäßigem rauem Verlauf am Schaft.

Verwendung im STM auf, die ausreicht, um z.B. monoatomare Stufen zur Identifikation von Terrassen auf einer Goldoberfläche abzubilden [142]. Durch das Zieh-Schneiden hergestellte Spitzen werden in dieser Arbeit für Experimente zur STML verwendet (s. Abschn. 6.2). Diese Herstellungsmethode hat aber auch Nachteile: Zum einen kann sie nicht auf harte Metalle wie Wolfram angewendet werden, zum anderen haben die so erhaltenen Spitzen keine klar definierte Oberflächenbeschaffenheit und Apexform. Die Apizes der Spitzen werden zwar mit dem Zieh-Schneide-Verfahren auch sehr spitz, allerdings ist der Verlauf vom Schaft zum Apex von Spitze zu Spitze stark unterschiedlich und generell sehr rau (s. Abb. 4.2). Für die CL-Experimente sind jedoch Spitzen mit glatter Oberfläche und definierter Geometrie notwendig, da die angeregten PSP ihre Energie ansonsten strahlend abgeben können und man die von den LSP ausgehende Strahlung so nicht mehr von der der PSP unterscheiden kann (s. Abschn. 2.2). Zur Herstellung solcher besonders scharfer und glatter Spitzen hat sich die Methode des elektrochemischen Ätzens etabliert, welche in den folgenden Unterkapiteln erläutert wird.

4.2.1 Elektrochemisches Ätzen

Methoden zur Herstellung von scharfen, reproduzierbaren Metallspitzen eines bestimmten Verlaufs vom Schaft zum Apex durch elektrochemisches Ätzen sind seit Jahrzehnten bekannt. Verschiedene experimentelle Aufbauten und Vorgehensweisen werden bei Melmed [143] zusammengefasst und einen ersten Überblick über die Herstellung von Pt-, Ir-, Au-, Pd- und Rh-Spitzen liefern Nam *et.al.* [144] in ihrem kurzen Bericht und Kommentar von 1995. Für jedes der vielzähligen Metalle, aus denen Spitzen geätzt werden können, gibt es eine große

Variation an Elektrolyten, von denen die Güte der erhaltenen Spitze abhängt [144–157]. Des Weiteren sind die angelegte Spannung, die Form und das Material der Gegenelektrode, der allgemeine Versuchsaufbau oder generell die Kombination aller Ätzbedingungen von entscheidender Bedeutung für die Herstellung der gewünschten Spitzenformen [158]. Eine systematische und theoretisch vollkommene Erklärung der elektrochemischen Spitzenätzung wird in der Literatur oft nicht gegeben bzw. ist gar nicht möglich. Dies hat häufig zur Folge, dass jede Arbeitsgruppe eigene für die individuelle Brauchbarkeit der Spitze benötigte Parameter beim Ätzvorgang finden muss.

Allen Versuchsaufbauten ist gemeinsam, dass bei der elektrochemischen Herstellung von Spitzen durch Ätzen der Draht, aus dem die Spitze geformt werden soll, als Anode in einen Elektrolyt getaucht und zwischen diesem Draht und einer geeigneten Gegenelektrode, die ebenfalls im Kontakt zum Elektrolyt steht, eine Spannung angelegt wird. Hierdurch wird der Metalldraht lokal aufgelöst und eine Spitze geätzt. Durch die Oberflächenspannung bildet sich an der Grenzfläche zwischen Spitzendraht und Elektrolyt ein Meniskus, an dem der Ätzvorgang am schnellsten abläuft. Dadurch erhält man konisch zulaufende Spitzenformen von Schaft zum Apex [159].

Wichtigste Voraussetzung bei der elektrochemischen Herstellung von scharfen Metallspitzen mit geringem Apexdurchmesser ist der richtige Zeitpunkt zur Unterbrechung des Stromflusses zwischen Spitzendraht und Gegenelektrode bei Beendigung des Ätzvorgangs. Wird der Stromfluss an der Spitze nicht rechtzeitig unterbrochen, kann es zur Überätzung und daraus resultierend zu stumpfen Spitzen kommen [153]. Die rechtzeitige Unterbrechung kann auf zwei Arten erreicht werden: zum einen mittels eines Drop-Down Mechanismus (s. Abschn. 4.2.2), zum anderen unter Verwendung eines elektronischen Cut-Off-Kreislaufs (s. Abschn. 4.2.3). Die experimentellen Details dieser beiden Methoden werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Eine weitere Methode zur Herstellung von definierten, scharfen Metallspitzen ist das Strukturieren von Drähten im Vakuum mittels eines fokussierten Ionenstrahls (FIB). Dabei treffen hochenergetische Gallium- oder Heliumionen auf die Metallprobe und tragen dabei gezielt das Metall an der bestrahlten Stelle ab. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit vereinzelt verwendet.

4.2.2 Präparation von Silber- und Wolframspitzen mittels Drop-Down-Technik

Abbildung 4.3 (a) zeigt schematisch den Aufbau, durch den Metallspitzen durch elektrochemisches Ätzen mittels Drop-Down-Technik hergestellt werden. Dieser Aufbau entspricht zu

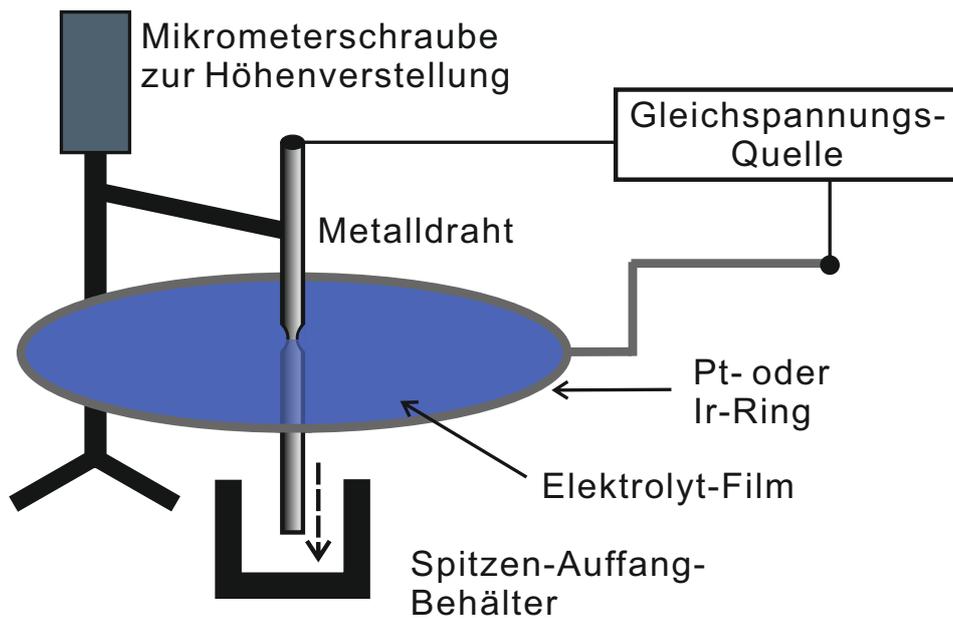


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Drop-Down-Technik für das elektrochemische Ätzen von Metallspitzen.

großen Teilen dem von Ma verwendeten Aufbau zum Ätzen von Ag- und Au-Spitzen [49]. In dieser Arbeit werden in ihm Ag- und W-Spitzen geätzt, was im Folgenden erläutert wird: Der Draht, aus dem die Spitze geätzt werden soll, wird als Anode verwendet. Als Gegenelektrode dient ein Ir-Draht mit einer Dicke von 0,5 mm, der zu einem Ring mit einem Durchmesser von 7 mm gebogen wurde. Der Metallring wird mit der Elektrolytlösung benetzt und der zu ätzende Draht wird mittig zum Ring im Elektrolyt ausgerichtet. Über eine Mikrometerschraube wird der Anodendraht so weit abgesenkt, bis etwa 7 mm des Drahtes unterhalb der Elektrolytlösung herausragen. Falls dabei die Lamelle im mit Elektrolytlösung benetzten Ring reißt, wird diese vorsichtig erneuert, da ein stabiler, nach Möglichkeit während des gesamten Ätzevorgangs einer Spitze erhalten bleibender Elektrolytfilm von großer Bedeutung für die Reproduzierbarkeit und Spitzenbeschaffenheit ist. Muss die Elektrolytlamelle mehrfach erneuert werden, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass der Metalldraht im ausgedünnten Kontaktbereich zum Elektrolyt hin verbogen wird oder anders im neu ausgebildeten Elektrolytfilm zu liegen kommt. Sobald sich zum ersten Mal ein stabiler Elektrolytfilm zwischen Anode und Kathode ausgebildet hat, wird über eine Gleichspannungsquelle eine Spannung angelegt. Der Ätzevorgang findet so lange statt, bis das Eigengewicht des Drahtes unterhalb des an der Grenzfläche zum Elektrolyt gebildeten Meniskus zu groß wird für den nicht abgeätzten, ausgedünnten Bereich, wodurch der Kontakt bricht und der untere Teil abfällt. Dies tritt im Optimalfall genau dann ein, wenn nur noch wenige Atome am Apex der daraus entstehenden Spitze in den

Elektrolyt reichen. Somit erhält man am hinunter fallenden Draht eine scharfe Spitze, welche nach gründlicher Reinigung und Überprüfung ihrer Oberflächenbeschaffenheit und Geometrie im SEM für weiteren Experimente verwendet werden kann.

Die Länge des Drahtteils unterhalb des Elektrolytfilms und somit dessen Gewicht hat einen entscheidenden Einfluss darauf – bedingt durch den sehr empfindlichen, ausgedünnten Drahtbereich am Meniskus – welche Form die Spitze aufweist und wann der Kontakt zum oberen Drahtteil abreißt. Ist der Draht zu lang und folglich schwerer, erhält man einen sehr schmal zulaufenden Schaft und meist einen stumpfen und rauen Apex, da durch das Gewicht des unteren Teils der Draht bricht, bevor der Ätzvorgang beendet ist. Dies führt häufig zu einem mehrere 100 nm breiten Apex. Ist der Draht wiederum zu kurz und folglich vergleichsweise leicht, kann es durch die Oberflächenspannung des Elektrolyts dazu kommen, dass nach Durchätzen des Drahtes der untere Teil weiterhin in der Ätzlösung hängen bleibt, was größtenteils in einer verbogenen Spitze resultiert. Der obere Teil des Spitzendrahts wird bei dieser Methode nicht als Spitze verwendet, da dieser sich nach Abfall des unteren Drahtteils weiterhin in der Elektrolytlamelle befindet und somit bei nicht sofortiger Unterbrechung des Stromflusses über einen Cut-Off-Mechanismus (s. Abschn. 4.2.3) zu einer stumpfen Spitze überätzt wird.

Aus der Literatur sind eine Vielzahl von Elektrolytlösungen zum Ätzen von Ag-Spitzen bekannt. Dabei sind Lösungen aus Salpetersäure und Ethanol [153] sowie Ammoniak bzw. Perchlorsäure in Wasser, Methanol oder Ethanol die gängigsten Elektrolyte [154, 160]. Für die in dieser Arbeit hergestellten Spitzen hat sich eine Elektrolyt-Lösung aus Perchlorsäure (70%) und Ethanol ($\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) im Verhältnis 1:3, ähnlich zu der von Zhang *et.al.* [122] verwendeten, als besonders geeignet erwiesen. Der Elektrolytfilm bleibt bei dieser Mischung in der Lamelle meist über den gesamten Ätzvorgang stabil und man erhält glatte, zum Teil sehr scharfe Ag-Spitzen.

Der zur Spitzenherstellung verwendete Ag-Draht mit einem Durchmesser von 0,25 mm wird auf etwa 2 cm zugeschnitten und dann wie oben beschrieben in die Apparatur eingebaut. Durch Anlegen einer Gleichspannung von $V_{DC} = 2 - 3 \text{ V}$ wird der Draht an der Grenzfläche zum Elektrolyt geätzt. Nach ca. 1 bis 2 min ist der Vorgang soweit fortgeschritten, dass der Draht an der Stelle, an der sich der Meniskus gebildet hat, bereits sehr weit ausgedünnt ist und der untere Teil folglich in den Auffangbehälter fällt. Nach Beendigung des Ätzvorgangs wird die Spitze gründlich in Wasser bzw. Aceton im Ultraschallbad für ca. 1 min gereinigt und die Verwendbarkeit im SEM überprüft. Eine mit dieser Methode geätzte, für optischen Experimente geeignete Ag-Spitze, welche eine glatte Oberfläche und einen sehr scharf zulaufenden Schaft sowie einen geringen Apexdurchmesser aufweist, ist in Abbildung 4.4 (a) gezeigt. Solch scharfe und glatte Ag-Spitzen wurden in den für diese Arbeit durchgeführten Ätzungen nur in geringer Reproduzierbarkeit erhalten. Oft unterschieden sich die Spitzen sowohl

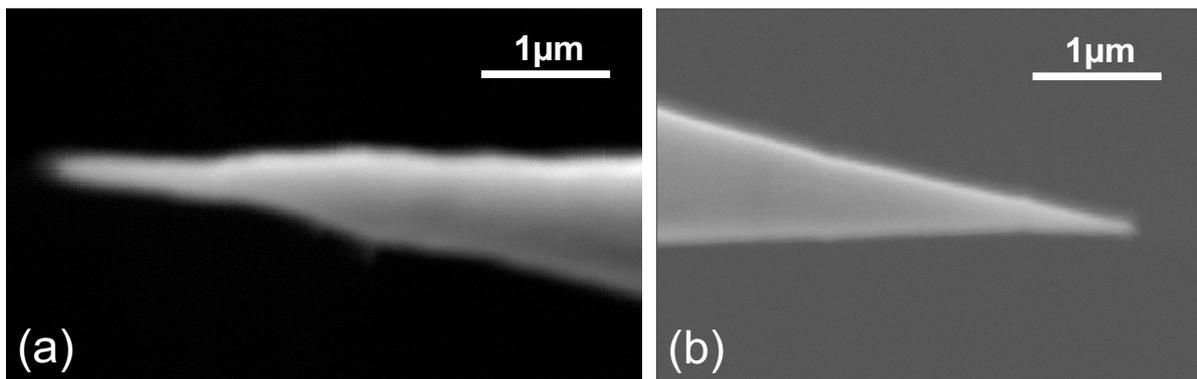


Abbildung 4.4: SEM-Bilder von mittels Drop-Down-Verfahren elektrochemisch geätzter Ag-Spitze (a) und W-Spitze (b).

im Apexdurchmesser als auch in ihrer Rauheit stark voneinander, obwohl gleiche Einstellungen zum Ätzen verwendet wurden. Aus diesem Grund wurde versucht, unter Verwendung des im folgenden Abschnitt beschriebenen Cut-Off-Mechanismus sowohl den herabfallenden als auch den weiterhin in die Elektrolytlamelle ragenden Teil des Drahtes als Spitze zu verwenden.

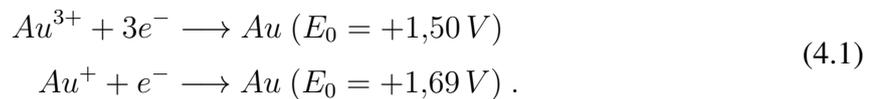
W-Spitzen werden analog zu den Ag-Spitzen im gleichen Aufbau mittels Drop-Down-Methode elektrochemisch geätzt. Als Elektrolyt eignen sich generell Lösungen der Hydroxidsalze wie KOH und NaOH [157]. In dieser Arbeit wird eine 2 M NaOH-Lösung verwendet und bei einer Gleichspannung von $V_{DC} = 4$ V ein ebenfalls 7 mm unter der Elektrolytlamelle herausragender W-Draht ($\varnothing = 0.2$ mm) für etwa 10 min geätzt, bis der untere Teil des Drahtes in den Auffangbehälter fällt. Der Draht wird ebenfalls in Aceton im Ultraschallbad gereinigt und anschließend im SEM auf dessen Verwendbarkeit für die durchgeführten optischen Experimente überprüft. W-Spitzen werden mit dieser Methode in sehr hoher Reproduzierbarkeit von über 90 % mit einem Apexradius von bis zu einigen 10 nm erhalten (s. Abb. 4.4 (b)).

4.2.3 Präparation von Goldspitzen mittels Cut-Off-Mechanismus

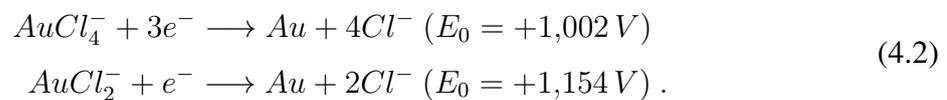
Die elektrochemische Herstellung von Au-Spitzen durch elektrochemisches Ätzen hat insbesondere durch die hervorragende Verwendungsmöglichkeit in der TERS, die mit hohen Ansprüchen an die Beschaffenheit der Spitzen gekoppelt ist, in den vergangenen Jahren an Bedeutung gewonnen und es ist eine Vielzahl von Publikationen zu diesem Thema erschienen. Boyle *et.al.* [161] haben die gängigsten Herstellungsmethoden in ihrem Artikel von 2008 zusammengefasst.

Die in der Literatur am weitest verbreiteten Elektrolyte zum elektrochemischen Ätzen von Au-Spitzen sind – neben Cyanid-Lösungen – Lösungen aus Salzsäure bzw. deren Salzen.

Diese weisen einen großen Vorteil für die Ätzung in wässrigen Lösungen auf [161]: Die Cl^- -Ionen setzen durch Komplexbildung mit dem Gold das Standardpotential der Goldoxidation herunter, welches ohne Cl^- – wie in Gleichung 4.1 zu sehen ist – für die beiden Hauptspezies Au^+ und Au^{3+} , über dem Standardpotential für die Oxidation von Wasser zu O_2 und H^+ ($E_0 = +1,23 \text{ V}$) liegt:



Entsprechend Gleichung 4.2 ermöglichen die Cl^- -Ionen durch das geringere Standardpotential bei der Komplexbildung erst die Oxidation von Gold in wässriger Lösung [162]:



Zu Beginn dieser Arbeit wurde zur Herstellung von Au-Spitzen mit Salzsäure als Elektrolyt (37 % Salzsäure gemischt mit ultrareinem Wasser im Verhältnis 1:1) ebenfalls die Drop-Down-Methode (s. Abschn. 4.2.2) verwendet. Es wurde lediglich die Ir-Gegenelektrode durch einen zu einem Ring von 7 mm Durchmesser geformten Pt-Draht ($\varnothing = 0,5 \text{ mm}$) ersetzt und die Gleichspannungsquelle durch einen Funktionsgenerator (HP3310A) ausgetauscht. Dieser erlaubte das Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung mit einer Frequenz von 50 kHz zwischen Spitzendraht und Gegenelektrode. Genauere Details zu dieser Methode sind in der Dissertation von Ma [49] und in der Diplomarbeit von Grüßer [130] zu finden. Mit dieser Methode konnten allerdings nur wenige für die durchzuführenden Experimente geeignete Spitzen hergestellt werden. Das lag vor allem an der Instabilität der Elektrolytlamelle über die gesamte Ätzdauer von 3 bis 5 min und die dadurch häufig erforderliche Erneuerung des Elektrolytfilms während des Ätzvorgangs für die Herstellung einer Spitze. Um die Instabilität der Elektrolytlamelle zu umgehen, bot es sich an, den Ätzvorgang im Becherglas durchzuführen und den oben aus dem Elektrolyt ragenden Drahtteil als Spitze zu verwenden.

Da es bei manueller Abschaltung der Spannung nach Beendigung des Ätzvorgangs (s. Abschn. 4.2.1) durch die zu lange Reaktionszeit zur Überätzung und folglich zur Abstumpfung der Spitze kommen kann, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein elektronischer Cut-Off-Mechanismus entworfen, der die Spannung nach Beendigung des Ätzvorgangs in wenigen μs automatisch unterbricht. Zur Detektion der Beendigung wurde, wie für viele der in der Literatur beschriebenen Cut-Off-Kreisläufe [151, 152, 163], der Sprung im Stromsignal detektiert, der durch das Abfallen des unteren in den Elektrolyt reichenden Drahtteils entsteht. Dadurch

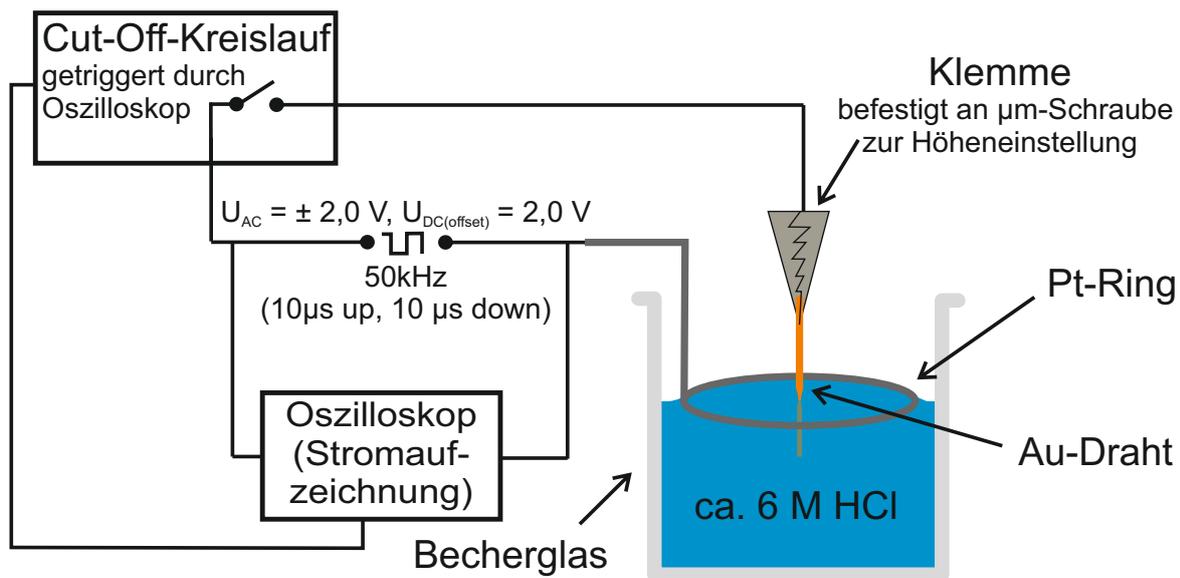


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Aufbaus zur elektrochemischen Ätzung von Au-Spitzen mittels Cut-Off-Kreislauf.

konnte der obere Teil des in den Elektrolyt tauchenden Spitzendrahtes als Spitze verwendet werden, da dieser durch die nahezu instantane Spannungsunterbrechung nicht überätzt wurde und folglich scharf blieb. Der verwendete Aufbau zur Ätzung mit dem Cut-Off-Kreislauf ist schematisch in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Parameter für die Ätzung von geeigneten Spitzen, wie die Cut-Off-Schwelle, der angelegte Spannungsbetrag oder die Spannungsform wurden systematisch zusammen mit C. Kühn im Rahmen einer Bachelorarbeit [164] untersucht.

Die Details der Durchführung, die Funktionsweise des entworfenen Cut-Off-Mechanismus sowie Gründe für die guten Spitzeneigenschaften bei diesen Einstellungen werden hier zusammengefasst: Die Pt-Gegenelektrode wird waagrecht mittig in die im Becherglas befindliche Elektrolytlösung aus etwa 6 M HCl eingetaucht, bis sie vollständig von Elektrolytlösung umgeben ist. Anschließend wird sie wieder soweit angehoben, bis der Ring durch die Oberflächenspannung des Elektrolyten noch vollständig bedeckt ist, aber etwa 25% des Rings oberhalb der Elektrolytoberfläche liegt (s. Abb. 4.5). Es wird ein etwa 1 cm langes Stück Au-Draht (99,999% Wieland) mit einem Durchmesser von 0,25 mm als Anode über eine Klemme in die Vorrichtung eingespannt. Mittels einer Mikrometerschraube wird dieser etwa 2 bis 3 mm tief mittig zum Pt-Gegenelektrodenring in die Elektrolytlösung eingetaucht.

Bei ersten Ätzversuchen von Au-Spitzen in diesem Aufbau mit Gleichspannung von $U_{DC} = 4 \text{ V}$ konnten Spitzen mit sehr glatten Oberflächen erhalten werden. Das kann mit der elektropolierenden Wirkung des Elektrolyten, die bei hohen Stromdichten auftritt erklärt

werden [143]. Die Spitzen waren allerdings auch sehr stumpf, da es zu starker Gasentwicklung durch die Oxidation von Wasser und Chlorid bzw. die Reduktion von Protonen an den Elektroden kam und somit der Elektrolytfilm keinen stabilen Meniskus um den Au-Draht ausbilden konnte.

Da – im Falle eines über die gesamte Ätzdauer stabilen Elektrolytfilms – mittels Drop-Down-Methode bei angelegter Wechselspannung scharfe Spitzen erhalten wurden, wurden Ätzungen mit Wechselspannung auch mit dem Cut-Off-Mechanismus durchgeführt. Die mit einem HP (3310A) Funktionsgenerator und einer sinusförmigen Wechselspannung mit unterschiedlicher Frequenz und unterschiedlichen Spannungsbeträgen durchgeführten Ätzungen ergaben geeignete Spitzen mit nur sehr geringer Reproduzierbarkeit, welche vermutlich in der nach wie vor beobachtbaren Gasbildung an den Elektroden und der dadurch schwankenden Elektrolytoberfläche begründet war. Zur Verringerung der Gasbildung wurden anschließend an die Wechselspannungsexperimente Ätzungen mit kurzzeitigen Spannungspulsen zur Spitzenherstellung durchgeführt. Dazu wurde ein HP (8082A) Pulsgenerator als Spannungsquelle verwendet, der eine große Variation der Pulsdauer, des Puls-Pause-Verhältnisses sowie der Pulsform erlaubt. Damit konnten die für die optischen Experimente am besten geeigneten Au-Spitzen erhalten werden.

Es wurde eine Vielzahl von Variationen der zuvor genannten Parameter getestet [164]. Hierbei wurden die angelegten Spannungspulse direkt und der Stromverlauf, der sich für den Ätzvorgang ergab, indirekt über einen Shunt-Widerstand an einem Oszilloskop (DSO9064A, Agilent Technologies) aufgezeichnet und beobachtet. Das Oszilloskop diente auch als Detektor der Beendigung des Ätzvorgangs und leitete die Unterbrechung der Spannungsversorgung ein. Der Betrag der Amplitude des indirekt aufgezeichneten Stromverlaufs nahm mit zeitlich voranschreitendem Ätzvorgang und dabei an der Grenzfläche dünner werdendem Au-Draht stetig ab. War der Draht durchgeätzt, kam es zu einem Sprung im Stromverlauf bzw. im entsprechenden Spannungssignal zu deutlich niedrigerem Betrag der Amplitude, da durch das Abfallen des in die Elektrolytlösung reichenden Drahtstücks eine deutlich geringere Elektrodenoberfläche zur Verfügung stand. Unterschritt das Stromsignal einen am Oszilloskop vorgegebenen Schwellenwert, führte dies zur sofortigen Unterbrechung der angelegten Spannung zwischen den Elektroden. Vom Zeitpunkt der Detektion des Stromabfalls bis zur Unterbrechung der angelegten Spannung vergingen dabei nur Bruchteile von Millisekunden, was zur Folge hatte, dass der obere Teil des Au-Drahts nicht überätzt wurde und somit als Spitze dienen konnte. Die am besten für die CL geeigneten Spitzen erhielt man mit rechtwinkligen Spannungspulsen von $U_{Up} = 4 \text{ V}$ für je $t_{Up} = 10 \mu\text{s}$ mit dazwischenliegenden Pause-Perioden von ebenfalls $t_{Down} = 10 \mu\text{s}$ Dauer und einer Spannung U_{Down} zwischen 0 und 0,5 V.

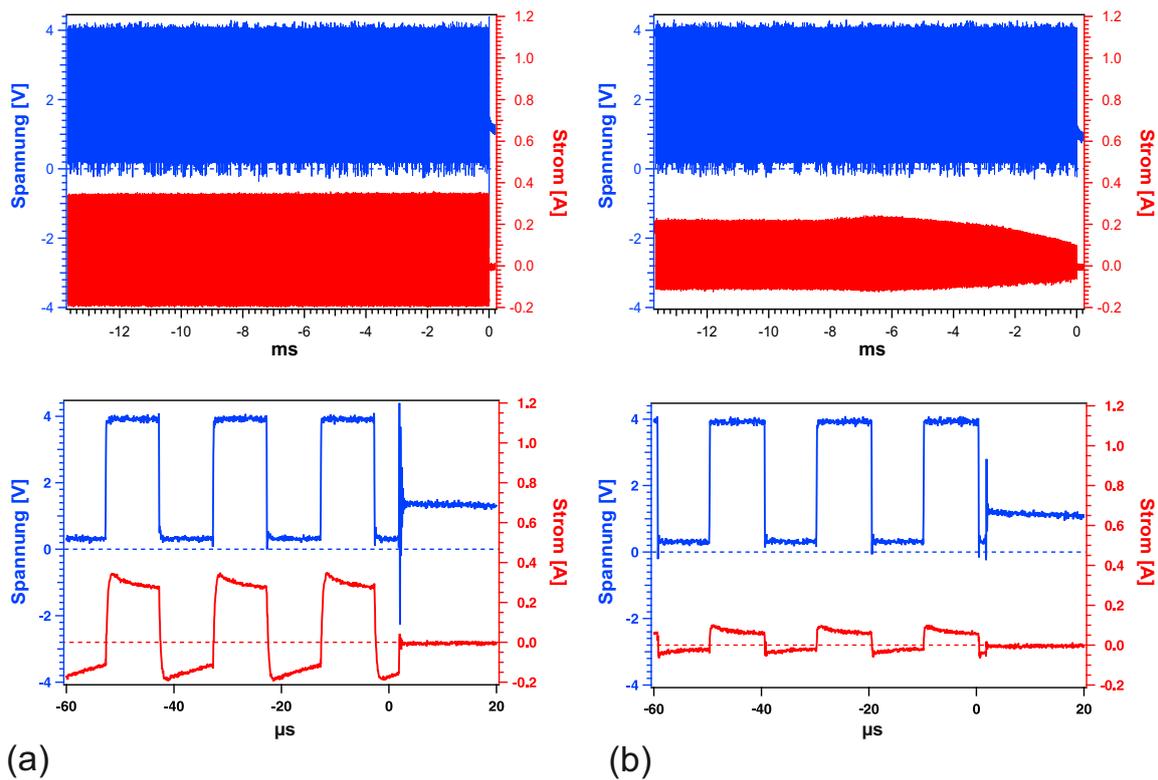


Abbildung 4.6: Beispielhafter Verlauf der Spannung (blau) und des Stroms (rot) bei gepulstem Ätzzvorgang mit optimalem Puls-Pause-Verhältnis jeweils über einen Zeitraum von mehreren ms (oben) und für die letzten 60 μs (unten) vor manueller bzw. durch den Cut-Off-Kreislauf eingeleiteten Spannungsunterbrechung zu Beginn des Ätzzvorgangs (a) bzw. bei Abbruch des Ätzzvorgangs durch den Cut-Off-Mechanismus (b).

In Abbildung 4.6 ist beispielhaft der Spannungs- und Stromverlauf für eine Ätzung mit $U_{Down} = 0,35 \text{ V}$ zu sehen. Bei der Betrachtung der Diagramme erkennt man einige Auffälligkeiten: Die interessanteste Beobachtung ist der negative Stromfluss in den Pause-Perioden zwischen den Pulsen. Beträgsmäßig beläuft sich der 'Pause-Strom' in etwa auf 50 % des 'Puls-Stroms' während $U_{Up} = 4 \text{ V}$. Dies gilt sowohl zu Beginn des Ätzzvorgangs als auch kurz vor Beendigung der Ätzung durch den Cut-Off-Kreislauf. Die Amplitude des Stromsignals nimmt während des Ätzzvorgangs stark ab. Dies wird sowohl bei der Betrachtung der Einhüllenden des Stromsignals (s. Abb. 4.6 (oben)) als auch bei der Betrachtung der drei letzten Pulse vor der Spannungsunterbrechung (s. Abb. 4.6 (unten)) deutlich. Zu Beginn der Ätzung liegt der Maximalwert der Amplitude bei 0,37 A bzw. -0,18 A, am Ende liegt er bei 0,069 A bzw. -0,035 A für t_{Up} bzw. t_{Down} . Wie man in Abbildung 4.6 (b) (oben) sehen kann, fällt die Amplitude des Stromsignals in den letzten 6 ms vor Beendigung der Ätzung ($t = 0$) stark ab. Dies liegt am Abfallen des in die Elektrolytlösung ragenden Drahtteils. Der leichte Anstieg der

Einhüllenden des Stromsignals zwischen -8 und -6 ms vor Abfallen des Signals wird vermutlich durch Schwankungen der Elektrolytgrenzfläche an den Elektroden aufgrund von Bläschenbildung verursacht.

Bei der systematischen Variation des Schwellenwerts zur Beendigung des Ätzzvorgangs stellte sich ein Wert von ca. 70 mA als geeignet heraus. Wird dieser Minimalstrom nicht mindestens einmal in einer Puls-Pause-Periode erreicht, gibt das Oszilloskop einen Triggerpuls aus, der über die elektronische Schaltung in wenigen μs die Spannungsversorgung unterbricht. Wie in Abbildung 4.6 (b) (unten) zu sehen ist und bereits zuvor erwähnt wurde, wurde im besprochenen Experiment während des letzten Spannungspuls eine maximale Stromamplitude von 69 mA erhalten, wodurch der Schwellenwert nicht mehr erreicht und dadurch der Cut-Off-Mechanismus ausgelöst wurde.

Bei Betrachtung des Spannungssignals bei Spannungsunterbrechung sieht man, dass nach dem Zeitpunkt der Spannungsunterbrechung (um $t = 0$ ms) die Spannung nicht sofort auf 0 V zurück geht. Obwohl die Spannung erst nach etwa 10 ms auf einen konstanten Wert relaxiert, sollte die Spitze nach Spannungsunterbrechung kaum weitergeätzt werden, da, wie man im Stromsignal erkennen kann, dessen Wert bei Spannungsunterbrechung sofort auf nahezu 0 A zurück geht (s. Abb. 4.6 (unten)).

Eine Abschätzung der Menge des während des gesamten Ätzzvorgangs oxidierten Golds ergibt, dass 60 - 80 % des Oxidationsstroms in die Goldoxidation fließen und folglich nur 20 bis maximal 40 % in Nebenprozesse wie die Oxidation von H_2O bzw. Cl^- fließen können. Da folglich auch der Großteil der während eines positiven Spannungspulses von 4 V für 10 μs fließenden Ladung zur Goldoxidation führen muss, genügt die geflossene Ladung neben dieser nur zur Oxidation maximal einer Monolage Sauerstoff, von der somit nur ein geringer Teil wirklich als O_2 von der Oberfläche desorbieren könnte. Der Großteil wurde im darauffolgenden 'Pause-Puls', bei dem ein Reduktionsstrom fließt (s. Abb. 4.6), wieder reduziert, was eine Erklärung für die beobachtete, verringerte Gasbildung liefert. Durch die damit verbundene höhere Stabilität der Elektrolytoberfläche werden die Spitzen sehr scharf. Neben der möglichen Reduktion von Sauerstoffatomen an der Au-Oberfläche werden durch den partiellen Reduktionsstrom auch die während der positiven Spannungspulse um die Au-Elektrode gebildeten $[\text{AuCl}_x]^-$ -Komplexe teilweise reduziert bzw. desorbiert. In beiden Fällen können im darauffolgenden Spannungspuls aufgrund der frei gewordenen Adsorptionsplätze Cl^- -Ionen an der Au-Elektroden adsorbiert werden, welche die Oxidation des Golds voran treiben und somit ein Grund für die geringe Gesamtdauer von ca. 20 s für die Ätzung einer Spitze sein können. Darüber hinaus erhält man während der kurzen positiven Spannungspulse ähnlich hohe Stromdichten wie bei der Gleichspannungszätzung und dadurch ebenfalls eine elektropolierende Wirkung, was zur glatten Oberfläche der Au-Spitzen führt.

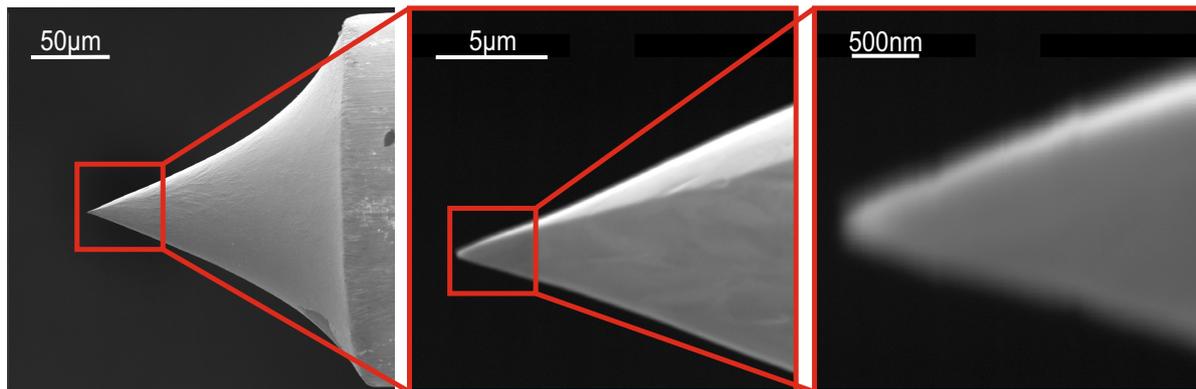


Abbildung 4.7: SEM-Bild einer unter Verwendung eines Cut-Off-Kreislaufs geätzten Au-Spitze.

Die Möglichkeit zur Reduktion von zuvor oxidiertem Gold durch den Reduktionsstrom während der Pause-Perioden macht die Notwendigkeit der Asymmetrie zwischen partiellem Oxidations- und Reduktionsstrom deutlich. In den durchgeführten Ätzungen mussten die Spannungspulse so eingestellt werden, dass ein positiver Nettostrom erhalten wurde. War dies nicht der Fall erhielt man meist sehr raue und stumpfe Spitzen und die Dauer der Ätzung verlängerte sich erheblich, durch die vermehrte Rückreduktion von $[\text{AuCl}_x]^-$ -Komplexen zu Gold.

Die nach Beendigung des Ätzvorgangs erhaltenen Au-Spitzen wurden wie die Ag- und W-Spitzen im Ultraschallbad in Wasser bzw. Aceton für 1 min gereinigt und anschließend zur Überprüfung der Verwendbarkeit für die optischen Experimente in das SEM eingeschleust. Im Gegensatz zu den Ag- und W-Spitzen besaßen die auf diese Art geätzten Au-Spitzen einen breiteren Öffnungswinkel am Apex, da der Schaft durch das fehlende Eigengewicht nicht elongiert wurde. Die Spitzen wiesen aufgrund der zuvor diskutierten positiven Einflüsse der gepulsten Ätzung eine geringe Rauheit und einen Apexradius von ca. 50-100 nm auf, wodurch sie sehr gut für die CL-Experimente geeignet waren. Das SEM-Bild einer durch diese Methode geätzten Au-Spitze ($U_{Up} = 4 \text{ V}$, $t_{Up} = 10 \text{ ms}$; $U_{Down} = 0 \text{ V}$, $t_{Down} = 10 \text{ ms}$) ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

4.3 Modifizierung der Spitzen

Wie bereits im ersten Abschnitt dieses Kapitels erläutert (s. Abschn. 4.1), wird die Feldverstärkung und die Ausbildung von LSP an freien Metallspitzen neben der Geometrie der Spitze – insbesondere am Apex – vor allem auch durch die Länge des Schafts beeinflusst [131]. Im Gegensatz dazu werden die Feldverstärkung und die optischen Eigenschaften von kleinen Metall-NP in erster Linie durch dipolare Moden der SP bestimmt (s. Abschn. 2.2.2). Durch die

geometrischen Randbedingungen der NP können LSP sehr effektiv angeregt werden und es kann so zu vergleichsweise höheren Feldverstärkungen kommen. Entsprechend ist auch eine erhöhte CL für NP zu erwarten. Da die Resonanzfrequenz der LSP von der Größe und Form der Nanostruktur, in der sie lokalisiert sind, abhängt, lässt sich das Maximum der Feldverstärkung bzw. der emittierten Strahlung durch Größen- und Konturvariation über einen großen Wellenlängenbereich variieren [165, 166].

Um den Einfluss des Spitzenschafts zu verringern und die herausragenden optischen Eigenschaften von NP – besonders auch im Hinblick auf eine Anwendung im Bereich der TERS – zu untersuchen, wurden Au- und Ag-NP auf unterschiedliche Weise an Apizes von Spitzen angebracht. Die NP wurden zum einen durch elektrochemische Abscheidung an optisch inaktive W- und C-Spitzen angebracht, zum andern wurde versucht, Au-NP durch Reduktion von Goldsalzen, die an Au-Spitzen angebracht wurden, zu erhalten. Neben Metall-NP können auch Fluoreszenzemitter als lokale Strahlungsquelle dienen. Durch die große Auswahl an kommerziell erhältlichen Fluoreszenzfarbstoffen erlauben auch sie eine sehr große Bandbreite an potentiell emittierter Strahlung. Deshalb wurde getestet, ob sie direkt an Au-Spitzen chemisorbiert werden können. Die einzelnen Versuchsdurchführungen zur Modifikation der Spitzen sind in den folgenden Abschnitten aufgeführt. Die Ergebnisse zu den CL-Untersuchungen der modifizierten Spitzen folgen zusammen mit denen an freien Metallspitzen im nächsten Kapitel (s. Kap. 5).

4.3.1 Anbringung von Nanopartikeln durch elektrochemische Abscheidung

Zur Anbringung von Plasmon-aktiven Metall-NP an eine Metallspitze gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten: Neben Methoden, bei denen die Partikel durch Molekularkleber [167–169], Kapillarkräfte [170], Coulomb-Wechselwirkung [171] oder alternierende Stromdi-elektrophorese [172] befestigt werden, sind Methoden, bei denen die Partikel über chemische Reaktion z.B. durch photolytische Reduktion [173] angebracht werden, bekannt.

In Zusammenarbeit mit X. Ma wurde eine Methode entwickelt, um Au- und Ag-NP an optisch inaktive Spitzen aus Wolfram und Kohlenstoff durch elektrochemische Abscheidung anzubringen. Eine ausführliche Betrachtung der elektrochemischen Vorgänge, die zur lokalen Abscheidung der NP an den Apizes der Spitzen führen, und die Details zur Durchführung wurden vor Kurzem in einem Letter veröffentlicht [174]. Die Methode, bei der ein experimenteller Aufbau verwendet wird, der dem für die elektrochemische Mikrostrukturierung entspricht [175, 176], wird hier deshalb nur kurz erläutert: Wie man in der schematischen Skizze des Aufbaus zur Abscheidung in Abbildung 4.8 (a) sehen kann, wird eine Metallspitze über

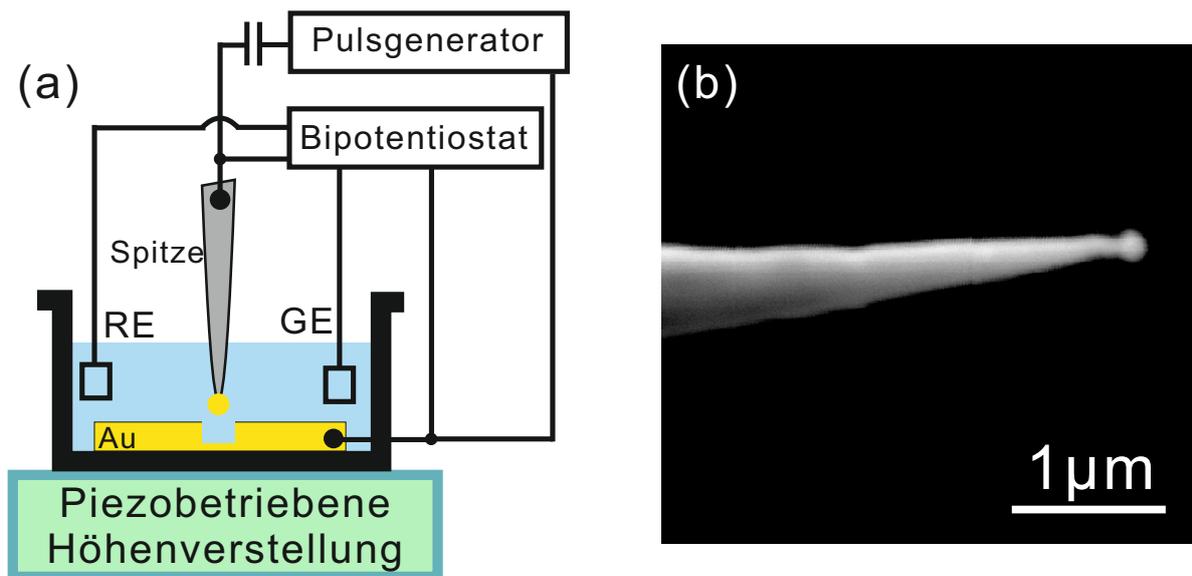


Abbildung 4.8: (a): Schematische Darstellung des Aufbaus zur elektrochemischen Abscheidung von Metall-NP auf Metallspitzen; (b): SEM-Bild eines Au-NP abgeschieden auf einer W-Spitze.

einer Opferelektrode aus dem abzuscheidenden Metall angebracht. Die Basislinienpotentiale zwischen ihnen werden mithilfe eines Bipotentiostaten unter der Verwendung von Pt-Elektroden als Gegenelektrode (GE) und Pseudo-Referenzelektrode (RE) geregelt. Ein Pulsgenerator (HP8130A) erzeugt kurze Spannungspulse von 30 ns mit einer Spannung von 5,6 V bei einem Puls-Pause-Verhältnis von 1:9 für die Gesamtzeit des Abscheidungs Vorgangs von mehreren 10 s. Diese polarisieren das als Opferelektrode dienende Metall positiv, wodurch es zu dessen Auflösung kommt, und die Spitze negativ, was zur lokalen Abscheidung des aufgelösten Metalls am Apex führt. Als Elektrolyt dient 1 M LiCl/Dimethylsulfoxid, welcher sich zur Auflösung von Gold und Silber bereits bei elektrochemischen Mikrostrukturierungsexperimenten als geeignet erwiesen hat [177]. Der Vorteil des Elektrolyts ist ein ausgeprägter Doppelschichtbereich zwischen -0,3 und 0,4 V, der zu einer hohen Irreversibilität der Auflösung bzw. Abscheidung führt [174]. Aus diesem Grund tritt ohne angelegten Spannungspuls bei den gewählten Basislinienpotentialen für die optisch inaktive Spitze und die Opferelektrode aus Gold bzw. Silber von $\Phi_{Spitze} = -0,1 \text{ V}$ und $\Phi_{Elektrode} = 0 \text{ V}$ keine Reaktion auf.

Durch Variation des Abstands zwischen Probe und Spitze im Bereich zwischen 100 und 300 nm oder der Gesamtdauer des Abscheidungs Vorgang im Bereich zwischen 10 und 40 s können mittels dieser Methode NP mit Durchmessern von 60 nm bis zu 1 µm erhalten werden. Kleinere NP könnten dabei theoretisch durch noch kürzere Spannungspulse erhalten werden

[174]. Das SEM-Bild einer durch diese Methode auf einer W-Spitze angebrachten Au-Sphäre mit einem Radius von etwa 100 nm ist in Abbildung 4.8 (b) gezeigt.

4.3.2 Anbringung von Nanopartikeln durch Reduktion von Goldsäure

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten CL-Untersuchungen an elektrochemisch geätzten Au-Spitzen wurden vereinzelt Bereiche am Schaft der Spitzen mit stark erhöhter Photonennrate in der PM und deutlich von der SP- oder TR-Signatur abweichendem Verlauf mit hohem Intensitätsmaximum im kurzwelligen sichtbaren Bereich im CL-Spektrum beobachtet. Es war naheliegend, dass es sich um an der Au-Spitze anhaftende Verunreinigungen aus auskristallisiertem Goldsäuresalz der Ätzlösung handeln könnte, da Goldsäure-Kationen bei der Oxidation von Gold in chloridhaltiger Lösung entstehen (s. Gl. 4.2). Diese Annahme wurde gemeinsam mit M. Vallon im Rahmen einer Vertiefungsarbeit [178] überprüft. Dazu wurde sowohl die bei der elektrochemischen Herstellung von Au-Spitzen anfallende Ätzlösung, deren gelbliche Färbung nach dem Ätzen mehrerer Au-Spitzen ebenfalls einen deutlichen Hinweis auf die entstanden Goldsäure darstellt [141], als auch kommerzielle Goldsäurelösung unterschiedlicher Konzentration mittels CL untersucht. Beide Lösungen wurden dazu auf mit einem Au-Film (200 nm) und einer Chrom-Haftschrift (5 nm) bedampften Glasplättchen aufgebracht und im Exsikkator getrocknet. Dabei erhielt man eine feste Phase von länglichen, glasig schimmernden Nadeln auf dem Au-Film, welcher anschließend zur Untersuchung mittels CL in das SEM eingebaut wurde.

Bei der Bestrahlung der Goldsäureproben erhielt man in beiden Fällen sehr intensitätsstarke Spektren. Die Maxima der Spektren lagen jedoch im langwelligen Spektralbereich zwischen 600 und 900 nm und wiesen eine Verschiebung der Position des Intensitätsmaximums sowie eine Steigerung der Intensität mit steigender Bestrahlungsdauer auf. Somit können Goldsäuresalze nicht als Erklärung für die vereinzelt am Schaft der Au-Spitzen auftretenden Bereich gesteigerter CL-Intensität dienen. Allerdings deuten die Lage des Intensitätsmaximums der CL der Goldsäureproben sowie die Beobachtung, dass die Goldsäureproben nach der Bestrahlung im SEM eine rötliche Färbung an der Oberfläche aufweisen, stark auf die Reduktion der Goldsäure zu Au-NP hin.

Henglein und Meisel [179, 180] haben gezeigt, dass es möglich ist, Au-NP photokatalytisch durch einen Radikalmechanismus aus Goldsalzen herzustellen. Da Radikalreaktionen immer über Eielektronenmechanismen ablaufen, sollten diese Reaktionen auch durch einen Elektronenstrahl eingeleitet werden können. Dies konnte in unserem Arbeitskreis von Halka *et.al.* [181] für die Reduktion von Silbernitrat gezeigt werden. Die erwartete analoge Herstel-

lung von Au-NP aus Goldsäure sollte folglich auch verwendet werden, um NP am Apex von Metallspitzen anzubringen.

Zur Erleichterung der Interpretation durch den Ausschluss von Verunreinigungen wurde in den durchgeführten Versuchen lediglich kommerzielle Goldsäure verwendet. Hierzu wurde zunächst versucht, Goldsäure an Au-Spitzen im Exsikkator auskristallisieren zu lassen. Dabei konnte nur sehr wenig Salz der Goldsäure in sehr unreproduzierbarer Weise an die Spitze angebracht werden; das Salz haftete vermehrt am Schaft der Spitze und nicht an deren Apex. Deshalb wurde versucht, die Goldsäure direkt am Apex der Au-Spitze durch Anlegen einer Hochspannung und der daraus entstehenden Koronaentladung [182] in einer mit HCl-Gas angereicherten Atmosphäre zu erzeugen. Dabei wurde wie folgt vorgegangen: Eine elektrochemisch geätzte Au-Spitze wird über einem mit rauchender Salzsäure gefüllten Becherglas senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche und einem Abstand von wenigen mm eingespannt. Anschließend wird ein Plastikbehälter über die Spitze und das Becherglas gestellt, um eine möglichst stark mit HCl angereicherte Atmosphäre um die Spitze zu erzeugen. Mittels einer Hochspannungsquelle wird für 5 min eine Spannung zwischen 3 und 10 kV – je nach Experiment mit positiver oder negativer Polarität – an die Au-Spitze angelegt, während ein auf Masse liegender Pt-Draht, der in die HCl-Lösung getaucht wird, als Gegenelektrode dient. Durch geeignete Wahl von Vorwiderständen wird der fließende Strom auf einen Wert im Bereich zwischen 0,1 und 20 μA eingestellt.

Das SEM-Bild einer auf diese Art mit einer Spannung von $U = +9900 \text{ V}$ modifizierten Au-Spitze ist in Abbildung 4.9 (b) zu sehen. Beim Vergleich mit dem SEM-Bild derselben Spitze vor der Modifizierung ist eine deutliche Veränderung der Spitze erkennbar (s. Abb. 4.9 (a)): Durch die Koronaentladung ist eine in erster Näherung als Sphäre zu betrachtende, raue und mit Poren durchsetzte Struktur mit einem Radius von ca. 25 μm auf der Spitze entstanden. Diese Sphäre befindet sich allerdings nicht direkt am Apex, sondern seitlich am Schaft. Der Vergleich zeigt des Weiteren einen deutlich stumpferen Apex und einen nicht mehr gleichförmig zulaufenden Schaft. Bei der Koronaentladung muss folglich ein Teil des Goldes der Spitze für die entstandene Sphäre mit dem HCl umgesetzt worden sein. Der Vergleich mit dem SEM-Bild in Abbildung 4.9 (c), welches nach dem einminütigen Eintauchen der modifizierten Spitze in Wasser im Ultraschallbad aufgenommen wurde, bestätigt diese Hypothese. Die Sphäre ist dort nicht mehr an der Spitze zu sehen, wodurch die Veränderung des Schafts der Au-Spitze durch die Koronaentladung noch deutlicher wird. Es ist klar zu erkennen, dass nach der Koronaentladung weniger Gold im Bereich um 50 μm hinter dem Apex am Schaft vorhanden ist. Das Verschwinden der Sphäre zeigt klar, dass sie größtenteils aus einem wasserlöslichen Salz, vermutlich aus den bei der Koronaentladung vorhandenen Elementen Gold, Chlor und Wasserstoff und somit einem Goldsäuresalz oder Goldchlorid, besteht.

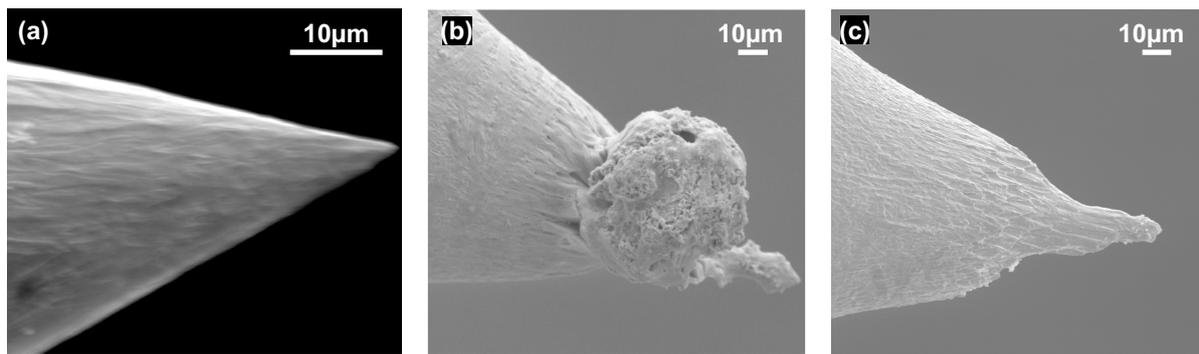


Abbildung 4.9: SEM-Bilder einer Au-Spitze, modifiziert durch das Anlegen einer Hochspannung ($U = +9900 \text{ V}$, $t = 5 \text{ min}$) in durch konzentrierte Salzsäure erzeugter HCl-Atmosphäre, vor (a) und nach (b) der Modifizierung, sowie nach anschließendem Spülen der modifizierten Spitze in H_2O im Ultraschallbad (c).

Bei der Betrachtung der Spitze im optischen Mikroskop direkt nach der Koronaentladung erschien die Sphäre rötlich. Auch weitere Spitzen, die nach der Koronaentladung bei positiven Polaritäten unter dem optischen Mikroskop betrachtet wurden, ließen eine rötliche Sphäre erkennen. Dahingegen konnte man bei Spitzen, an die bei der Koronaentladung eine negative Hochspannung angelegt wurde, goldgelblich schimmernde Kugeln am Apex unter dem optischen Mikroskop beobachten. Die Farben deuten ebenfalls auf die Entstehung von Goldsäure (HAuCl_4 , goldgelb, stark hygroskopisch) und Goldchlorid (AuCl_3 , roter Feststoff) hin[141].

Sollte bei der Koronaentladung Goldsäure oder Goldchlorid und folglich Gold in oxidierter Form entstehen, kann dieses vermutlich durch den Elektronenstrahl zu Gold bzw. Au-NP reduziert werden. Deshalb wurde durch eine Variation der Spannung, der Zeit sowie des bei der Koronaentladung fließenden Stroms durch die Wahl unterschiedlicher Vorwiderstände versucht, die stattfindende Reaktion so zu steuern, dass sich die Produkte direkt am Apex der Spitze bilden. Anschließend sollten sie durch den Elektronenstrahl zu Au-NP reduziert werden.

Die Ergebnisse der CL-Untersuchungen einer mit durch geeignete Parameter modifizierten Spitzen, bei der die Produkte der Koronaentladung am Apex der Spitze angelagert wurden, sowie die zur Interpretation benötigten Ergebnisse der CL-Messungen der Vorversuche mit Goldsäure auf einer Au-Oberfläche werden in Abschnitt 5.3.2 beschrieben und diskutiert.

4.3.3 Anbringung von Fluoreszenzfarbstoffen als lokale Emitter

Fluoreszenzfarbstoffe spielen eine wichtige Rolle in der chemischen und biologischen Sensorik [183], in Studien zum Förster-Resonanz-Energie-Transfer [184], und in der SERS [158]. Für SERS-Experimente haben sich insbesondere Rhodaminfarbstoffe wie Rhodamin 6G und

Rhodamin B (RhB) als Testsysteme mit zusätzlichem Resonanz-Raman-Effekt etabliert [160, 185, 186]. Dabei spielt die Wechselwirkung mit Plasmonmoden der Substrate eine wichtige Rolle [187, 188]. Insbesondere bei Edelmetallsubstraten oder unter Verwendung von Au- und Ag-NP können die LSP und PSP mit den Farbstoffen wechselwirken und so zu einer Lumineszenzverstärkung beitragen [189–191].

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, Fluoreszenzfarbstoffe an die Apizes von Au-Spitzen zu adsorbieren. So kann die Wechselwirkung der an unterschiedlichen Stellen an der Spitze mit der Elektronenstrahl angeregten SP mit den Fluoreszenzfarbstoffen untersucht werden. In den durchgeführten Versuchen wurde RhB als Farbstoff gewählt, da dessen Absorptionsmaximum im Bereich der Au-SP-Resonanz liegt.

Zur Adsorption von RhB wurden die Au-Spitzen – möglichst nur bis zur Bedeckung derer Apizes – für 2 h in ein Schnappdeckelglas mit 10^{-4} M RhB-Lösung getaucht. Anschließend wurden sie aus der Lösung gezogen, unter Stickstoffstrom getrocknet und in das SEM zur CL-Untersuchung eingebaut. Die Ergebnisse zu den mit RhB modifizierten Spitzen finden sich in Abschnitt 5.3.3.

5 Kathodolumineszenz von freien Metallspitzen und modifizierten Spitzen

Freie Metallspitzen können als optische Antennen fungieren, welche die Umwandlung optischer Strahlung des Fernfeldes in ein elektromagnetisches Nahfeld ermöglichen und umgekehrt (s. Abschn. 4.1). Die Hauptursache dafür ist die Anregung von SP. Zum einen können je nach Struktur der Spitze LSP ausgebildet werden, die generell strahlend abklingen können, und zum anderen können angeregte PSP durch die geometrischen Rahmenbedingungen am Apex der Spitze ebenfalls strahlend abklingen. Der Einfluss der Spitzengeometrie auf das elektromagnetische Nahfeld, d.h. die Länge der Spitze, der Apexradius und der Öffnungswinkel, wurde theoretisch ausführlich untersucht (s. Abschn. 4.1) [131].

Experimentell wurden erste Untersuchungen mittels CL an freien Au- und Ag-Spitzen von Ma in dessen Dissertation [49] durchgeführt und im Rahmen der Diplomarbeit von Grüber [130] erweitert. Die Ergebnisse letzterer stellen den Ausgangspunkt dieser Arbeit dar und werden teilweise zusammen mit den weiterführenden Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit zu freien Metallspitzen durchgeführt wurden, in den folgenden Abschnitten besprochen. Diese Messungen dienen neben der Gewinnung genereller Erkenntnisse als Vergleich für die CL-Messungen an modifizierten Spitzen (s. Abschn. 5.3) und für die Messungen zur FECL durch eine sich in der Nähe zu einer Metalloberfläche befindliche Spitze (s. Abschn. 6.1).

5.1 Kathodolumineszenz von Silberspitzen

Ag-Spitzen weisen durch den sehr geringen Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante im kompletten sichtbaren Spektralbereich von Silber (s. Abschn. 2.5) eine größere Feldverstärkung als Au-Spitzen auf [122]. Sie werden deshalb für TERS-Experimente oft bevorzugt, obwohl sie im Vergleich zu Au-Spitzen deutlich oxidationsanfälliger sind.

Ein Grund für die Feldverstärkung ist die Anregbarkeit von SP an der Spitze, welche im Folgenden mithilfe von CL-Messungen experimentell untersucht werden soll. Bei diesen CL-Messungen wurden elektrochemisch geätzte Ag-Spitzen mit dem Elektronenstrahl im SEM bestrahlt. Das dabei emittierte Licht wurde zum einen in Abhängigkeit der Anregungsposition beim Abrastern der Spitze mit dem Elektronenstrahl aufgenommen. Zum anderen wurde der spektrale Verlauf des emittierten Lichts bei der punktuellen Bestrahlung einer Stelle auf der Spitze aufgezeichnet (s. Kap. 3).

5.1.1 Abhängigkeit der Kathodolumineszenz von der Spitzenbeschaffenheit

In Abbildung 5.1 sind die Ergebnisse einer CL-Messung an einer mittels Drop-Down-Technik (s. Abschn. 4.2.2) elektrochemisch geätzten Ag-Spitze ($U_{DC} = 2,0 \text{ V}$) dargestellt. Im SEM-Bild der damit erhaltenen Ag-Spitze (s. Abb. 5.1 (a)) ist am Schaft ca. $10 \mu\text{m}$ vom Apex entfernt ein leichter Knick sichtbar, der vermutlich durch eine Verbiegung des ausgedünnten Drahtes durch den im Abzug herrschenden Luftzug verursacht wurde. Im Bereich des Knicks ist die Oberfläche sehr rau, während der Bereich um den Apex im SEM-Bild vergleichsweise glatt erscheint. Der Apex selbst weist einen Radius von ca. 450 nm auf. Abbildung 5.1 (b) zeigt die dazugehörige PM, die beim Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl (15 keV , $1,1 \text{ nA}$) bei einer Verweilzeit von 5 ms/Pixel aufgenommen wurde. Die maximale Anzahl an Photonen des emittierten Lichts – die Photonenrate – von $370 \text{ Photonen/Pixel}$ wurde im rauen Bereich um den Knick am Schaft gemessen. Dahingegen ist die Photonenrate im Bereich zwischen Knick und Apex der Spitze, ab dem die Spitze im SEM-Bild glatt erscheint, deutlich geringer. Durch die Aufnahme von Spektren bei der punktuellen Bestrahlung von Positionen am und in der Nähe des Apex sowie im Bereich des Knicks sollten die Gründe für die unterschiedlichen Photonenraten näher untersucht werden. Die aufgenommenen CL-Spektren (15 keV , $2,5 \text{ nA}$, Integrationszeit: 20 s) sind in Abbildung 5.1 (c) zu sehen, die Positionen der bestrahlten Stellen sind im SEM-Bild eingezeichnet (s. Abb. 5.1 (a)).

Das Spektrum von Position 1 wurde bei der Bestrahlung der Ag-Spitze direkt am Apex erhalten, das von Position 3 beim Bestrahlen einer vergleichsweise glatten Stelle am Schaft ca. 500 nm von Position 1 entfernt. Es weist eine nur etwa halb so große Gesamtintensität wie das Spektrum von Position 1 auf. Der scheinbare Widerspruch, der sich aus dem Vergleich mit der PM (s. Abb. 5.1 (b)) ergibt, die an diesen Positionen eine vergleichbare Photonenrate zeigt, konnte durch eine vergrößerte Betrachtung der PM in diesem Bereich geklärt werden: Durch die hohe Photonenrate im Bereich des Knicks sind am Apex unterschiedliche Photonenraten in der Farbgebung nur schwer auseinander zu halten. In dem Bereich um Position 3 bzw. 1

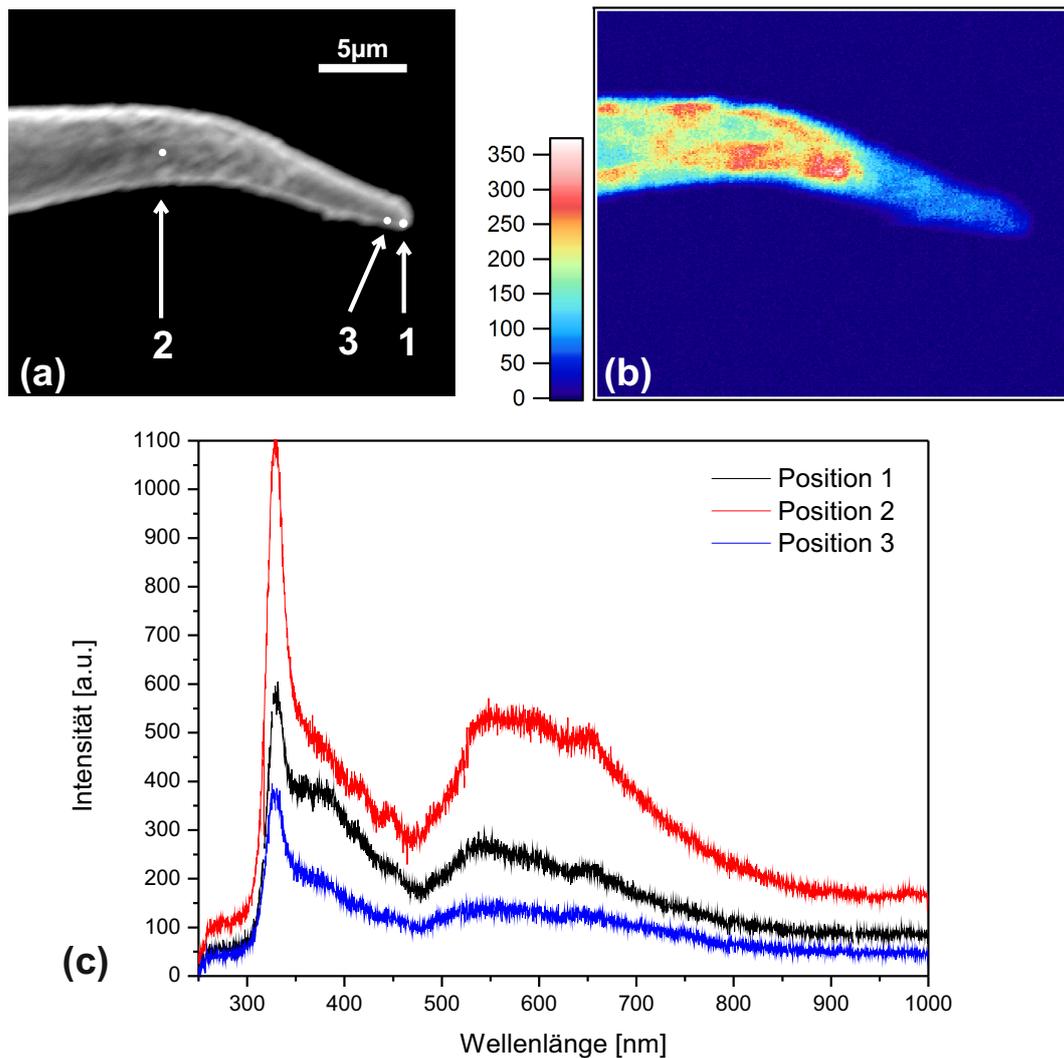


Abbildung 5.1: (a): SEM-Bild einer elektrochemisch geätzten Ag-Spitze; (b): korrespondierende PM (15 keV, 1,1 nA, Verweildauer: 5 ms/Pixel) der Ag-Spitze; (c): Spektren, erhalten beim fokussierten Bestrahlen (15 keV, 2,5 nA, Integrationszeit: 20 s) der Spitze an in (a) markierten Positionen.

sind bei Anpassung der Farbskala allerdings Unterschiede von mehreren 10 % bezüglich der Anzahl der Photonen pro Pixel zu beobachten. Da eine exakte Positionierung des Elektronenstrahls beim verwendeten hohen Strahlstrom schwierig war (s. Abschn. 3.1), kann es sein, dass bei der Bestrahlung genau diese Bereiche bestrahlt wurden. Darüber hinaus ist es aufgrund der Dreidimensionalität der untersuchten Strukturen und der dadurch entstehenden unterschiedlichen Sammlung des Lichts durch den Parabolspiegel (s. Abschn. 3.2) bei der Bestrahlung an unterschiedlichen Stellen einer nicht flachen Probe, schwierig absolute Intensitäten der

Spektren von verschiedenen Positionen zu vergleichen. Der Vergleich der Verhältnisse einzelner Peaks innerhalb eines Spektrums mit denen aus anderen Spektren erlaubt dennoch wichtige Rückschlüsse.

Das Spektrum von Position 1 zeigt einen stark ausgeprägten schmalen Peak bei 330 nm, an den sich ab 360 nm eine breite Schulter anschließt. Die Schulter weist eine zwischen 355 und 385 nm gleichbleibende, etwa 30 % geringere maximale Intensität auf als die des Peaks bei 330 nm, welche ab 385 nm ins Längerwellige bis etwa 470 nm auf die halbe Intensität abfällt. Daran schließt sich ein leicht intensitätserhöhter Bereich zwischen 500 und 750 nm an, der eine schwach ausgeprägte Modenstruktur aufweist und dessen Intensitätsmaximum bei ca. 550 nm etwa 35 % der Intensität des Peaks bei 330 nm besitzt. Der schmale Peak bei 330 nm (3,75 eV) tritt sehr genau bei der charakteristischen Energie der BP von Silber auf [119]. Er ist auch in den weiteren Spektren dieser Spitze bei gleicher Wellenlänge zu finden und kann folglich auf die strahlende Energieabgabe der BP zurückgeführt werden [49], weshalb er in der folgenden Diskussion als BP-Peak bezeichnet wird. Das Spektrum von Position 3 weist ebenfalls einen stark ausgeprägten BP-Peak auf. Die Schulter bei 360 nm ist allerdings nur sehr gering ausgeprägt und die Intensität fällt ab 355 nm kontinuierlich bis 470 nm von ca. 50 auf 20 % der Intensität des BP-Peaks ab. Auch im langwelligen Spektralbereich zwischen 500 und 750 nm ist nur eine geringfügig erhöhte Intensität von etwa 30 % der Intensität des BP-Peaks ohne ausgeprägte Modenstruktur beobachtbar.

Die stark ausgeprägte Schulter im Spektrum von Position 1 deutet auf eine effektive strahlende Energieabgabe von SP am Apex hin, da eine gesteigerte Feldverstärkung im Bereich bei 350 nm anhand von theoretischen Berechnungen auf eine lokalisierte SP-Mode zurückgeführt wird [131]. Die Modenstruktur, die sich im spektralen Verlauf des emittierten Lichts bei der Bestrahlung an Position 1 am Apex im intensitätserhöhten langwelligen Bereich zeigt, deutet auf die Anregung weiterer LSP-Moden hin. Die im Verhältnis zum BP-Peak deutlich geringer ausgeprägte Schulter an Position 3 im Vergleich zu Position 1 deutet darauf hin, dass die durch den Elektronenstrahl angeregten SP nur in sehr geringem Maß zu Licht gestreut werden. Die Gründe dafür können zum einen in der sehr glatte Oberfläche an dieser Stelle gesucht werden, welche die Auskopplung der SP an das Fernfeld nicht erlaubt und zum anderen in der Propagationslänge der SP, welche bei diesen Wellenlängen für Silber im Bereich von einigen 100 nm liegt [192]. So ist es möglich, dass die PSP den Apex der Spitze großteils nicht erreichen und dort weder LSP anregen können noch direkt zu Licht gestreut werden können. Folglich kommen die unterschiedlichen Verhältnisse der Intensitäten vom BP-Peak und den weiteren Peaks zwischen den Spektren von Position 1 und 3 in erster Linie durch die Entfernung der bestrahlten Position zum Apex und der damit verbundenen geringeren Möglichkeit

zum Ausbilden von LSP, sowie zum strahlenden Abklingen der PSP zustande. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus der Dissertation von Ma [49].

Das Spektrum von Position 2 im rauhen Bereich um den Knick am Schaft der Spitze zeigt in Übereinstimmung mit der Photonenerate der PM die höchste Gesamtintensität von allen drei Spektren. Der BP-Peak ist abermals der am stärksten ausgeprägte Peak. An ihn schließt sich auch an dieser Position eine Schulter bei 360 nm an. Diese ist im Verhältnis zum BP-Peak wieder schwächer ausgeprägt und ähnelt im Verlauf der von Position 3. Die Intensität fällt ebenfalls von 355 bis 470 nm kontinuierlich von etwa 45 auf 25 % der BP-Peak-Intensität ab. Es sind allerdings zwei schwach ausgeprägte Peaks in dem abfallenden Verlauf bei 410 und 450 nm zu erkennen. Des Weiteren weist das Spektrum einen intensitätserhöhten Bereich zwischen 500 und 800 nm auf, mit stärker ausgeprägter Modenstruktur als im Spektrum von Position 1 und einer Intensität, die wie die kurzwellige Schulter 45 % der BP-Peak-Intensität aufweist.

Aufgrund des Abstands zum Apex der Spitze und der Erkenntnisse aus dem Vergleich der Spektren von Position 1 und 3 kann davon ausgegangen werden, dass die Intensitätserhöhung nicht durch einen Spitzeneffekt hervorgerufen wird. Die Rauheit des Bereichs scheint vielmehr der Grund für die gesteigerte Intensität zu sein, insbesondere für die Spektralbereiche ab 350 nm: Die Rauheit der Oberfläche liegt wie man am SEM-Bild erkennen kann teilweise in der Größenordnung von mehreren 10 nm, was der Größe von Ag-NP entspricht. Deshalb kann vermutlich ein Großteil der emittierten Strahlung auf in diesen Bereichen lokalisierte SP zurückgeführt werden. Diese weisen aufgrund der unterschiedlichen Größe der NP unterschiedliche Resonanzwellenlänge auf (s. Abschn. 2.2.2), was die auftretende Modenstruktur im Spektrum erklären kann. Das CL-Spektrum eines Kratzers in einer Silberfolie weist eine ähnliche Modenstruktur auf, die ebenfalls auf lokalisierte SP-Moden zurückgeführt wurde [49]. Da die PSP geometrieunabhängig sind, ist ein Beitrag zur Lumineszenz, der durch ihr strahlendes Abklingen hervorgerufen wird, im gesamten Spektrum zu erwarten. Sie können sowohl am Apex der Spitze als auch an Rauheiten effektiv strahlend abklingen, weshalb dort ein PSP-Anteil an der CL sehr wahrscheinlich ist. Vergleicht man das Spektrum von Position 1 bei der Bestrahlung des Apex mit dem von Position 2 bei der Bestrahlung der rauhen Oberfläche, ist der deutlichste Unterschied die sowohl relativ zum BP-Peak als auch zur Schulter höhere Intensität im langwelligen Spektralbereich von Position 2. Somit liegt unter Berücksichtigung der bisherigen Interpretationen die gesteigerte Intensität in diesem Bereich in erster Linie an der emittierten Strahlung, die von den LSP ausgeht. Im Umkehrschluss ist die nur im Spektrum der Position 1 stark ausgeprägte Schulter ein möglicher Hinweis auf einen höheren Anteil an PSP zur CL, über deren Anregung die am Apex lokalisierte SP-Mode ausgebildet wird.

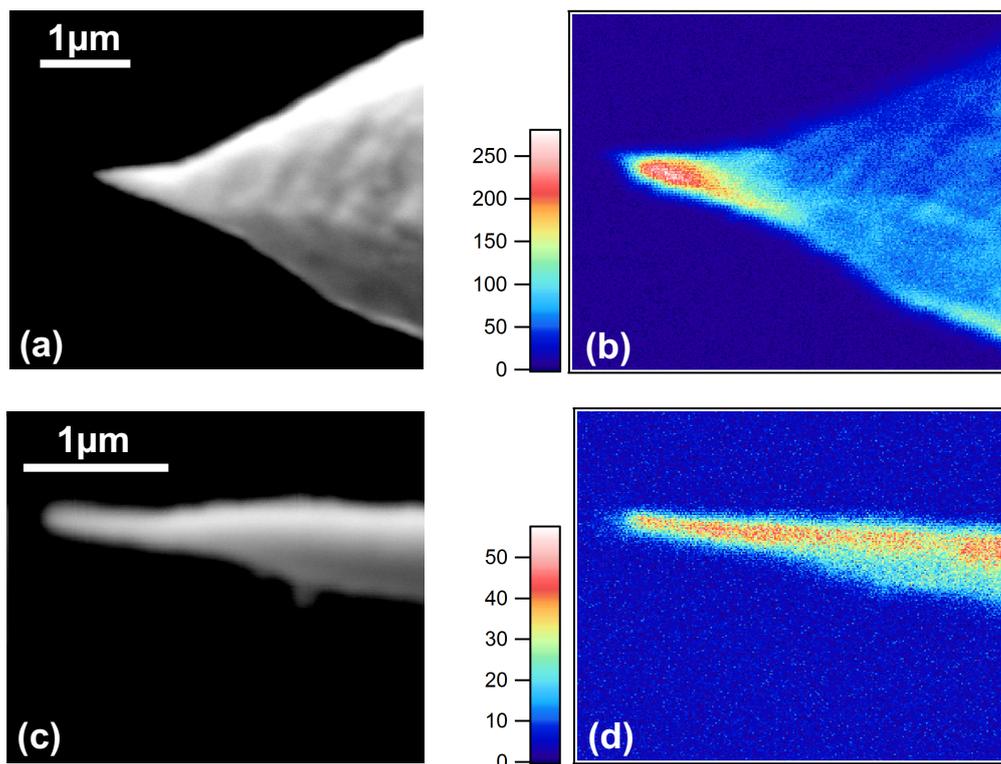


Abbildung 5.2: (a) und (c): SEM-Bilder von elektrochemisch geätzten Ag-Spitzen unterschiedlicher Geometrie; (b) und (d): korrespondierende PM (15 keV, 1,1 nA, Verweilzeit: 10 ms/Pixel).

5.1.2 Einfluss der Geometrie

Abbildung 5.2 (a) und (c) zeigen die SEM-Bilder zweier mittels Drop-Down-Methode elektrochemisch geätzter Ag-Spitzen mit unterschiedlichem Verlauf vom Schaft zum Apex und (b) bzw. (d) die dazugehörigen PM (15 keV, 1,1 nA, Verweildauer: 10 ms/Pixel).

Die lange Verweilzeit von 10 ms/Pixel bei der PM-Aufnahme der beiden in Abbildung 5.2 gezeigten Spitzen führte zu deutlichem Intensitätsverlust mit zunehmender Aufnahmezeit. Durch die starke Intensitätsabnahme konnten in diesem Experiment anschließend keine aussagekräftigen Aufnahmen des spektralen Verlaufs der CL erhalten werden. Die starke Intensitätsabnahme ist dabei in erster Linie auf die Ablagerung von Kohlenstoff und Polycarbonaten auf den Spitzen zurückzuführen, welche durch die Reduktion von organischen Restgasen in der Vakuumkammer durch den Elektronenstrahl entstehen. Zum Zeitpunkt dieser Messungen wurde das SEM noch durch eine Öldiffusionspumpe evakuiert. Dies hatte eine hohe organische Restgasmenge zur Folge, was innerhalb kurzer Zeit zur starken Bedeckung der Spitzen mit daraus reduzierten Kohlenstoffverbindungen führte. Im Laufe dieser Arbeit wurde die

Vakuumpumpe durch eine Turbomolekularpumpe ausgetauscht, was zu einer deutlichen Verlangsamung der Intensitätsabnahme führte.

Der Einfluss der Geometrie auf die CL wird bei einem Vergleich der beiden PM deutlich: Die Photonennrate der schmalen langen Spitze (s. Abb. 5.2 (c)), welche über deutlich mehr als $3\ \mu\text{m}$ konisch vom Apex zum Schaft auseinander läuft, bleibt in der PM (s. Abb. 5.2 (d)) entlang der gesamten Spitze an der Mittelachse von Apex bis zum Ende des aufgezeichneten Bereichs mit im Mittel etwa 40 Photonen/Pixel nahezu konstant. Dahingegen lässt sich in der PM der am Schaft breiteren Spitze (s. Abb. 5.2 (b)) am Apex eine um mehr als 5-fach höhere Photonennrate als am Schaft erkennen. Die Spitze aus Abbildung 5.2 (c) weist einen durchgängig konischen Verlauf auf und hat gemäß der von Zhang *et.al.* [131] verwendeten Größen zur Beschreibung (s. Abb. 4.1 (a)) eine sehr große Länge L und einen geringen Öffnungswinkel α . Dahingegen verläuft die gedrungene Spitze aus Abbildung 5.2 (a) bis etwa $1\ \mu\text{m}$ vor dem Apex sehr breit und ab dort mit einer etwas abgesetzten, kegelförmigen und glatt zulaufenden Spitze bis zu einem sehr scharfen Apex von weniger als $100\ \text{nm}$ Radius. Die Länge L der eigentlichen Spitze ist folglich mit unter $1\ \mu\text{m}$ eher kurz und der Öffnungswinkel α ist deutlich größer als bei der Ag-Spitze in Abbildung 5.2 (c). Da ansonsten die Aufnahmebedingungen für beide Spitzen gleich und auch die Rauheit und der Radius der Apizes vergleichbar sind, muss die erhöhte Photonennrate der gedrungenen Spitze auf die Geometrie zurückzuführen sein. Die Berechnungen von Zhang *et.al.* [131] mittels Finite-Element-Methode ergaben eine deutlich von der Spitzenlänge abhängige Feldverstärkung, welche auf eine gesteigerte Anregung von LSP in kurzen Spitzen im Vergleich zu langen zurückgeführt wurde. Da die beiden in diesem Experiment untersuchten Spitzen einen vergleichbaren Apexradius aufweisen, kann die beobachtete erhöhte Photonennrate im Bereich um den Apex in Abbildung 5.2 (b) im Einklang mit der Theorie auf die effektive Anregung von LSP am Apex der gedrungenen Spitze und deren strahlender Energieabgabe zurückgeführt werden.

Die fehlenden spektralen Messungen lassen eine genauere Untersuchung dieser beiden Spitzen nicht zu. Die Ergebnisse der im vorigen Unterabschnitt besprochenen Ag-Spitze und die in der Dissertation von Ma [49] gezeigten Experimente stehen allerdings sehr gut im Einklang mit den obigen Schlussfolgerungen.

5.1.3 Vergleich mit Silbernanoartikeln

Um ein besseres Verständnis von der Anregung der SP und deren Lokalisierung unter verschiedenen Rahmenbedingungen zu gewinnen, wurden zum Vergleich mit den Ag-Spitzen auch Ag-NP unterschiedlicher Größe mittels CL untersucht. Die Partikel wurden von V. Halka durch die Reduktion eines geschmolzenen Silbernitratfilms auf Tantal durch den Elektronen-

beschuss (15 keV, 0,6 nA) im SEM abgeschieden [181]. Das SEM-Bild eines Bereichs einer Tantaloberfläche mit darauf abgeschiedenen und in erster Näherung kugel- bzw. würfelförmigen Ag-NP ist in Abbildung 5.3 (a) zu sehen. Die zugehörige PM (15 keV, 1,1 nA, Verweilzeit: 5 s/Pixel) ist in Abbildung 5.3 (b) gezeigt. Bei der Bestrahlung von kleinen Partikeln und bei der Bestrahlung von Stellen zwischen zwei Partikeln wurde eine auffällig erhöhte Photonennrate erhalten. Vier Stellen mit erhöhter Photonennrate wurden im Anschluss an die PM-Aufnahme spektral untersucht. Dazu wurde der Elektronenstrahl mit den gleichen Einstellungen wie zur Aufnahme der PM punktuell auf die in (a) markierten Stellen fokussiert. Die dabei erhaltenen Spektren (Integrationszeit: 20 s) sind in Abbildung 5.3 (c) dargestellt.

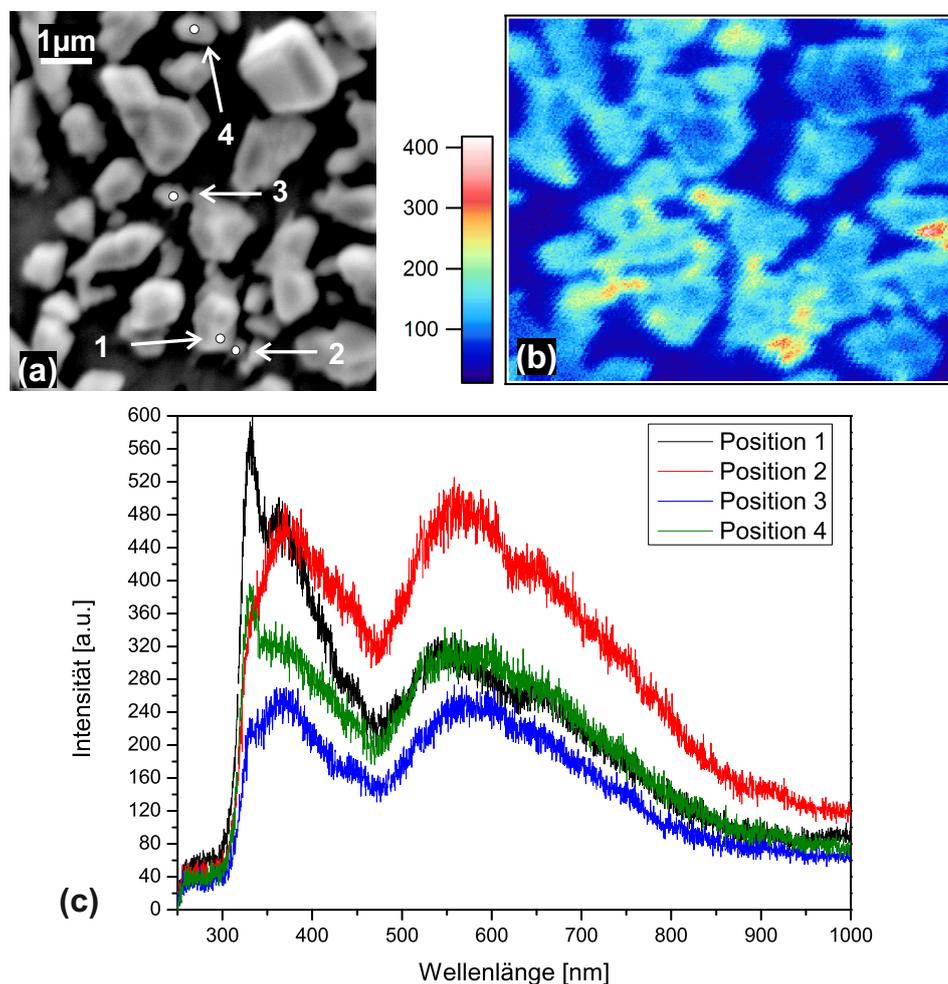


Abbildung 5.3: (a): SEM-Bild von Ag-NP unterschiedlicher Größe, abgeschieden aus einem Silbernitratfilm auf Tantalsubstrat unter Elektronenbestrahlung (15 keV, 0,6 nA); (b): zugehörige PM (15 keV, 1,1 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel); (c): CL-Spektren (15 keV, 1,1 nA, Integrationszeit: 20 s) der in (a) markierten Positionen.

Das größte spektral untersuchte Partikel (Position 1) ist etwa 1400 nm x 900 nm groß. Das Spektrum dieser Stelle weist einen stark ausgeprägten BP-Peak bei 330 nm auf und einen daran anschließenden Peak bei 360 nm mit etwa 20 % geringerer Intensität als der des BP-Peaks. Ab diesem Peak fällt die Intensität bis zu 470 nm kontinuierlich ab. Anschließend an das Minimum weist das Spektrum im sichtbaren Spektralbereich einen intensitätserhöhten Bereich mit zwei Peaks getrennt durch ein lokales Minimum bei ca. 620 nm auf, aber ohne klar ersichtliche Modenstruktur. Die Intensität dieses Bereichs ist weniger als halb so groß wie die des BP-Peaks.

Das Minimum bei ca. 620 nm war in nahezu allen spektralen Messungen wenn auch unterschiedlich ausgeprägt zu Beginn dieser Arbeit zu finden. Dieses Minimum könnte durch einen Fehler bei der Detektion der Strahlung im Monochromator oder der CCD-Kamera bedingt sein, wodurch der längerwellige Peak im intensitätserhöhten Bereich nicht real wäre. Die spektrale Aufzeichnung des Lichts einer W-Lampe zur Bestimmung der Detektorkennlinie konnte diese Vermutung allerdings nicht bestätigen und ein möglicher Fehler durch das Zusammensetzen der Teilspektren ist auch auszuschließen.

Das nächstkleinere bestrahlte Partikel mit den Maßen von 500 nm x 800 nm an Position 4 weist etwa ein Drittel der Größe des an Position 1 bestrahlten Partikels auf. Der spektrale Verlauf ist allerdings sehr ähnlich, wenn auch mit deutlich geringerer Gesamtintensität. Der BP-Peak ist wieder deutlich zu erkennen und daran anschließend findet sich ebenfalls eine zum Langwelligen hin abfallende Schulter bei 360 nm, welche keinen klar ausgeprägten Peak aufweist. Des Weiteren ist auch in diesem Spektrum ein intensitätserhöhter Bereich zwischen 500 und 800 nm sichtbar, welcher eine schwache Modenstruktur erkennen lässt. Das Verhältnis der Intensitäten der Schulter bei 360 nm zum BP-Peak ist dem an Position 1 sehr ähnlich. Dahingegen ist der langwellige intensitätserhöhte Bereich an Position 4 im Vergleich zum BP-Peak stärker ausgeprägt und weist eine nahezu gleich hohe Intensität wie die der kurzwelligen Schulter auf.

Der ausgeprägte Peak bzw. die Schulter bei 360 nm und der intensitätserhöhte Bereich im Langwelligen deuten unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den CL-Messungen der elektrochemisch geätzten Ag-Spitze (s. Abschn. 5.1.1) stark auf die Anregung von SP hin. Dabei scheint das strahlende Abklingen der SP am großen Partikel an Position 1 – im Gegensatz zu kleineren Partikeln – im kurzwelligen Spektralbereich effektiver zu sein als im langwelligen, was die unterschiedlichen Verhältnisse der Intensitäten zwischen dem kurzwelligen Peak und dem intensitätserhöhten Bereich im Langwelligen an den beiden Positionen suggerieren. Dies legt einen bereits zuvor angesprochenen unterschiedlichen Beitrag von LSP und PSP zur emittierten Strahlung für diese zwei Spektralbereiche nahe. Möglicherweise haben strahlend abklingende PSP einen größeren Anteil an der Schulter bei 360 nm, während diese nur

einen geringen Beitrag zur Intensität im langwelligen sichtbaren Bereich des CL-Spektrums liefern. Für die in diesem Bereich auftretende erhöhte Intensität kann ein zusätzlicher Anteil an der emittierten CL von LSP eine Erklärung sein. Dies würde auch die teilweise auftretende Modenstruktur in diesem Bereich erklären. Somit könnte das unterschiedliche Intensitätsverhältnis der Spektren an Position 1 und 4 durch eine gesteigerte Möglichkeit zur Ausbildung von LSP im kleineren Partikel an Position 4 verursacht sein.

Die Partikel, die an Position 2 bzw. 3 bestrahlt wurden, sind mit einem Ausmaß von 100 nm x 100 nm bzw. 200 nm x 600 nm deutlich kleiner als die von Position 1 und 4. In den Spektren dieser beiden Positionen ist kein deutlicher BP-Peak bei 330 nm zu erkennen. Dafür sind jeweils ein verbreiteter Peak bei 365 nm sowie ein intensitätserhöhter Bereich im Sichtbaren mit gleicher Intensität des Hauptpeaks bei etwa 565 nm zu sehen. Die Peaks in beiden Spektren sind im Vergleich zu denen von Position 1 und 4 um etwa 5 nm rotverschoben. Der nicht beobachtete BP-Peak deutet darauf hin, dass die BP nur bis zu einer gewissen Partikelgröße angeregt werden können, welche bei den Partikeln an Position 2 und 3 unterschritten ist. Da die TR bei Silber nur einen geringen Beitrag zur CL liefert, wie CL-Messungen an einer Ag-Folie gezeigt haben [49], stammt die emittierte CL dieser Partikel in erster Linie von der Anregung und dem strahlenden Abklingen der SP.

Die hohe Intensität bzw. Photonrate im Spektrum bzw. der PM bei der Bestrahlung des kleinsten Ag-NP an Position 2 ist unter Berücksichtigung des fehlenden BP-Anteils an der CL besonders auffällig. Ein möglicher Grund für die hohe Intensität könnte die unmittelbare Nähe zum Ag-NP an Position 1 sein. Durch eine Wechselwirkung der SP der einzelnen Partikel können sich möglicherweise lokalisierte GP zwischen ihnen ausbilden (s. Abschn. 2.2.3), welche die eingestrahlte Energie in einem sehr kleinen Bereich lokalisieren und strahlend wieder abgeben können. Der geringe Abstand zwischen den Partikeln kann auch die Rotverschiebung des Peaks erklären, da ein geringer Abstand zwischen zwei NP eine Rotverschiebung der dipolaren SP-Moden durch die Kopplung zwischen den Partikeln hervorruft [193].

In diesem Abschnitt konnte die effektive Anregung von SP an Ag-Spitzen durch einen Elektronenstrahl gezeigt werden. Dabei wurde der Einfluss der Geometrie auf die Möglichkeit der Ausbildung von LSP an Ag-Spitzen deutlich. Außerdem wurde gezeigt, dass es durch die unmittelbaren Nähe zweier Ag-NP, welche beide SP-aktiv sind, zu einer Wechselwirkung kommen kann, die die CL-Intensität weiter erhöht. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich Ag-BP nur bei NP bis zu einer bestimmten Größe anregen lassen. Dahingegen können BP an Ag-Spitzen an allen Stellen angeregt werden und tragen einen großen Teil zur emittierten CL bei.

5.2 Kathodolumineszenz von Goldspitzen

Au-Spitzen sind durch ihre Oxidationsunempfindlichkeit sowie ihre kostengünstige und unaufwendige Herstellung über das Zieh-Schneide-Verfahren oder durch elektrochemisches Ätzen und ihre optischen Eigenschaften neben Ag-Spitzen die am häufigsten für optische Experimente – zum Beispiel in der TERS – verwendeten Spitzen. Obwohl auch sie eine hohe Feldverstärkung um das 20- bis 50-fache des eingestrahlten Feldes aufweisen können [39, 136], haben Experimente von Ropers *et.al* [194] zur optischen Anregung von PSP an einer Au-Spitze durch ein in den Schaft strukturiertes Gitter und deren Auskopplung am Apex gezeigt, dass die Spitze zwar als lokaler Emitter dient, jedoch nur wenige Prozent des eingestrahlten Lichts wieder am Apex ausgestrahlt wird.

Ma konnte für elektrochemisch mittels Drop-Down-Methode geätzte Au-Spitzen zeigen, dass die CL zu großen Teilen durch die TR hervorgerufen wird [49]. Allerdings konnte er bei der spektralen Untersuchung an verschiedenen Spitzenpositionen einen geringen SP-Beitrag zur CL beobachten. Die Möglichkeit zur Auskopplung der angeregten SP hing dabei sehr stark von der Geometrie der von Ma untersuchten Spitzen ab und eine Ausbildung von LSP konnte nicht beobachtet werden [49].

5.2.1 Kathodolumineszenz von Goldspitzen mit großem Öffnungswinkel

Für einen Vergleich mit den Ag-Spitzen wurden im Rahmen dieser Arbeit Au-Spitzen mit einem großen Öffnungswinkel α mittels CL untersucht. Abbildung 5.4 zeigt die CL-Messungen an der bereits in Abbildung 4.7 gezeigten, elektrochemisch geätzten Au-Spitze, die zum Erhalt einer frischen unbestrahlten Oberfläche um 180° gedreht wurde. Der im Vergleich zu den Ag-Spitzen größere Öffnungswinkel ist im SEM-Bild zu erkennen (s. Abb. 5.4 (a)). In Abbildung 5.4 (b) ist die zum SEM-Bild korrespondierende PM (15 keV, 1,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) der Spitze gezeigt. Man erkennt eine der Form der Spitze entsprechende homogene Verteilung der Photonenzahl, welche ihr Maximum von 84 Photonen/Pixel entlang der Mittelachse hat und von Apex bis zum linken durch den Aufnahmebereich der PM begrenzten Ende des Schafts weitestgehend konstant bleibt. Abbildung 5.4 (c) zeigt den spektralen Verlauf der emittierten CL, welche durch die Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 50 s) an den in 5.4 (a) markierten Stellen am Apex der Spitze bzw. am Schaft ca. $1\mu\text{m}$ vom Apex entfernt angeregt wurde. Zum Vergleich wird hier auch das Spektrum gezeigt, das bei der Bestrahlung eines glatten Au-Films erhalten wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass zur besseren Übersichtlichkeit die Intensitätswerte vom Spektrum der

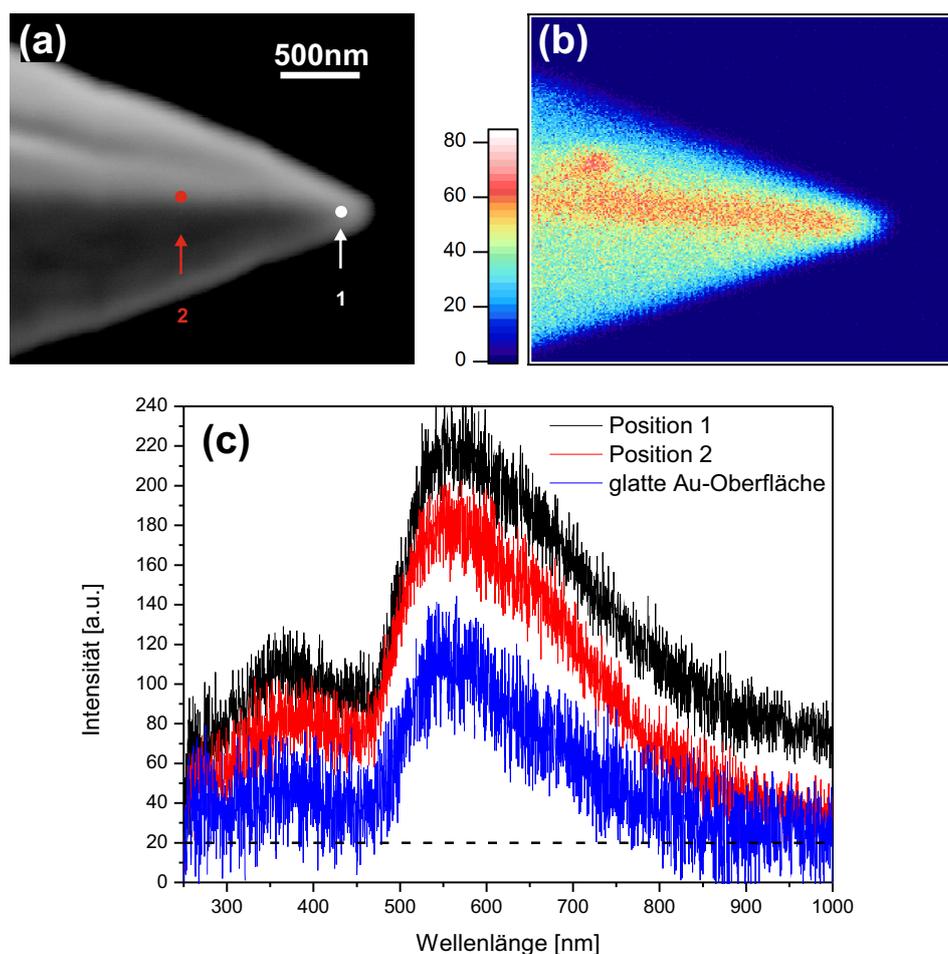


Abbildung 5.4: (a): SEM-Bild der in Abbildung 4.7 gezeigten, mittels Cut-Off-Mechanismus geätzten Au-Spitze, um 180° gedreht; (b): dazugehörige PM (15 keV, 1,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel); (c): CL-Spektren (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 50 s) der im SEM-Bild (a) eingezeichneten Positionen und einer glatten Au-Oberfläche zum Vergleich.

Position 1 um 20 a.u. nach oben versetzt wurden, verdeutlicht durch die gestrichelt eingezeichnete Nulllinie. Die absoluten Intensitäten zwischen den Messungen an der glatten Au-Oberfläche und der Spitzenbestrahlung sind aufgrund möglicher unterschiedlicher Einstellungen des Parabolspiegels und daraus folgend nicht identischer Fokussierung der emittierten Strahlung nicht vergleichbar.

Die Spektren von Position 1 und Position 2 unterscheiden sich kaum voneinander. Sie weisen beide einen intensitätserhöhten Bereich zwischen 500 und 800 nm auf mit asymmetrischer Intensitätsverteilung um das Maximum bei 555 nm. Von diesem Maximum nimmt die Intensität zu größeren Wellenlängen bis 800 nm nahezu linear ab. Lediglich bei 665 nm lässt sich eine

geringe Abweichung von der linearen Abnahme zu höherer Intensität in Form eines schwachen ‘Hügels’ erkennen. Das CL-Spektrum der glatten Au-Oberfläche zeigt einen ähnlichen Verlauf mit einem intensitätserhöhten Bereich zwischen 500 und 750 nm, dessen Intensitätsmaximum bei 550 nm liegt. Von dort nimmt die Intensität linear ohne einen zusätzlichen ‘Hügel’ bis zu 750 nm ab.

An glatten Au-Oberflächen wird die CL nahezu ausschließlich durch die TR bestimmt [49]. Der Vergleich der Spektren von Position 1 und 2 mit dem Spektrum der glatten Au-Oberfläche lässt darauf schließen, dass für diese Spitze die TR ebenfalls den Hauptbeitrag zur CL liefert. Die SP, welche durch den hochenergetischen Elektronenstrahl immer angeregt werden können (s. Abschn. 2.2.1), können möglicherweise an dieser Spitze nicht effektiv strahlend abklingen. In diesem Fall wird die Energie der SP großteils strahlungsfrei gedämpft. Damit ist die Geometrie des Apex dieser Au-Spitze nicht als lokales Streuelement für PSP geeignet. Lediglich der im Spektrum auftretende ‘Hügel’ im längerwelligen Spektralbereich bei 665 nm, welcher an Position 1 – in Relation zur Intensität des Maximums bei 555 nm – eine leicht höhere Intensität als an Position 2 aufweist, deutet auf einen geringen Anteil an strahlend abklingenden SP an dieser Spitze hin. Wie man anhand des Verlaufs der komplexen Dielektrizitätskonstante von Gold sehen kann (s. Abb. 2.8 (a)), ist das strahlende Abklingen in diesem Spektralbereich besonders begünstigt: Der Imaginärteil weist bei 660 nm ein Minimum auf, wodurch SP bei dieser Wellenlänge am geringsten durch nicht-strahlende Prozesse intern gedämpft werden (s. Abschn. 2.5).

Der beobachtete Verlauf der Photonenzahl entlang der Spitze in der PM unterstützt die anhand der Spektren gezogenen Schlussfolgerungen: Senkrecht zur Spitzenachse nimmt die Photonenzahl mit steigendem Abstand zur Mitte hin ab. Dies ist durch die Form der Spitze erklärbar. Die konische Spitze wird vom Elektronenstrahl nur entlang der Mittelachse senkrecht getroffen, wodurch in diesem Bereich durch die stärkere Veränderung des Dipols die TR-Intensität am höchsten ist. Bei größer werdender Entfernung von der Mittelachse nimmt durch den immer kleiner werdenden Einfallswinkel und der folglich geringeren Änderung des Dipols die Intensität an TR ab (s. Abschn. 2.3). Einzig die Stelle oberhalb der Mittelachse der Spitze in der Nähe des linken Rands der PM zeigt eine ebenso hohe Photonenzahl wie sie entlang der Mittelachse erhalten wird. Ein Vergleich mit dem SEM-Bild zeigt an dieser Stelle eine Furche in der Spitze, an der der Elektronenstrahl durch die Vertiefung wieder senkrecht auf die Probe treffen kann, was wiederum zu einer höheren TR-Intensität und somit zu einer erhöhten Photonenzahl beitragen kann. Außerdem besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, dass angeregte SP durch die zusätzliche Kante strahlend abklingen, wodurch auch sie einen Beitrag zur emittierten CL liefern können. Da keine Modenstruktur im Spektrum beobachtbar ist und die Photonenzahl entlang der Spitze sehr gleichmäßig verteilt ist, kann mit den

bisherigen Erkenntnissen davon ausgegangen werden, dass keine lokalisierten SP-Moden ausgebildet werden. Der auf das strahlende Abklingen der SP deutenden ‘Hügel’ in den CL-Spektren kann somit von am Apex des Au-Spitzendrahts oder der Vertiefung strahlend abklingenden PSP stammen.

Die in diesem Experiment erhaltenen Daten stehen im Einklang mit den Ergebnissen der CL-Messungen an Au-Spitzen mit kleinerem Öffnungswinkel von Ma [49]. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass bei einem kontinuierlich in den Apex übergehenden langen Schaft, die SP größtenteils intern gedämpft werden. Die CL-Messungen an Ag-Spitze deuten darauf hin, dass eine kurze etwas abgesetzte Spitze ein besseres lokales Streuelement für SP zu sein scheint und eine deutlich effektivere Anregung von LSP erlaubt (s. Abschn. 5.1.2). Deshalb wurden CL-Messungen an Au-Spitzen durchgeführt, deren Apex nicht fließend in den Schaft übergeht. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

5.2.2 Abgesetzte Goldspitzen durch FIB-Strukturierung

Um den Einfluss des Schaftes sowie der geometrischen Rahmenbedingungen bei Au-Spitzen genauer zu untersuchen, wurde an zuvor elektrochemisch geätzten Au-Spitzen mittels eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) Gold abgetragen. Durch diesen Vorgang wurden die Spitzen zusätzlich strukturiert, indem Kanten, Löcher oder Schlitze in die Spitze geschnitten wurden. Dies hatte zum Ziel die Feldverstärkung und die CL der Spitzen zu intensivieren, da die Strukturen die Ausbildung und die Möglichkeit des strahlenden Abklingens von SP ermöglichen [195]. Die Bearbeitung der Spitzen erfolgte in einem mit einem Ga-FIB ausgestatteten SEM am Institut für Angewandte Materialwissenschaften des KIT mit der Hilfe von Herrn M. Ender aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. E. Ivers-Tifée.

Die in den SEM-Bildern in Abbildung 5.5 (a) und (c) gezeigten Au-Spitzen hatten vor der FIB-Strukturierung einen sehr ähnlichen Verlauf vom Schaft bis zum Apex wie die in Abbildung 5.4 (a) gezeigte Spitze mit großem Öffnungswinkel, welchen der Verlauf des Schafts noch erkennen lässt. In Abbildung 5.5 (b) und (d) sind die korrespondierenden PM (20 keV, 1,0 nA (b) bzw. 0,2 nA (d), Verweildauer: 5 ms/Pixel) zu sehen. Beide weisen im Gegensatz zur PM einer unstrukturierten Au-Spitze (s. Abschn. 5.2.1) vereinzelt Stellen mit erhöhter Photonenerate auf.

Die PM der breiten, mit einem Loch direkt am Apex und einer Furche am Schaft versehenen Au-Spitze, weist am hinteren Teil des Schafts links der Furche eine sehr gleichmäßig homogen verteilte Photonenerate auf (s. Abb. 5.5 (b)). Dahingegen tritt rechts der Furche eine über weite Teile der Spitze beinahe doppelt so hohe Photonenerate auf. Letztere hat ihr Maximum von 81 Photonen/Pixel in unmittelbarer Nähe zum Loch im Apex. Diese Ergebnisse bestärken die

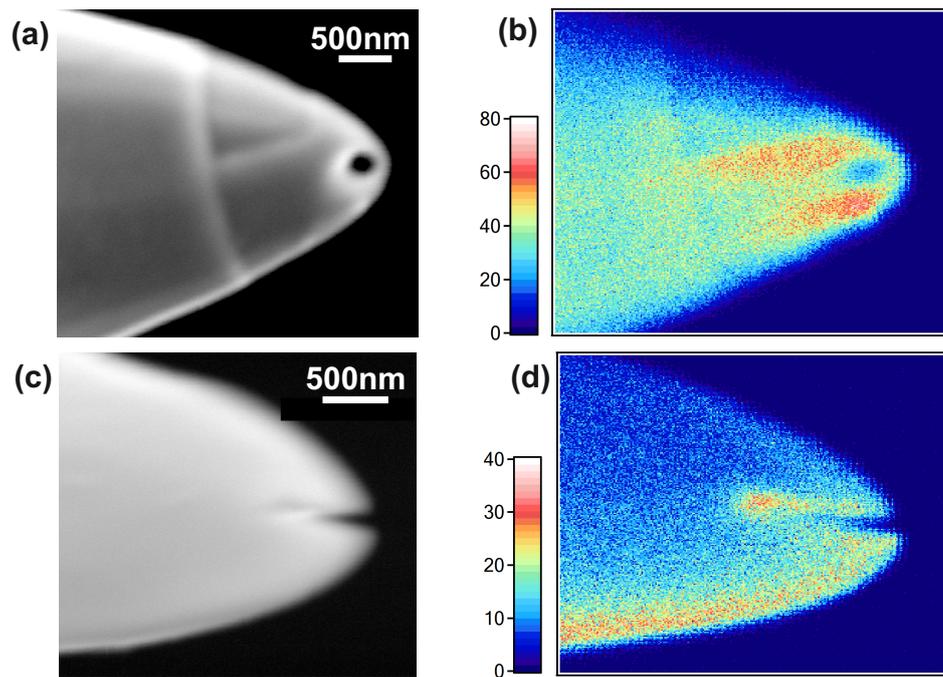


Abbildung 5.5: (a) und (c): SEM-Bilder von mittels FIB unterschiedlich strukturierten Au-Spitzen mit großem Öffnungswinkel; (b) und (d): korrespondierende PM (20 keV, 1 nA (b) und 20 keV, 0,2 nA (d); Verweilzeit: 5 ms/Pixel).

Annahme, dass dieses Loch einen deutlich größeren Einfluss auf die CL hat als die Furche am Schaft. Die gesteigerte Photonenrate um das Loch kann durch das strahlende Abklingen von LSP begründet werden, da die Ausbildung von LSP im schmalen Bereich um das Loch durch die geringeren Dimensionen vermutlich begünstigt ist. Die Furche selbst ist in der PM durch eine leicht geringere Photonenrate zu erkennen, von der angenommen werden kann, dass sie geometriebedingt ist.

Die PM der Doppelspitze ohne abgesetzten Apex (s. Abb. 5.5 (d)) zeigt über den Schaft hinweg insgesamt eine niedrige Photonenrate. In Richtung zur unteren Kante steigt die Photonenrate leicht, was durch die Geometrie der Spitze und eine bessere Sammlung der emittierten CL am unteren Rand zu erklären ist. Die einzig herausragende Stelle, die in der PM zu erkennen ist, ist die Stelle, an der der FIB-geschnittene Spalt endet und die Doppelspitze zusammenläuft. Hier ist eine deutlich erhöhte Photonenrate zu beobachten. Diese deutet auf die strahlende Energieabgabe von angeregten SP hin, da aufgrund der Geometrie der Spitze an dieser Stelle ein möglicher Beitrag der TR zur emittierten CL schwächer sein sollte als auf der Oberfläche daneben. Eine erwartete stark gesteigerte Photonenrate in der Lücke zwischen der Doppelspitze durch eine mögliche Ausbildung von GP konnte nicht detektiert werden.

Möglicherweise ist die Lücke zu groß oder eine effektive Wechselwirkung der SP ist durch die Form der Spitze nicht möglich.

Abbildung 5.6 (a) zeigt das SEM-Bild einer flach zulaufenden, abgesetzten Spitze mit einem ca. 500 nm vom Apex entfernten Loch, die vor der FIB-Strukturierung einen deutlich kleineren Öffnungswinkel als die zuvor gezeigten Spitzen aufwies. Die korrespondierende PM (20 keV, 0,2 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) weist über den gesamten glatt zulaufenden Schaft hinter dem strukturierten Teil eine sehr geringe, gleichförmige Photonenerate auf (s. Abb. 5.6 (b)). Direkt am Apex sind zwei Stellen und neben dem Übergang vom Schaft zum abgesetzten Bereich ist eine weitere Stelle mit stark gesteigerter Photonenerate zu erkennen. Im korrespondierenden SEM-Bild ist eine zusätzliche Ausbuchtung mit einem Durchmesser von etwa 100 nm an der Stelle des Übergangs zu sehen. Eine mögliche Erklärung für die dort beobachtete erhöhte Photonenerate bietet die Annahme, dass LSP in dieser Nanostruktur effektiv angeregt werden können und es durch deren strahlenden Abklingens zu der lokal gesteigerten Photonenerate an dieser Stelle kommt. Die gesteigerte Photonenerate an den Stellen direkt am Apex kann durch die sehr scharfen Kanten dort erklären werden, die eine effektives strahlendes Abklingens der dort angeregten SP sowohl durch die Ausbildung von LSP in diesem Bereich als auch durch die Streuung der PSP zu Licht an der Kante selbst ermöglichen (s. Abschn. 4.1). Das in die Spitze geschnittene Loch scheint im Vergleich zu den scharfen Kanten nur einen geringen Einfluss auf die CL zu haben. Die kaum gesteigerte Photonenerate um das Loch deutet darauf hin, dass kaum lokalisierte SP-Moden im und um das Loch ausgebildet werden. Insgesamt weist der komplette abgesetzte Teil der Spitze vom Apex bis in etwa 700 nm dahinter eine deutlich höhere Photonenerate auf als der Rest der Spitze, wie es auch bei

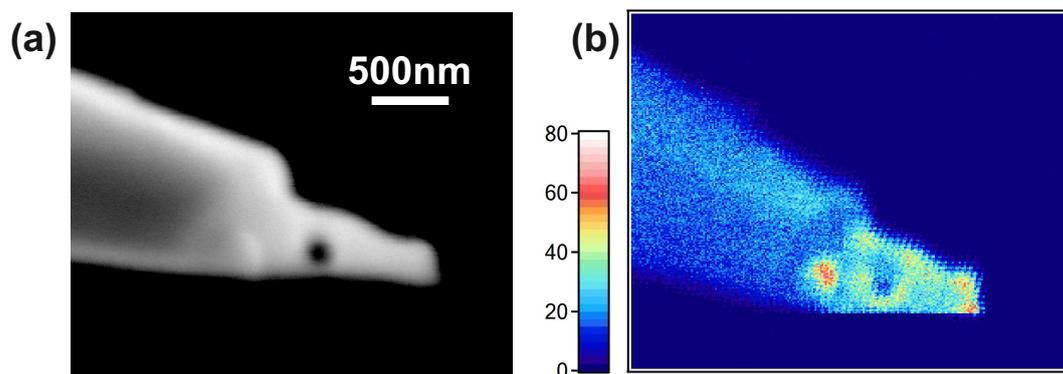


Abbildung 5.6: (a): SEM-Bild von mittels FIB strukturierter Au-Spitzen mit geringem Öffnungswinkel; (b): korrespondierende PM (20 keV, 0,2 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel).

der breiten Spitze mit Loch am Apex über weite Teile des abgesetzten Bereichs der Fall ist (s. Abb. 5.5 (b)).

Aufgrund zu geringer Intensität beim punktuellen Bestrahlen ausgesuchter Stellen auf den Spitzen – im Anschluss an die Aufnahme der PM – konnten keine aussagekräftigen Spektren der Spitzen aufgenommen werden. Der Grund für die geringe Intensität kann auch hier in der Ablagerung von C-Verunreinigungen gesucht werden. Deshalb konnte für diese Spitzen keine definitive Aussage zum Ursprung der CL anhand der spektralen Signatur getätigt werden. Allerdings stehen die Erkenntnisse im Einklang mit den Ergebnissen, die durch die CL-Untersuchungen an Ag-Spitzen erhalten wurden (s. Abschn. 5.1.2). Generell kann festgehalten werden, dass abgesetzte Spitzen, deren Apexbereich nicht kontinuierlich in den Schaft übergeht, eine gesteigerte CL aufweisen. Die Steigerung kann mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen erhöhten Anteil der von der strahlenden Energieabgabe der SP stammenden Lumineszenz an der CL-Intensität zurück geführt werden: Da LSP sich im kleineren abgesetzten Bereich – im Gegensatz zu einer kontinuierlich von Schaft zu Apex zulaufenden Spitze – ausbilden können, kann von einem Beitrag dieser ausgegangen werden. Darüber hinaus ermöglichen die zusätzlichen Kanten und Ecken die strahlende Energieabgabe der PSP, was ebenfalls zu einer Intensitätssteigerung der CL führt.

5.2.3 Vergleich mit Gold-Nanorods

Gold-Nanorods (GNR) sind aufgrund ihrer optischen Eigenschaften in vielen Anwendungen von großem Interesse, beispielsweise in der Biosensorik [196, 197]. Aufgrund ihrer Symmetrie können sich an Nanorods im Allgemeinen zwei lokalisierte SP-Moden ausbilden: eine entlang der kurzen Achse, die transversale SP-Mode, und eine entlang der langen Rodachse, die als longitudinale SP-Mode bezeichnet wird [197]. Die am stärksten herausragende Eigenschaft der GNR ist die Unabhängigkeit der SP-Moden-Resonanz von der Partikelgröße. Sie hängt lediglich vom Verhältnis von langer zu kurzer Achse ab und wird in der Literatur als Aspect Ratio bezeichnet [53]. Diese Eigenschaft erlaubt es durch die Variation der Länge der Rods unter Beibehaltung der Breite, die Resonanz im sichtbaren bis weit in den IR-Bereich zu variieren.

Um ein besseres Verständnis der LSP in Au-Nano-Antennen zu erlangen und Vergleiche zu den Au-Spitzen ziehen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch CL-Messungen an GNR durchgeführt, welche nun folgend vorgestellt und diskutiert werden. Die GNR-Proben wurden von J. Mirza im Arbeitskreis von Prof. J. Lipkowski an der Universität von Guelph, Kanada zur Verfügung gestellt. Die Herstellung der Proben wird in der Dissertation von Mirza [198] ausführlich besprochen und soll hier lediglich kurz zusammengefasst werden: Auf einen

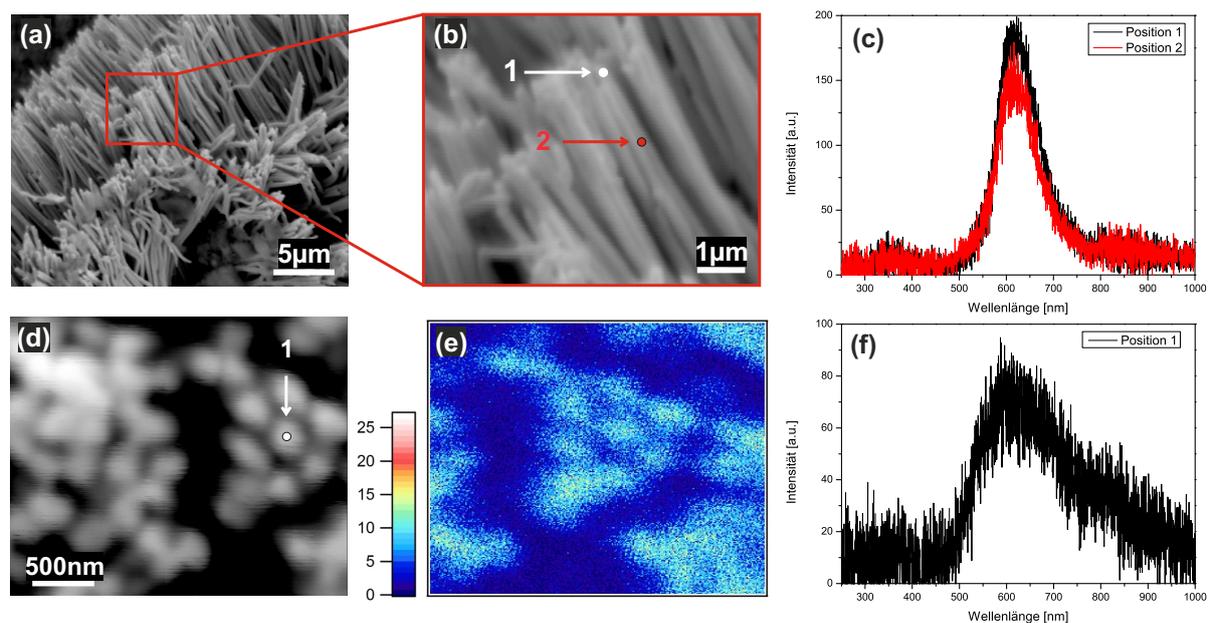


Abbildung 5.7: (a)-(b): SEM-Bilder eines Bereichs einer GNR-Probe von der Seite; (c): Spektren der in (b) eingezeichneten Positionen; (d): SEM-Bild eines weiteren Bereichs derselben GNR-Probe von oben; (e): korrespondierende PM (15 keV, 0,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) zu (d); (f): Spektrum der in (d) markierten Stelle.

negativ dotierten Silizium-Wafer wird ein 5 nm dicker Haftfilm aus Titan gesputtert und anschließend eine Au-Schicht von 10 nm aufgebracht. Darauf wird mithilfe von Polyethylen ein Aluminiumoxid-Template (Whatman Anodics) angebracht und Gold elektrochemisch aus einer 0,1 M $\text{KAu}(\text{CN})_2$ -Lösung abgeschieden. Dabei füllt sich zuerst die 10 μm Lücke zwischen Template und Wafer und anschließend bilden sich die Rods in den Aluminiumoxidporen aus. Nachdem sich die Rods ausgebildet haben, wird das Template mithilfe von NaOH aufgelöst und das Substrat in 3 M HNO_3 electropoliert, um restliches adsorbiertes CN zu entfernen.

In Abbildung 5.7 sind mittels dieser Methode hergestellte GNR zu sehen. Ihre Breite, die durch die Porengröße des Aluminiumoxid-Templates bestimmt wird, beträgt ca. 290 nm und ihre Länge durchschnittlich 12,3 μm . Dies ergibt einen Aspect Ratio von 42. Abbildungen 5.7 (a) und (b) zeigen das SEM-Bild und einen vergrößerten Ausschnitt der GNR-Probe an einer gewölbten Stelle des Substrats, welche das seitliche Bestrahlen bzw. Aufnahmen der GNR ermöglicht und folglich die lange Achse der GNR darstellbar macht. Wird die Auflösung des Templates mit NaOH nicht vorsichtig durchgeführt, kann dies dazu führen, dass sich die relativ langen GNR nach der Auflösung leicht verbiegen und dadurch mit anderen GNR in Kontakt kommen. Dies ist in der linken unteren Ecke des unvergrößerten SEM-Bildes der Fall. Im vergrößerten Bereich sind aber unverbogene, gut separierte GNR zu erkennen.

Die CL-Spektren, die bei der fokussierten Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl (15 keV, 0,4 nA, Integrationszeit: 50 s) an zwei unterschiedlichen Stellen – markiert in (a) – entlang der gleichen GNR erhalten wurden, sind in Abbildung 5.7 (c) dargestellt. Die beiden Spektren haben einen sehr stark ausgeprägten, symmetrischen Peak bei 620 nm mit einer geringen Halbwertsbreite von weniger als 100 nm. Bis auf die geringfügig höhere Intensität an Position 1 unterscheiden sich die Spektren nicht. Der sehr schmale, ausgeprägte Peak deutet auf die Anregung einer einzelnen stark lokalisierten SP-Mode und deren strahlende Energieabgabe als Ursache für die CL hin. Der identische spektrale Verlauf der beiden Spektren für die unterschiedlichen Positionen dieser GNR legt nahe, dass es sich um entlang der kurzen Achse lokalisierte Moden handelt. Bei einer Länge von über 12 μm ist es unwahrscheinlich, dass sich eine LSP-Mode entlang der langen GNR-Achse ausbildet, da die SP bereits nach kürzerer Strecke intern gedämpft werden [192]. Wenn die Ausbildung dieser Mode möglich wäre, würde ihre Resonanz bei der Länge dieses GNR und deren Aspect Ratio weit im IR liegen [196] und wäre folglich nicht mehr detektierbar. Der Intensitätsunterschied zwischen den Spektren der beiden Positionen könnte an der Nähe von Position 1 zum Ende der GNR liegen, welche ein effektiveres strahlendes Abklingen der LSP-Mode zur Folge hätte. Ein Beitrag zusätzlich auskoppelnder PSP ist aufgrund der identischen spektralen Signatur an beiden Positionen unwahrscheinlich.

Abbildung 5.7 (d) zeigt das SEM-Bild eines Ausschnitts derselben GNR-Probe bei der Bestrahlung der GNR von oben. Auf der rechten Seite des Ausschnitts lassen sich deutlich voneinander separierte GNR erkennen. In Abbildung 5.7 (e) ist die korrespondierende PM (15 keV, 0,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) für die separierten GNR gezeigt. Die einzelnen GNR-Enden sind auch hier deutlich separiert mit einer im Vergleich zu den Zwischenräumen erhöhten Photonenerate zu erkennen. Das CL-Spektrum (15 keV, 0,4 nA, Integrationszeit: 50 s) einer gut separierten GNR (markiert in Abb. 5.7 (d)) ist in Abbildung 5.7 (f) dargestellt. Das Spektrum weist einen intensitätserhöhten Bereich zwischen 500 und 800 nm auf, wie es auch bei der Bestrahlung einer glatten Au-Oberfläche der Fall ist. Jedoch liegt das Intensitätsmaximum bei ca. 620 nm und die Intensität nimmt in erster Näherung symmetrisch zu längeren und kürzeren Wellenlängen hin ab. Somit unterscheidet sich die Lage des Peaks und dessen Intensitätsverlauf von dem einer glatten Au-Oberfläche mit scharfem Maximum bei ca. 550 nm (s. Abb. 5.4), der auf die TR zurückgeführt wurde. Dies deutet auch hier auf das strahlende Abklingen von angeregten SP in den GNR hin.

Das Maximum der CL-Peaks liegt sowohl bei der Bestrahlung der GNR an der Stirnseite als auch bei deren Bestrahlung an der Längsseite bei 620 nm, was darauf schließen lässt, dass die Anregung und das anschließende strahlende Abklingen der gleichen LSP-Mode in beiden Fällen die CL verursacht. Dies würde folgerichtig zu der zuvor geäußerten

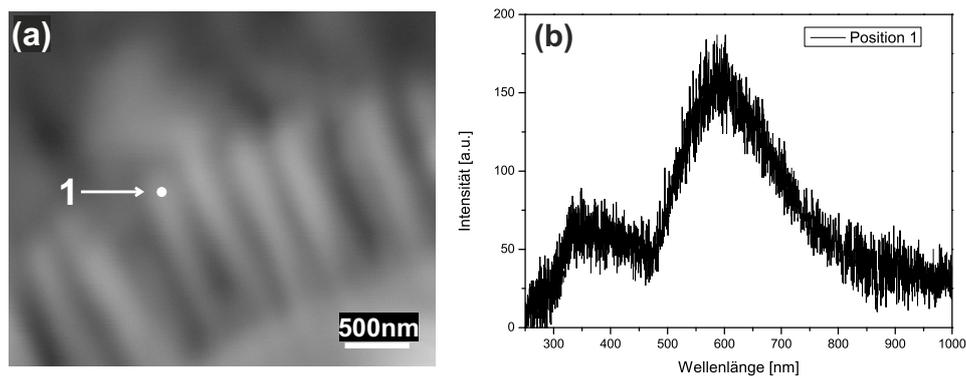


Abbildung 5.8: (a): SEM-Bild einer weiteren GNR-Probe mit kürzeren GNR, von der Seite bestrahlt; (b): CL-Spektrum der in (a) markierten Stelle.

Hypothese passen, dass es sich um die entlang der kurzen GNR-Achse lokalisierte SP-Mode handelt. Diese sollte sowohl von oben als auch von der Seite in den GNR angeregt werden können. Die unterschiedlichen Halbwertsbreiten bei der Anregung von oben oder von der Seite konnten nicht endgültig geklärt werden. Möglicherweise wird der breitere Peak im Spektrum bei Bestrahlung der GNR an deren Stirnseite durch einen im Vergleich zur seitlichen Bestrahlung größeren, geometriebedingten TR-Anteil, der als Hintergrund zum Spektrum addiert wird, verursacht.

Zum Vergleich ist in Abbildung 5.8 (a) das SEM-Bild und (b) das CL-Spektrum der in (a) markierten Position von kürzeren GNR dargestellt. Diese ebenfalls in einem Aluminiumoxid-Template hergestellten GNR sind in etwa um das 10-fache kürzer als die zuvor untersuchten und weisen somit einen Aspect Ratio von ca. 4 auf. Es bestand die Hoffnung, dort sowohl die LSP-Moden entlang der kurzen als auch entlang der langen Achse mittels CL anregen und detektieren zu können. Das CL-Spektrum (15 keV, 0,4 nA, Integrationszeit: 50 s) einer von der Seite am oberen Ende bestrahlten GNR weist einen schwach ausgeprägten Peak bei 340 nm und ein stark ausgeprägten Peak mit symmetrisch zulaufendem Intensitätsmaximum bei 590 nm auf. Weitere hier nicht gezeigte Messungen deuten darauf hin, dass es sich bei dem kurzwelligen Peak um die CL einer Verunreinigung – vermutlich durch nicht vollständig entferntes Aluminiumoxid – handelt. Der stark ausgeprägte Peak bei 590 nm deutet wiederum auf die Anregung von LSP hin. Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Spektren der GNR mit deutlich längerer Längsachse liegt der Peak um ca. 30 nm weiter im blauen Spektralbereich. Die longitudinale Mode wird allerdings auch bei diesem Aspect Ratio im roten Spektralbereich erwartet, wie Mahmoud *et.al.* [53] für GNR in Lösung gezeigt haben. Eine mögliche Erklärung kann auch hier wieder eine entlang der kurzen Achse lokalisierte SP-Mode sein. Auch bei dieser Probe könnten die GNR mit einer Länge von in etwa 1,2 μm noch zu lang für

die Ausbildung einer longitudinalen LSP-Mode sein. Die um ungefähr 30 nm verschobene Resonanz ließe sich in diesem Fall durch eine geringere Länge der Querachse der GNR erklären. Unterschiede in der Porengröße des Aluminiumoxid-Templates könnten die unterschiedlichen Längen der Querachse bei unterschiedlichen Proben verursacht haben. Die Wechselwirkung der LSP-Mode mit der benachbarter GNR kann eine weitere Ursache für die Resonanzverschiebung darstellen. Diese würde auch die beobachtete deutlich größere Halbwertsbreite des Hauptpeaks im Vergleich zu den ebenfalls bei der seitlichen Bestrahlung erhaltenen Spektren in Abbildung 5.7 (c) erklären.

Es sei darauf hingewiesen, dass sich die hier erhaltenen Ergebnisse der CL-Messungen, welche SP-Resonanzen bei 590 bzw. 620 nm zeigen, deutlich von den Ergebnissen der Reflexionsmessungen an denselben GNR-Proben in der Arbeitsgruppe von Lipkowski unterscheiden [198]. Dort wurden mittels der Reflexionsmessungen Plasmonenresonanzen bei 550 und 720 nm gefunden, welche auf die Anregung der dipolaren und der Quadrupol-Plasmon-Mode zurückgeführt wurden. Daneben wurde auch der Einfluss des Effekts von Clustern auf die Resonanz als Ursache in Betracht gezogen. Der Grund für die unterschiedlichen Resultate ist vermutlich in den unterschiedlichen Messmethoden zu suchen. Bei den Reflexionsmessungen werden mehrere GNR auf einmal angeregt, folglich detektiert man das Signal eines kollektiven Systems, während bei den CL-Messungen einzelne GNR lokal angeregt werden können und somit auch die Resonanzen einer einzelnen GNR erhalten werden.

Die CL-Messungen an den GNR zeigen die Möglichkeit zur Anregung von SP an Gold deutlich. Die vermutlich in der Querachse der GNR lokalisierte Mode wird in den GNR nicht intern gedämpft und kann somit effektiv strahlend Abklingen. Aus dem Vergleich zu den CL-Messungen an einer Au-Spitze (s. Abb. 5.4) wird der negative Einfluss des Schafts auf die Ausbildung von SP deutlich, da das CL-Spektrum dort hauptsächlich durch die TR geprägt ist und die angeregten SP folglich stark gedämpft werden. Zur vollen Ausschöpfung der positiven plasmonischen Eigenschaften von Gold und der daraus resultierenden Steigerung der Feldverstärkung – insbesondere in Hinblick auf die Anwendung in der TERS – ist somit die Verringerung des Schaft-Einfluss von entscheidender Bedeutung. Inwieweit die SP ohne den Einfluss des Schafts zur CL beitragen können, wird in den folgenden Abschnitten mittels Modifizierung von Metallspitzen durch Anbringung von lokalen Emittlern und abgesetzten NP an deren Apex untersucht.

5.3 Kathodolumineszenz von modifizierten Spitzen

In diesem Abschnitt werden die CL-Untersuchungen an modifizierten Spitzen erläutert und diskutiert. Die Methoden zur Modifizierung der Spitzen durch Anbringung von NP an optisch inaktiven Spitzen oder Goldsäure und RhB an Au-Spitzen wurde bereits in Abschnitt 4.3 dargelegt.

5.3.1 Kathodolumineszenz elektrochemisch lokal am Apex abgeschiedener Nanopartikel

Im kürzlich veröffentlichten Artikel zu den auf optisch inaktiven Spitzen abgeschiedener Au- und Ag-NP liegt der Fokus auf den elektrochemischen Parametern zur Abscheidung von Partikeln unterschiedlicher Größe [174]. Die Resultate der CL-Messungen der so hergestellten, modifizierten Spitzen werden dort nur beispielhaft für ein Au- und ein Ag-NP besprochen und sollen in diesem Abschnitt vertieft werden. Dazu sind in Abbildung 5.9 die CL-Messungen an zwei unterschiedlich großen Au-NP, abgeschieden auf W-Spitzen, dargestellt.

In Abbildung 5.9 (a) bis (c) sind die CL-Messungen an einer kleinen Au-Sphäre mit einem Radius von ca. 150 nm gezeigt. Auf dem SEM-Bild (Abbildung 5.9 (a)) ist die Au-Sphäre bezüglich ihres Kontrastes kaum von der W-Spitze zu unterscheiden. Die dazugehörige PM (b) weist allerdings eine mehr als 4-fach höhere Photonennrate bei der Bestrahlung der Sphäre mit dem Elektronenstrahl (15 keV, 0,45 nA, Verweilzeit: 10 ms/Pixel) auf als bei der Bestrahlung des Schafts. Auch die Spektren, die bei der fokussierten Bestrahlung (15 keV, 8 nA, Integrationszeit: 50 s) der Sphäre (schwarz) bzw. des Schafts (rot) erhalten wurden, unterscheiden sich deutlich (s. Abb. 5.9 (c)). Der Verlauf des CL-Spektrums des W-Schafts ähnelt dem einer glatten Au-Oberfläche und wird somit in erster Linie durch die TR bestimmt. Das Spektrum, das bei der Bestrahlung des Au-NP erhalten wurde, weist eine mehr als 4-fach höhere Gesamtintensität auf als das des W-Schafts, was sehr gut mit den beobachteten Photonennraten in der PM im Einklang steht. Der breite Peak im sichtbaren Bereich hat sein Intensitätsmaximum bei 580 nm und weist eine geringe Abweichung von der in erster Näherung linearen Intensitätsabnahme zum Längerwelligen durch einen schwachen 'Hügel' bei 630 nm auf. Sowohl die Lage des Peaks als auch die sehr hohe Intensität deuten stark auf eine durch SP verursachte CL hin. Es ist wahrscheinlich, dass durch die Absetzung des Au-NP vom Schaft der optisch inaktiven W-Spitze die durch den Elektronenstrahl im NP angeregten SP nicht intern strahlungsfrei gedämpft werden und folglich ihre Energie strahlend ans Fernfeld abgeben können.

Die bei abgesetzten NP vermutlich auf das strahlende Abklingen der SP zurückzuführende CL konnte noch deutlicher anhand der CL-Messungen eines stärker vom W-Schaft abge-

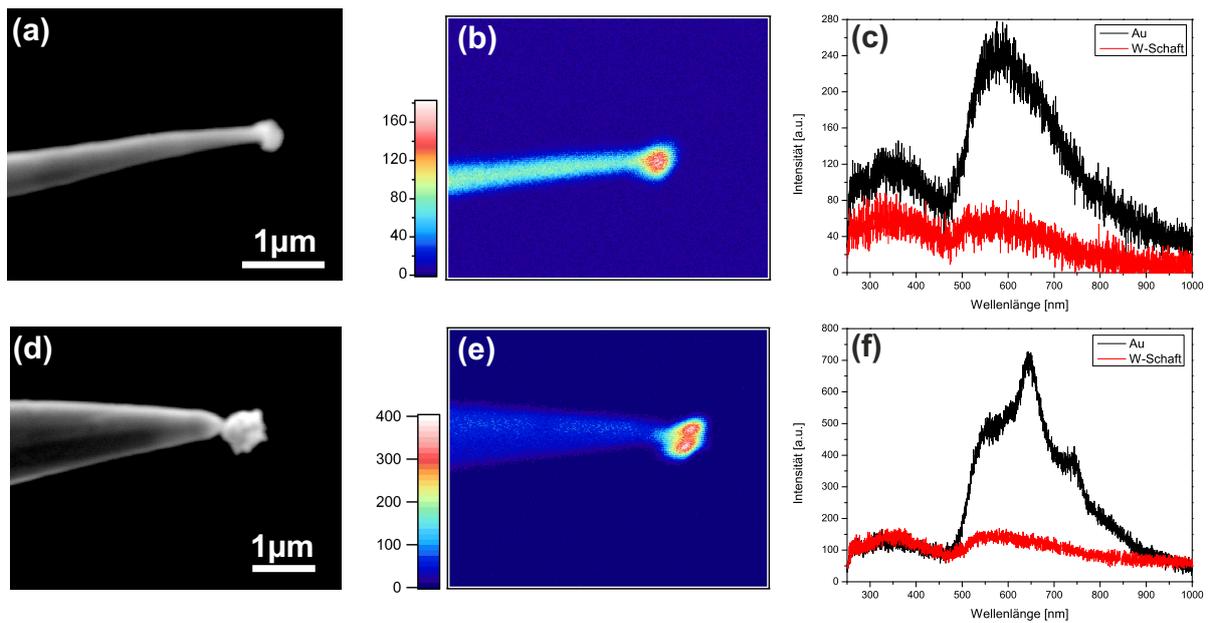


Abbildung 5.9: (a) bzw. (d): SEM-Bilder von zwei unterschiedlich großen durch elektrochemische Abscheidung an W-Spitzen angebrachte Au-NP; (b) bzw. (e): korrespondierenden PM; (c) bzw. (f): Spektren, die bei der fokussierten Bestrahlung der NP und des W-Schafts erhalten wurden.

setzten, fast doppelt so großen Au-NP beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.9 (d) - (f) dargestellt. Bereits im SEM-Bild (s. Abb. 5.9 (d)) lässt sich erkennen, dass die Au-Sphäre mit einem Radius von ca. 250 nm nur an der vordersten Stelle des Apex Kontakt zur W-Spitze hat. Die PM dieser modifizierten Spitze zeigt eine stark erhöhte Photonennrate, welche bei der Bestrahlung (15 keV, 1,4 nA, Verweilzeit: 10 ms/Pixel) des Au-NP mehr als 7 mal so hoch ist wie bei der Bestrahlung des W-Schafts (s. Abb. 5.9 (e)). Im Vergleich zur kleineren Au-Sphäre ist die CL-Intensität nicht mehr homogen über das NP verteilt, sondern weist zwei Maxima auf. Dies deutet auf eine entlang dieser Achse lokalisierte LSP-Mode hin. Zwei kleine NP an diesen Stellen wären aufgrund der im SEM-Bild erkennbaren nicht homogenen Oberfläche des Au-NP eine weitere mögliche Erklärung. Auch das CL-Spektrum (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 50 s) der größeren Au-Sphäre unterscheidet sich stark von dem des kleineren Au-NP, während der spektrale Verlauf bei der Bestrahlung des W-Schafts bis auf leichte Intensitätsunterschiede den gleichen Verlauf zeigt (s. Abb. 5.9 (f)). Das Spektrum der größeren Au-Sphäre weist trotz des geringeren Elektronenstroms bei der Bestrahlung eine deutlich höhere Intensität als das der kleinen Au-Sphäre auf. Darüber hinaus ist es durch einen intensitätserhöhten Bereich mit deutlich ausgeprägtem Hauptmaximum bei 645 nm sowie zwei ausgeprägten Schultern bei 555 und 735 nm gekennzeichnet. Diese Modenstruktur

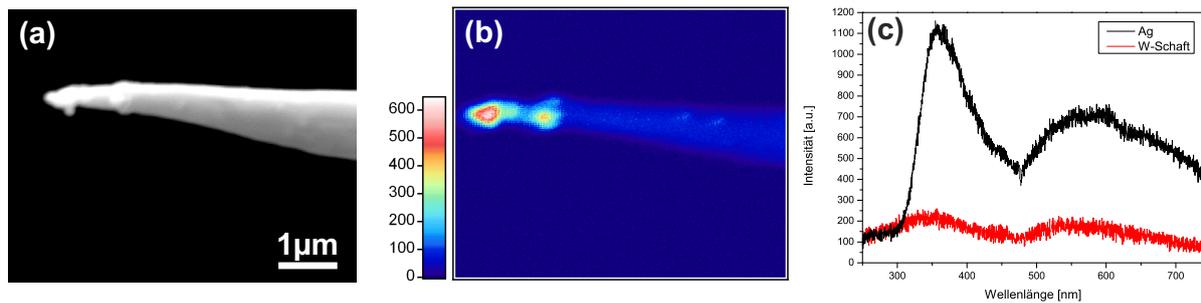


Abbildung 5.10: Elektrochemisch abgeschiedene Ag-NP auf einer W-Spitze. SEM-Bild (a), dazugehörige PM (b) und CL-Spektrum (c), erhalten bei der punktuellen Bestrahlung der Ag-NP am Apex bzw. des W-Schafts.

deutet ebenso wie das Doppelmaximum in der PM auf die äußerst effektive Ausbildung von LSP-Moden und deren anschließende strahlende Auskopplung an das Fernfeld hin.

Ag-Spitzen können an deren Apex je nach Geometrie bereits lokalisierte SP-Moden unterstützen und somit eine gesteigerte CL aufweisen (s. Abschn. 5.1). Dennoch wurden auch Ag-NP elektrochemisch auf W-Spitzen abgeschieden, um auch diesbezüglich den Einfluss des Schafts zu verringern. Die CL-Untersuchungen einer W-Spitze, an deren Apex ein Ag-NP abgeschieden wurde, sind in Abbildung 5.10 gezeigt.

Im SEM-Bild ist das abgeschiedene Silber kaum zu erkennen, es wird allerdings deutlich, dass keine ausgeprägte, abgesetzte Sphäre abgeschieden wurde (s. Abb. 5.10 (a)). Auf der dazugehörigen PM (15 keV, 1,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) sind die Stellen, an denen Silber auf der W-Spitze abgeschieden wurde, allerdings deutlich durch die um bis zu 6-fach höhere Photonennrate zu erkennen (s. Abb. 5.10 (b)). Es wird auch deutlich, dass der Großteil des abgeschiedenen Silbers in Form einer Ellipse mit einem Radius der langen Achse von etwa 200 nm am Apex der W-Spitze abgeschieden wurde. Lediglich ein kleineres Ag-Partikel ist in etwa 500 nm von der Ag-Ellipse entfernt am Schaft der W-Spitze auf dem SEM-Bild und durch die gesteigerte Photonennrate in der PM zu erkennen.

In Abbildung 5.10 (c) ist das CL-Spektrum (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 50 s) der Ag-Ellipse gezeigt und zum Vergleich das CL-Spektrum des W-Schafts. Das Ag-Spektrum weist einen deutlich ausgeprägten Peak bei 360 nm und einen weiteren intensitätserhöhten Bereich ab 500 nm auf, in welchem eine schwach ausgeprägte Modenstruktur erkennbar ist. Beides deutet unter Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse stark auf die Anregung von SP hin, welche ihre Energie strahlend abgeben (s. Abschn. 5.1). Ein im spektralen Verlauf identisches Spektrum allerdings mit geringerer Intensität wurde auch für ein auf einer W-Spitze abgeschiedenes kleineres und gleichförmigeres Ag-NP erhalten und ist in der Veröffentlichung zu sehen [174]. Der Vorteil der Ag-NP im Vergleich zu den Ag-Spitzen ist hier in

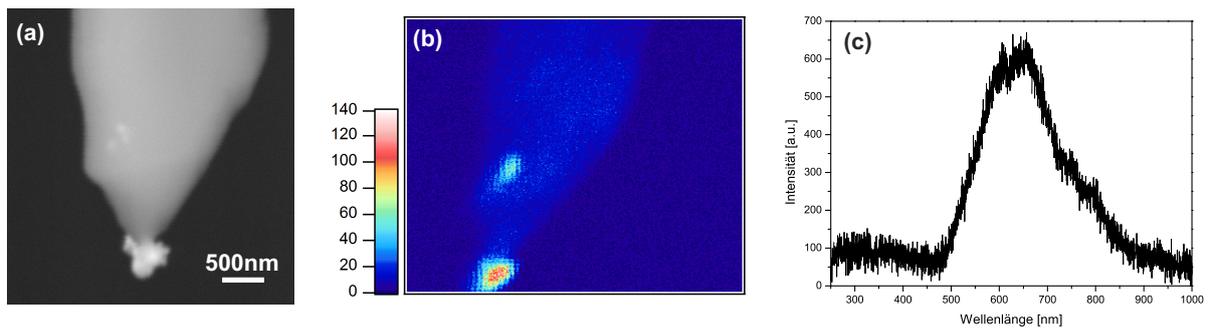


Abbildung 5.11: Elektrochemisch auf einer C-Faser-Spitze abgeschiedenes Au-NP. SEM-Bild (a) und dazugehörige PM (b), sowie CL-Spektrum des Au-NP (c).

erster Linie der kleinere Bereich in dem die SP lokalisiert werden können, was zu einer größeren Feldverstärkung führen sollte. Dies deutet sich in der sehr hohen Gesamtintensität des Spektrums und der Photonenzahl der PM bereits an. Ein BP-Peak kann im Spektrum der Ag-Ellipse nicht beobachtet werden. Eine Erklärung dafür findet sich in der zu geringen Größe des Ag-NP, durch die eine Anregung der BP nicht mehr möglich ist. Dieses Phänomen wurde bereits bei den CL-Messungen an Ag-NP unterschiedlicher Größe beobachtet (s. Abschn. 5.1.3).

Neben W-Spitzen wurde auch an weiteren optisch inaktiven und aktiven Spitzen versucht, Au-NP elektrochemisch abzuschleifen. C-Fasern können wie Ma *et al.* [177] gezeigt haben als robuste Werkzelektrode zur elektrochemischen Mikrostrukturierung von Au-Folien verwendet werden. Sie zeigten dabei auch, dass durch elektrochemisches Ätzen der C-Fasern in NaOH scharfe Spitzen mit Apexdurchmessern von 100 nm reproduzierbar herstellbar sind, welche ebenfalls zur Mikrostrukturierung verwendet werden können [49, 177]. Deshalb waren Versuche zur elektrochemischen Abscheidung von Gold an diesen C-Faser-Spitzen naheliegend. Die Ergebnisse der CL-Untersuchungen eines elektrochemisch an einer C-Spitze abgeschiedenen Au-NP (s. Abschn. 4.3.1) sind in Abbildung 5.11 gezeigt. Im SEM-Bild und der dazugehörigen PM ist das Au-NP mit einem Radius von etwa 200 nm deutlich zu erkennen (s. Abb. 5.11 (a) und (b)). Es ist an vorderster Stelle des Apex an der C-Faser-Spitze abgeschieden worden und weist in der PM (15 keV, 1,1 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) eine im Vergleich zur C-Spitze 6-fach höhere, homogen verteilte Photonenzahl auf. An der Stelle am Schaft, die in der PM eine leicht erhöhte Photonenzahl aufweist und auf dem SEM-Bild der C-Spitze ca. 1 μm entfernt vom Apex schwach zu erkennen ist, sollte aufgrund der Entfernung vom Apex bei den verwendeten Parametern zur Abscheidung kein Gold abgeschieden worden sein [49]. Eine mögliche Erklärung findet sich in einer Verunreinigung durch Staub aus der Luft. Das CL-Spektrum (15 keV, 1,1 nA, Integrationszeit: 50 s) des Au-NP ist in Abbildung 5.11 (c)

gezeigt. Es weist einen deutlich ausgeprägten Peak bei 650 nm sowie eine schwache Schulter ähnlicher Intensität bei 600 nm auf. Des Weiteren kann man schwach eine Modenstruktur im langwelligen Arm des Peaks erkennen. Die hohe Intensität sowie die spektrale Lage des Peaks bei 650 nm deuten auf einen von SP stammenden Hauptanteil der CL hin. Der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante von Gold weist bei dieser Wellenlänge ein Minimum auf (s. Abb. 2.8 (a)), wodurch es zu einer geringeren Dämpfung der SP durch dielektrische Verluste kommt. Somit können die SP bei dieser Wellenlänge besonders effektiv strahlend abklingen. Die Modenstruktur im langwelligen Arm deutet auf einen Beitrag von LSP hin, die sich vermutlich durch die geringe Größe des NP ausbilden können. Durch die Rauheit des Partikels, welche im SEM-Bild erkennbar ist, können auch PSP strahlend abklingen und somit einen Beitrag zur CL-Intensität liefern.

Insgesamt konnte eine gesteigerte CL aufgrund des verringerten Einflusses des Spitzenschäfts durch Anbringung von NP an optisch inaktive Spitzen gezeigt werden. Besonders im Fall von Gold ist dies von Bedeutung, da unmodifizierte Au-Spitzen nur eine geringe CL aufweisen, welche durch die TR geprägt ist und somit der positive feldverstärkende Effekt durch die SP nur schwach vorhanden ist. Im Gegensatz dazu können die SP in Au-NP effektiv angeregt werden, was zu einer hohen Feldverstärkung führt. Diese kann man sich durch Anbringen der NP auf einer optisch inaktiven Spitze in der TERS zu Nutze machen. Da das optisch inaktive Spitzenmaterial in unseren Experimenten keinen Einfluss auf die CL der NP aufwies, wäre eine an die TERS-Experimente angepasste Variation des Spitzenmaterials denkbar. Auch für Silber haben die auf optisch inaktiven Spitzen angebrachten NP einen Vorteil gegenüber den freien Ag-Spitzen: Durch das deutlich geringere Ausmaß der NP können die SP stärker lokalisiert werden und somit zu einer gesteigerten CL-Intensität bzw. auch zu einer größeren Verstärkung des E-Feldes beitragen.

5.3.2 Kathodolumineszenz von mit Goldsalzen und deren Reduktionsprodukten modifizierten Spitzen

Die Reduktion von Goldsäuresalzen zu Gold durch das Einwirken des Elektronenstrahls wird in diesem Abschnitt als mögliche alternative Methode zur elektrochemischen Abscheidung für die Anbringung von Au-NP an Spitzen untersucht. Die dabei emittierte CL dient gleichzeitig zur Charakterisierung der Vorgänge bei der Elektronenbestrahlung. Neben den Untersuchungen an kommerzieller, unverdünnter Goldsäure (HAuCl_4) wird zum Vergleich auch Goldchlorid (AuCl_3) bestrahlt. Die Voruntersuchungen zur CL dieser Stoffe und zum Einfluss des Elektronenstrahls auf diese wird im nächsten Unterabschnitt besprochen, woraufhin ein Abschnitt

mit den Experimenten zur Anbringung und Reduktion dieser Stoffe zu Gold an Au-Spitzen folgt.

Voruntersuchungen mit Goldsäure und Goldchlorid

Die Ergebnisse der CL-Untersuchungen an getrockneter Goldsäure auf einem Goldfilm (s. Abschn. 4.3.2) sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Bei der Bestrahlung der Probe mit dem Elektronenstrahl konnte eine mit der Bestrahlungsdauer steigende Photonenrate beobachtet werden. Dieses Verhalten deutete auf eine durch den Elektronenstrahl induzierte Reaktion hin, deren Reaktionsprodukt eine gesteigerte CL-Intensität aufweist. Durch manuell gesteuerte mehrfache Auslenkung des Elektronenstrahls über eine Distanz von ca. 2 μm in y-Richtung wurde versucht, eine Linie höherer CL-Intensität auf der Goldsäure zu 'zeichnen'. Die anschließend aufgenommene PM (15 keV, 0,5 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) ist in Abbildung 5.12 (b) dargestellt. Das korrespondierende SEM-Bild, das nach der Aufnahme der PM von einem leicht größeren Bereich als dem in der PM abgerasterten aufgenommen wurde, ist in Abbildung 5.12 (a) zu sehen. Auf ihm ist sowohl der in der PM abgerasterte Bereich als auch die zuvor 'eingezeichnete' Linie deutlich durch einen dunkleren Kontrast zu erkennen. Folglich hat sich durch den Elektronenbeschuss nicht nur die CL-Intensität, sondern auch die SE-Emission verändert, was ebenfalls auf eine Reaktion der Goldsäure hindeutet.

Im Gegensatz zum SEM-Bild ist die 'eingezeichnete' Linie in der PM nicht deutlich zu erkennen, was möglicherweise an einer durch die C-Verunreinigung begründeten Intensitätsabnahme liegen könnte: An den Umkehrpunkten der 'eingezeichneten' Linie hatte der Elektronenstrahl die längste Verweilzeit, wodurch dort die Intensitätsabnahme durch die C-Verunreinigung die Intensitätszunahme durch die Reduktion der Goldsäure kompensieren könnte. Abschließend geklärt werden konnte dieses Verhalten jedoch nicht. Wichtiger ist allerdings die im und um den gesamten Bereich der 'eingezeichneten' Linie beobachtete stark erhöhte Photonenrate im Vergleich zu den zuvor unbestrahlten Bereichen. Dies macht eine CL-Intensitätserhöhung durch die elektroneninduzierte Reaktion der Goldsäure sehr deutlich.

Um die Vorgänge bei der Bestrahlung genauer bestimmen zu können, wurden an einer weiteren, zuvor unbestrahlten Stelle derselben Goldsäureprobe Spektren aufgenommen. Dabei wurde die Probe vom Elektronenstrahl (15 keV, 0,5 nA) nur während der drei Messabschnitte und nicht während der Rechenabschnitte für ein Spektrum (s. Abschn. 3.3.1) mit einer Integrationszeit von jeweils 10 s bestrahlt. Die erste Messung fand ohne vorige Bestrahlung statt, die weiteren Messungen jeweils nach 30 s Bestrahlung der Stelle. Nach der 5. Messung wurde die Probe für weitere 3 min am Stück bestrahlt und abschließend erneut ein Spektrum aufgenommen. Die so erhaltenen Spektren sind in Abbildung 5.12 (c) zu sehen.

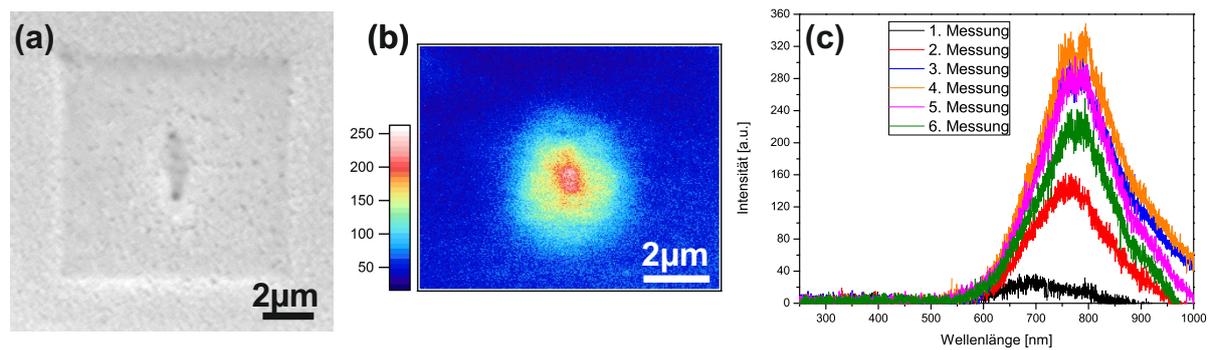


Abbildung 5.12: Kommerzielle Goldsäurelösung, aufgetropft auf einen Au-Film und anschließend im Exsikkator getrocknet. SEM-Bild (a) eines leicht vergrößerten, zuvor während der Aufnahme einer PM (b) bestrahlten Bereichs und CL-Spektren (c) einer weiteren Stelle auf dem Goldsäurefilm nach unterschiedlich langer Bestrahlung.

Eine Veränderung zwischen den Spektren ist klar zu erkennen. Während die Intensität bei der erstmaligen Aufnahme sehr gering ist und der spektrale Verlauf einen sehr breiten, von 550 bis 800 nm reichenden, Peak bei 700 nm erkennen lässt, ist die Intensität im Spektrum der zweiten Messung um das 5-fache gestiegen. Das Maximum verschiebt sich ins Langwellige und liegt dort bei 760 nm. Die Intensität der darauffolgenden Messung ist nochmals höher und der Peak ist noch etwas weiter ins Rote verschoben und aufgespalten. Bei den darauffolgenden Messungen änderte sich die Position des Peaks nicht mehr. Die Intensität steigt allerdings von der 3. zur 4. Messung nochmals etwas an, woraufhin sie bei den weiteren Spektren wieder abnimmt.

Die unterschiedlichen Spektren bei steigender Bestrahlungsdauer erlauben folgende Rückschlüsse: Die Goldsäure, welche als Ausgangssubstanz dient, ist nur schwach CL-aktiv und weist deswegen eine geringe Intensität auf, die möglicherweise auch schon von den bei der Bestrahlung der Stelle zur Aufnahme des Spektrums entstandenen Reduktionsprodukten stammt. Die steigende Intensität während der ersten 4 Messungen zeigt eine über diesen Zeitraum zunehmende Anzahl an Reduktionsprodukten. Nach der 4. Messung scheint die Goldsäure an der bestrahlten Stelle vollständig umgesetzt worden zu sein. Bei weiterer Bestrahlung nimmt die Intensität ab. Das kann erneut durch die Ablagerung von C-Verunreinigungen verursacht sein und unterstützt die Interpretation des Verlaufs der Photonennrate in der PM.

Aufgrund der Arbeiten von Henglein und Meisel [179, 180] und der beobachteten Rotfärbung der Goldsäureproben beim Ausbauen aus der Probekammer nach der Bestrahlung wurde die Hypothese aufgestellt, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt der Goldsäure um Au-NP handelt (s. Abschn. 4.3.2). Streuspektren nicht gleichförmiger Au-NP in einer Citrat-Matrix in

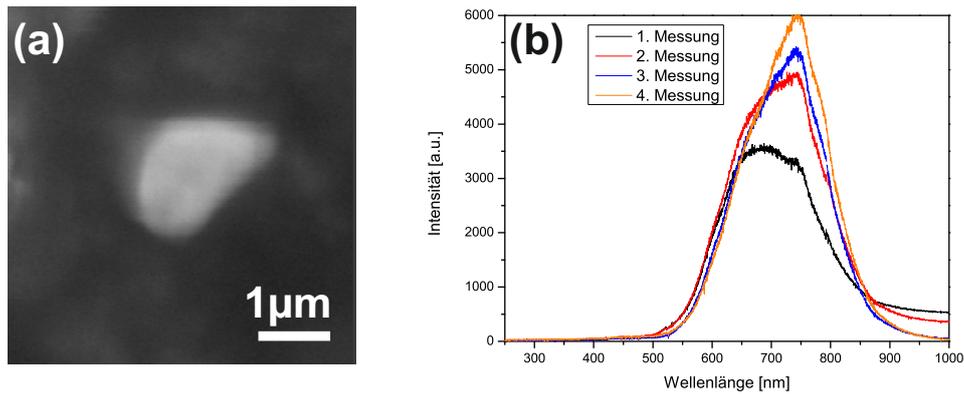


Abbildung 5.13: (a): SEM-Bild eines auf C-Klebeband gegebenen Goldchloridpartikels; (b): Spektren, erhalten nach unterschiedlich langer Bestrahlungsdauer des in (a) gezeigten Partikels.

den Experimenten von Lee *et.al.* [199] zeigen die Möglichkeit zur Anregung von SP-Resonanzen bei Au-NP im längerwelligen Spektralbereich. Die durch den Elektronenstrahlbeschuss entstehenden Partikeln sind vermutlich ebenfalls nicht einheitlicher Form und das umgebende Medium, welches einen großen Einfluss auf die Resonanzlage der SP hat [200], ist durch die Reduktion aus Goldsäure möglicherweise eine Wassermatrix. Eine SP-Resonanz der vermuteten Au-NP bei diesen Wellenlängen wäre somit ebenfalls denkbar. Unter dieser Annahme kann auch die Verschiebung der Peaks während der ersten drei Messungen erklärt werden, da sowohl Ag- als auch Au-NP von wenigen nm mit steigender Größe eine Rotverschiebung der Plasmonenresonanz aufweisen. Dies konnte sowohl experimentell [201–203] als auch theoretisch [204] gezeigt werden. Das Spektrum der zweiten Messung wäre demnach von der CL kleinerer Partikel bestimmt als die der folgenden Messungen. Bei weiterer Bestrahlung wachsen die Au-NP bis zu einer maximalen Größe, deren Spektrum von dem ab der dritten Messung detektierten spektralen Verlauf gekennzeichnet ist. Die weitere Intensitätserhöhung stammt dann vermutlich von zusätzlich gebildeten NP ähnlicher Größe.

In Abbildung 5.13 sind die Ergebnisse der CL-Messungen an einem auf ein C-Klebeband aufgebracht Goldchloridpartikel dargestellt. Die Spektren, die durch die Elektronenbestrahlung (15 keV, 0,5 nA, Integrationszeit: 10 s) des im SEM-Bild (a) gezeigten Partikels erhalten wurden, sind in Abbildung 5.13 (b) dargestellt. Dabei wurde, anders als im zuvor besprochenen Beispiel, der Elektronenstrahl während der Integrationszeiten des Monochromators nicht abgestellt, dafür aber jedes Spektrum im Anschluss an die vorige Messung ohne zwischenzeitliche Bestrahlung für 30 s aufgenommen. Die Untersuchungen zeigen ein qualitativ sehr ähnliches Verhalten zu den Untersuchungen an Goldsäure: Es kann im Spektrum ebenfalls eine steigende Intensität und eine Rotverschiebung des Peaks mit steigender Bestrahlungs-

dauer beobachtet werden. Die deutlich geringer ausfallende Intensitätssteigerung zwischen der ersten und den weiteren Messungen im Vergleich zu denen bei Goldsäure kann durch die Bestrahlung während der Aufnahme des ersten Teilspektrums zwischen 250 und 550 nm, in dem allerdings keine CL detektiert wird, erklärt werden. Die an nicht gezeigten Partikeln durchgeführten Bestrahlungen zeigten eine Steigerung der Photonenerate über eine Dauer von 60 s vom bis zu 100-fachen der anfänglichen Photonenerate.

Die unterschiedlich stark ausgeprägten Peaks im Spektrum der einzelnen Messungen lassen für Goldchlorid eine zur Goldsäure analoge Schlussfolgerung zu: Bei der Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl reagiert die Ausgangssubstanz ab, was den sinkenden Anteil des Peaks bzw. der Schulter bei 685 nm erklärt. Gleichzeitig wird ein CL-intensiveres Reaktionsprodukt gebildet, was sich in dem immer stärker ausgeprägten Peak bei 745 nm widerspiegelt. Die Lage des zweiten Peaks ändert sich ab einer gewissen Bestrahlungsdauer nicht mehr, was, wenn man wieder von Au-NP als Reaktionsprodukt ausgeht, bedeutet, dass die Partikel ab einer bestimmten Größe nicht weiter wachsen.

Die unterschiedliche spektrale Lage der Peaks aus der Goldsäure- bzw. der Goldchloridreduktion, deren Maximum sich um etwa 40 nm unterscheidet, kann im umgebenden Medium begründet liegen. Bei den Goldsäure-Messungen sind die entstehenden Au-NP möglicherweise von einer Wassermatrix umgeben, die vom Kristallwasser der Goldsäure übrig bleibt. Diese ist bei Goldchlorid nicht vorhanden. Für beide Ausgangsstoffe sind weitere Messungen und alternative Methoden notwendig, um den Mechanismus der Reaktion bei der Bestrahlung mittels Elektronenstrahl aufzuklären. Jedoch legen die Ergebnisse der Voruntersuchungen beider Goldverbindungen nahe, dass durch die Reduktion mit dem Elektronenstrahl in einem SEM aus ihnen Au-NP reduziert werden können. Somit sollte es prinzipiell auch möglich sein, durch Modifizierung einer Spitze mit diesen Goldverbindungen und anschließender Reduktion durch den Elektronenbeschuss Au-NP an der Spitze anzubringen. Die Ergebnisse der Versuche, Au-Spitzen auf diese Weise zu modifizieren und die entsprechenden CL-Messungen werden im folgenden Unterabschnitt beschrieben und diskutiert.

Kathodolumineszenz von auf Goldspitzen angebrachter Goldsäure

Abbildung 5.14 zeigt die SEM-Bilder einer elektrochemisch geätzten Au-Spitze vor (a) und nach (b) der Anbringung eines Goldsalzpartikels am Apex durch Koronaentladung. Im Experiment wurde durch die Wahl geeigneter Vorwiderstände und das Anpassen der angelegten Spannung ein Partikel direkt am Apex der Spitze erhalten. Die an die Au-Spitze angelegte Spannung betrug -3000 V und es floss ein Strom zwischen 1,3 bis 1,9 nA während der Dauer der Koronaentladung von 5 min. Der Vergleich zwischen den SEM-Bildern vor und nach der

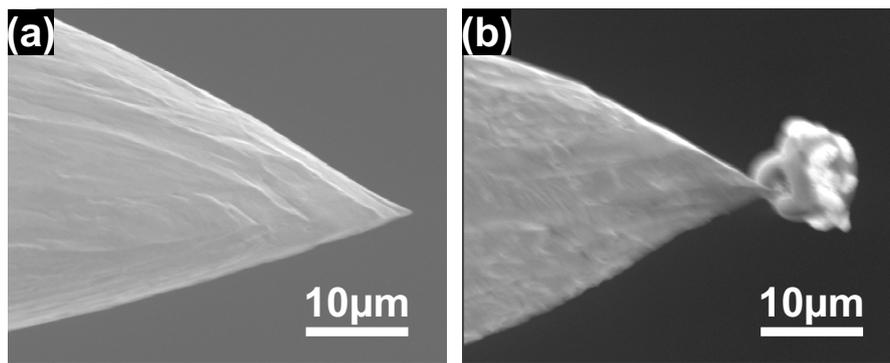


Abbildung 5.14: SEM-Bild einer Au-Spitze vor (a) und nach (b) Anbringung eines Partikels durch Koronaentladung in HCl-Atmosphäre.

Koronaentladung zeigt, dass die Au-Spitze am Apex auch nach der Hochspannungsbehandlung weiterhin sehr scharf war und der Verlauf des Schafts sich kaum verändert hat. Es wurde bei der Koronaentladung zur Erzeugung des Partikels für diese Spitze folglich deutlich weniger Gold oxidiert als für die in Abbildung 4.9 gezeigte Spitze. Dies steht im Einklang mit der deutlich geringeren Größe des erzeugten Partikels mit einem Radius von ca. $5 \mu\text{m}$ für den hier gezeigten Fall.

Abbildung 5.15 (a) zeigt ein vergrößertes SEM-Bild des durch die Koronaentladung erhaltenen Partikels vor Beginn der CL-Messungen. Hierbei ist sehr deutlich zu erkennen, dass das Partikel nur am äußersten Ende am Apex der Spitze angebracht wurde. Außerdem wird die heterogene Beschaffenheit des erhaltenen Partikels durch den unterschiedlichen Kontrast deutlich. Die heller erscheinenden Bereiche ragen als porös wirkende Partikel an unterschiedlichen Stellen aus der homogen glatten Gesamtpartikelstruktur, welche im SEM-Bild deutlich dunkler erscheint, hervor. Es müssen folglich mindestens zwei unterschiedliche Reaktionsprodukte während der Koronaentladung an dieser Spitze entstanden sein.

Abbildung 5.15 (c) zeigt die zum SEM-Bild (b) korrespondierende PM (15 keV, 1,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel), welche als letzte CL-Messung aufgenommen wurde. Dabei sind im SEM-Bild ähnlich erscheinende Strukturen nicht immer durch eine ähnliche Photonenerate in der korrespondierenden PM zu erkennen. Dies liegt zum einen an der ungleichmäßigen Sammlung des emittierten Lichts mittels des Parabolspiegels, was der Größe und Dreidimensionalität des Partikels geschuldet ist. Zum anderen erscheinen zuvor zur Aufnahme der Spektren fokussiert bestrahlte Stellen in der PM teilweise mit einer erhöhten Photonenerate. So war bei der Bestrahlung des Gesamtpartikels in glatten, homogenen Bereichen eine Steigerung der Photonenerate mit steigender Bestrahlungsdauer festzustellen.

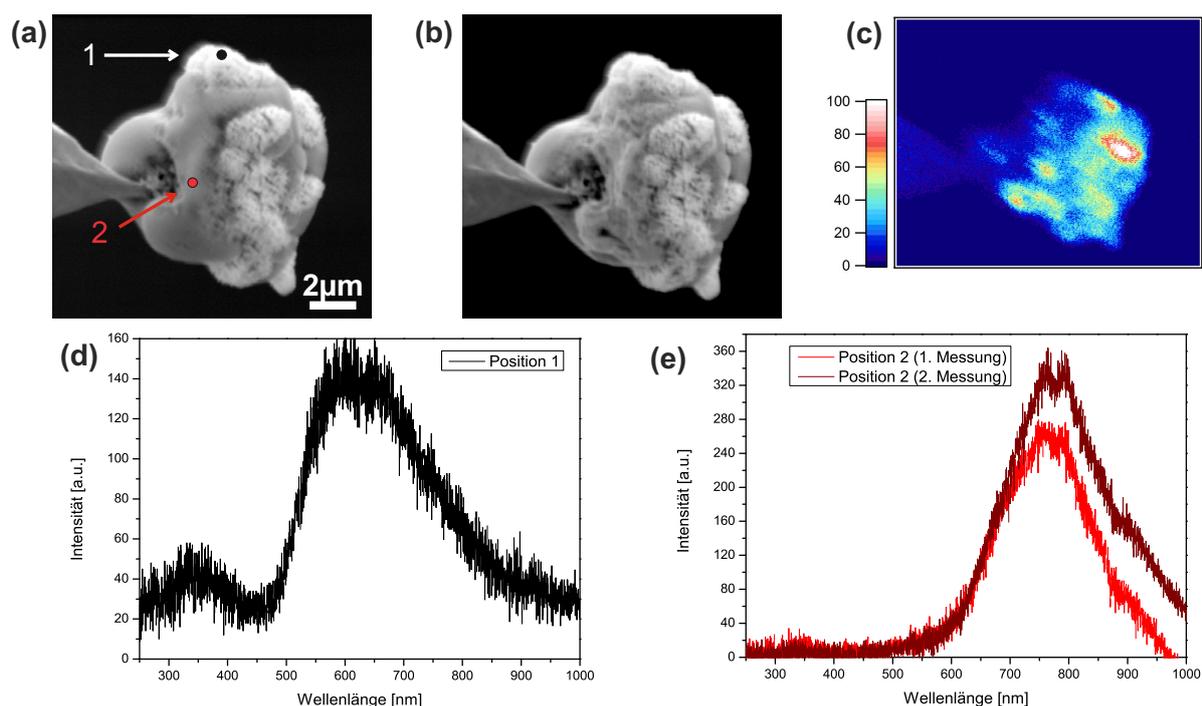


Abbildung 5.15: Vergrößerte SEM-Bilder der in Abbildung 5.14 (b) gezeigten modifizierten Au-Spitze vor (a) und nach (b) der Durchführung der CL-Experimente; zum Ende der CL-Experimente aufgenommene PM (c) korrespondierend zu (b); (d)-(e): CL-Spektren der in (a) markierten Stellen.

Um die Vorgänge, die zur Steigerung der CL-Intensität bei der Bestrahlung führen, genauer zu untersuchen und mögliche Rückschlüsse auf die unterschiedlichen Reaktionsprodukte der Koronaentladung zu erhalten, wurden CL-Spektren an unterschiedlichen Stellen aufgenommen. Zwei CL-Spektren (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 50 s) von im SEM-Bild (a) markierten Stellen sind in Abbildung 5.15 (d) und (e) dargestellt. Das in Abbildung 5.15 (d) gezeigte Spektrum wurde bei der Bestrahlung der mit 1 gekennzeichneten Stelle auf einer aus dem homogenen Partikel herausragenden porösen, im SEM-Bild heller erscheinenden, Struktur erhalten. Das Spektrum weist einen breiten Peak bei 600 nm auf und der dargestellte spektrale Verlauf wird identisch auch bei einer zweiten Messung an dieser Stelle nach längerer Elektronenbestrahlung erhalten. Es handelte sich bei dieser Struktur somit vermutlich nicht um Goldsäure, da sich weder das Spektrum durch die Bestrahlung veränderte noch eine Veränderung der Struktur auf dem SEM-Bild vor und nach den CL-Messungen festzustellen war. Vielmehr deutet die Lage des Maximums und der spektrale Verlauf darauf hin, dass es sich um ein Partikel aus elementarem Gold handelt, in dem SP-Moden angeregt werden und strahlend abklingen. Ein Vergleich mit CL-Messungen an mikrostrukturierten Au-Oberflächen, die eine ähnliche Signatur aufweisen, unterstützen diese Hypothese [49]. Möglicherweise wurde

ein Teil des bei der Koronaentladung zur Goldsäure oxidierten Goldes durch die negative Polarität und dem sich daraus ergebenden Elektronenüberschuss an der Spitze direkt auf dem Partikel wieder zu Gold reduziert.

Die in Abbildung 5.15 (e) gezeigten Spektren, welche bei der Bestrahlung von Position 2 im homogenen, glatten Bereich des Partikels erhalten wurden, weisen eine Intensitätssteigerung zwischen der ersten und der zweiten Messung auf. Im SEM-Bild ist des Weiteren eine deutliche Veränderung der Oberfläche an der bestrahlten Stelle zu erkennen. In beiden Spektren ist ein intensitätserhöhter Bereich zwischen 550 und 900 nm mit einem ausgeprägten, zu einem Doppelmaximum aufgespaltenen Peak bei 780 nm beobachtbar. Der spektrale Verlauf der Spektren unterscheidet sich kaum. Die unter 0 abfallende Intensität des Spektrums der ersten Messung ist ein Artefakt der Aufnahmemethode in Teilspektren. Dass die spektrale Signatur der ersten Messung bereits der zweiten nahezu identisch ist, kann an der schnellen Reduktion des Ausgangsstoffes liegen, welche auch die beobachtete geringe Intensitätssteigerung zwischen den beiden Messungen erklären würde: Da zum Zeitpunkt des Erhalts des Teilspektrums von 520 bis 790 nm bei der gewählten Integrationszeit die Probe bereits für 150 s bestrahlt wurde, war bei der Aufnahme des relevanten Wellenlängenbereichs der ersten Messung ab 600 nm bereits ein Großteil der Ausgangssubstanz zum Produkt reduziert. Die spektrale Lage des Peaks entspricht exakt der Lage des Peaks im Spektrum der durch den Elektronenstrahl reduzierten Goldsäure (s. Abb. 5.12 (c)). Somit wird deutlich, dass durch die Koronaentladung einer negativ polarisierten Au-Spitze in HCl-Atmosphäre Goldsäure erzeugt werden kann, welche durch den Elektronenstrahl eines SEM reduziert werden kann. Die Reaktionsprodukte weisen wiederum eine außerordentlich hohe CL-Intensität auf, was auf die Anregung von SP-Resonanzen von möglicherweise entstandenen Au-NP hindeutet.

Die Lage des Peaks im Langwelligen verändert sich wie bei der Bestrahlung der Goldsäure bei längerer Bestrahlungsdauer nicht weiter. Unter der Annahme von Au-NP als mögliche Reduktionsprodukte deutet dies darauf hin, dass keine größeren Partikel aus elementarem Gold erhalten werden können: Die SP-Resonanz mikroskopischer Partikel, die nicht in einer Matrix eingebettet sind, würde im kürzerwelligen Spektralbereich erwartet werden, ähnlich zum CL-Spektrum des porösen Partikels in Abbildung 5.15 (d). Die Ergebnisse, die durch die Abrasterung des gesamten Partikels für eine Dauer von mehreren min mit einem hohen Elektronenstrahlstrom von 8 nA erhalten wurden, unterstützen die Hypothese einer maximalen Partikelgröße der Reduktionsprodukte. Das Ziel bei der Abrasterung war die vollständige Reduktion zu Gold und damit das Anbringen eines wasserunlöslichen, elementaren Au-Partikels auf dem Apex der Spitze. Nach der Bestrahlung wurde die Spitze in ultrareines Wasser im Ultraschallbad eingetaucht. Bei der anschließenden Betrachtung der Spitze im SEM war kein Partikel mehr zu erkennen und die Spitze wies einen sehr ähnlichen Verlauf wie

vor der Koronaentladung auf. Folglich ist es trotz der Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl zur Reduktion des Partikels nicht möglich gewesen, Au-NP bzw. größere zusammenhängende Au-Partikel zu erzeugen, die direkt am Apex anhaften und somit nicht mit den restlichen wasserlöslichen Goldsalzverbindungen abgespült werden können.

Insgesamt zeigt das vorgestellte Experiment zur Koronaentladung die vielversprechende Möglichkeit der direkten Modifizierung einer Au-Spitze durch die Erzeugung von Goldsäure an deren Apex auf. Um die durch die Goldsäurereduktion mittels Elektronenstrahl möglicherweise entstehenden Au-NP allerdings dauerhaft an die Spitze anzubringen, so dass diese nicht mit der Goldsäure in H₂O abgewaschen werden können, sind weitere Experimente nötig. Dazu müssen deutlich kleinere Goldsäurepartikel auf der Spitze erhalten werden, welche vollständig zu Gold reduziert werden können. Da die bisherigen Erkenntnisse allerdings auf eine maximale Größe der mittels Reduktion der Goldsäure vermutlich erhaltenen Au-NP hindeuten, sollte die Hypothese der Reduktion der entstandenen Goldsäure zu den porösen, heterogenen Au-Partikeln direkt während der Koronaentladung bei negativer Polarität ebenfalls weiter untersucht werden.

5.3.3 Kathodolumineszenz von durch Rhodamin B funktionalisierte Goldspitzen

Abbildung 5.16 (a) zeigt das SEM-Bild einer mit RhB modifizierten (s. Abschn. 4.3.3), elektrochemisch geätzten Au-Spitze. Am Schaft der Spitze sind ab einer Entfernung von ca. 100 µm vom Apex deutlich dunkler wirkende Bereiche und adsorbierte Partikel zu erkennen. Im Bereich um den Apex und 100 µm dahinter ist jedoch keine adsorbierte Spezies auf der Au-Oberfläche im SEM-Bild beobachtbar. In Abbildung 5.16 (b) ist die korrespondierende PM (15 keV, 1,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) gezeigt.

Darauf sind Bereiche deutlich erhöhter Photonenrate an den Stellen der adsorbierten Partikel zu erkennen. Abbildung 5.16 (c) zeigt die gleiche PM mit angepasster Photonenrate-Skala, wodurch eine gesteigerte Photonenrate an den Stellen der gesamten im SEM-Bild dunkel erscheinender Bereiche beobachtet werden kann.

Die CL-Spektren (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 50 s) der im SEM-Bild eingezeichneten Positionen 1 bzw. 2 bei der Bestrahlung eines deutlich erkennbaren Partikels bzw. eines dunkel erscheinenden Bereichs sind in Abbildung 5.16 (f) gezeigt. Beide Spektren weisen einen symmetrischen, sehr scharfen Peak bei ca. 585 nm auf. Die Spektren unterscheiden sich stark von den am Schaft einer glatten Au-Spitze gemessenen (s. Abb. 5.4 (c)). Folglich wird das Spektrum nicht durch die optischen Eigenschaften des Au-Schafts, sondern durch das Adsorbat bestimmt. Der nahezu identische Verlauf der besprochenen Peaks an Position 1 und

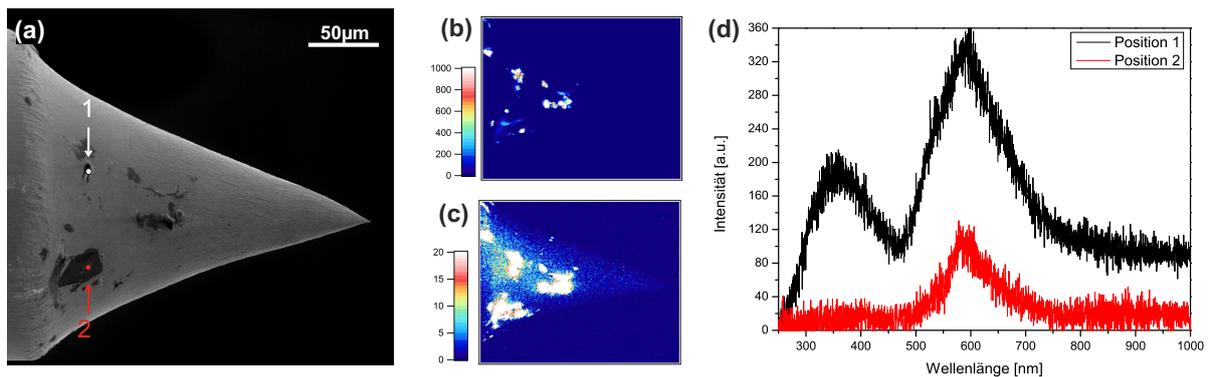


Abbildung 5.16: SEM-Bild einer für 2h in RhB getauchten Au-Spitze (a) und dazugehörige PM (b) und (c) sowie CL-Spektren (d) der in (a) markierten Positionen.

2 deutet auf die gleiche Ursache für die emittierte CL hin. Die Lage dieses Peaks sowie seine Form weisen stark auf die Fluoreszenzabstrahlung von RhB hin. Bei durch Licht angeregte Lumineszenzmessungen an auf Au-NP angebrachtem RhB konnten Levchenko *et.al.* [190] eine von den NP unabhängige Peakposition der emittierten Strahlung bei 572 nm beobachten. Die verschobene Position des Peaks bei 585 nm in den bei unseren Experimenten gezeigten CL-Messungen ist mit großer Wahrscheinlichkeit durch das umgebende Medium – hier Vakuum und in den Lumineszenzmessungen eine Polyvinylpyrrolidon-Matrix – bedingt.

Die Ursache für den im Spektrum von Position 1 zusätzlich auftretenden Peak bei 360 nm konnte nicht abschließend geklärt werden. Da ein Peak bei dieser Wellenlänge vereinzelt auch bei weiteren CL-Experimenten an elektrochemisch geätzten Au-Spitzen auftrat (s. Abschn. 4.3.2), handelt es sich möglicherweise um eine bereits vor der Anbringung des RhB-Fluoreszenzfarbstoffes an der Au-Spitze anhaftende Verunreinigung.

Durch die Bestrahlung einer Stelle in unmittelbarer Nähe zu dem im SEM-Bild dunkel erscheinenden Bereich um Position 2, bei dem es sich vermutlich um einen RhB-Film handelte, sollte überprüft werden, ob am Schaft angeregte SP ihre Energie an das RhB übertragen können und dieses zur Fluoreszenz anregt. Die Intensität des bei diesem Versuch erhaltenen CL-Spektrums war sehr gering, wodurch das Maximum nicht genau bestimmt werden konnte. Der Verlauf ähnelte aber dem des Spektrums von Position 2, was die Hypothese der Anregung von RhB-Lumineszenz über SP-Anregung an der Spitze zumindest nicht widerlegte.

Die vorgestellten Versuche zeigten somit, dass Fluoreszenzfarbstoffe als lokale Emitter an Au-Spitzen geeignet sind. Es sind jedoch weitere Versuche nötig, um die Anbringung lokal am Apex und nicht am Schaft der Spitze zu ermöglichen und die vermutete Anregung der Fluoreszenz über die Anregung von SP genauer zu untersuchen. Außerdem sollte die

Verwendung weiterer Fluoreszenzfarbstoffe untersucht werden, um die Wellenlänge der emittierten Fluoreszenzstrahlung variieren zu können.

5.4 Fazit

Die Anregung von SP in isolierten optisch aktiven Nanostrukturen, auf die auch ein Großteil der Feldverstärkung von optischen Antennen zurückgeführt wird, konnte durch die in diesem Kapitel vorgestellten CL-Messungen bestätigt werden. So konnte für Ag-Spitzen zusätzlich zu dem daran immer beobachteten Beitrag der BP zur CL ein Beitrag von LSP und PSP festgestellt werden. Darüber hinaus wurde die Abhängigkeit der Ausbildung von LSP von der Geometrie an Ag-Spitzen deutlich. Der Einfluss der Größe der Strukturen auf die Anregung von BP konnte durch zum Vergleich dienende CL-Messungen an Ag-NP auf Tantalsubstrat verdeutlicht werden. Des Weiteren konnte durch die CL-Untersuchungen an kontinuierlich zulaufenden Au-Spitzen mit großem Öffnungswinkel die bereits von Ma an Au-Spitzen ohne abgesetzten Apex beobachtete TR als Hauptursache der CL bestätigt werden. In diesen Fällen ist der Beitrag von SP zur CL im Vergleich zur TR vernachlässigbar. Dahingegen konnte an durch FIB modifizierten Au-Spitzen mit abgesetztem Apex eine lokal erhöhte CL beobachtet werden, was auf die Anregung von LSP hindeutete.

Die CL-Messungen an GNR haben gezeigt, dass zur effektiven Anregung von SP an Gold eine räumlich begrenzte Au-Struktur notwendig ist. Diese ist in Au-NP ebenfalls gegeben. Werden die Au-NP am Apex einer optisch inaktiven Spitze angebracht, hat der Schaft der Spitze keine dämpfende Wirkung mehr auf die SP. Diese tragen dann mit sehr hoher Intensität zur CL bei. Auch für Silber konnte eine zusätzliche Intensitätssteigerung der CL durch die Verringerung der Einwirkung des Spitzenschafts auf die SP anhand von lokal auf einer optisch inaktiven Spitze abgeschiedenen Ag-NP gezeigt werden. Eine gesteigerte CL-Intensität wurde auch an benachbarten Ag-NP beobachtet. Diese deutet auf die Ausbildung von GP zwischen ihnen hin.

Die schnelle und insbesondere reproduzierbare Herstellung der Spitzen ist eine wichtige Grundvoraussetzung für den Einsatz dieser in Experimenten und Anwendungen, die auf dem feldverstärkenden Effekt an den Spitzen beruhen. Dazu liefert der im vorigen Kapitel beschriebene Cut-Off-Mechanismus einen wichtigen Beitrag, da er die reproduzierbare Herstellung von Au-Spitzen in unter 30 s erlaubt. Es konnte gezeigt werden, dass an den Apizes dieser Spitzen durch eine angelegte Hochspannung mittels Koronaentladung Goldsäure aus oxidiertem Gold der Spitze selbst angebracht werden kann. Die anschließende Reduktion durch den Elektronenstrahl, durch die aller Wahrscheinlichkeit nach Au-NP erhalten werden, bei gleich-

zeitiger in-situ Beobachtung des Vorgangs durch die Veränderung der detektierten CL stellt die Grundlage für eine vielversprechende Methode zur Anbringung von Au-NP am Apex von Au-Spitzen dar. Die Reduktionsprodukte der CL weisen eine äußerst hohe CL-Intensität im langwelligen Spektralbereich auf, was auf eine sehr effektive Anregung von SP und deren strahlendes Abklingen hindeutet. Zur vollen Ausschöpfung des Potentials dieser Methode sind allerdings weitere Experimente notwendig. Die Parameter, sowohl zur Herstellung der Goldsäuresalze am Apex in benötigter Größe als auch zur Reduktion dieser für eine dauerhafte wasserunlösliche Anbringung der vermeintlichen Au-NP, müssen weiter optimiert werden.

Durch die elektrochemische Abscheidung mit ultrakurzen Spannungspulsen konnten Au- und Ag-NP mit einem Radius von ca. 60 nm bis zu mehreren μm lokal am Apex optisch inaktiver W- und C-Spitzen angebracht werden. Die daran durchgeführten CL-Messungen zeigten die effektive Anregung von SP-Moden, welche sich durch eine sehr hohe Intensität und teilweise stark ausgeprägte Modenstruktur im CL-Spektrum äußerte. Die SP-Resonanz konnte durch Variation der Partikelgröße verändert werden. Es konnte aber kein Einfluss der optisch inaktiven Spitze auf das erhaltene CL-Spektrum und somit die SP-Resonanz beobachtet werden. Beide Beobachtungen deuten auf eine mögliche Anpassung sowohl der Spitze als auch des NP an die vom untersuchten System gegebenen Voraussetzungen hin, was die Grundlage für vielseitige Anwendungsmöglichkeit dieser Spitzen in der TERS darstellt.

Eine weitere Möglichkeit zur Veränderung der Signatur und Steigerung der Lumineszenz an Au-Spitzen erlaubte die Modifizierung mit RhB. Durch die Adsorption von RhB an einer Au-Spitze änderte sich der spektrale Verlauf der CL der Au-Spitze von der TR-Signatur zu einem von RhB ausgehenden Peak, was für eine starke Anregung der Fluoreszenz von RhB durch den Elektronenstrahl spricht.

6 Lumineszenz unter Verwendung eines Rastertunnelmikroskops

Der Feldverstärkungseffekt von freien Metallspitzen, welcher in der Anregung von SP und dem Lightning-Rod-Effekt begründet ist, führt dazu, dass das elektrische Nahfeld der Spitze das E-Feld des eingestrahnten Lichts um bis zu zwei Größenordnungen übersteigen kann (s. Abschn. 4.1) [39, 139]. Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt werden konnte, ist es möglich, mithilfe von CL-Messungen die SP von freien und modifizierten Metallspitzen anzuregen und genauer zu untersuchen. Dadurch konnte ein besseres Verständnis über den Feldverstärkungseffekt erhalten werden.

Eine weitere Steigerung des E-Feldes ist durch die Wechselwirkung des Dipols und der SP der Spitze mit einer in ihrer unmittelbaren Nähe befindlichen Metalloberfläche möglich. Die beobachtete sehr hohe CL-Intensität an benachbarten Ag-NP mit geringer Distanz zueinander, von der angenommen wird, dass sie durch die Ausbildung von GP zwischen ihnen zustande kommt (s. Abschn. 5.1.3), legt nahe, dass mithilfe von CL-Messungen auch eine tieferegreifende Erkenntnis über die Feldverstärkung in einem Spitze-Oberfläche-System gewonnen werden kann. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein STM entwickelt, das es erlaubt, den Abstand zwischen einer Metallspitze und einer Metalloberfläche von dem μm -Bereich bis in den sub-nm-Bereich zu variieren und gleichzeitig CL-Messungen im direkten Bereich um die Lücke zwischen Spitze und Probe durchzuführen (s. Abschn. 3.4). Das Ziel hierbei war die direkte Anregung von GP (s. Abschn. 2.2.3) in der sub-nm-Lücke durch die fokussierte Bestrahlung des Tunnelgaps mit dem SEM-Elektronenstrahl bei ausgebildetem Tunnelkontakt zwischen Spitze und Probe. Die Messungen dazu werden in dieser Arbeit als feldverstärkte CL (FECL) bezeichnet.

Durch die Verwendung des STM ist es des Weiteren möglich, Lumineszenz durch niederenergetische, inelastisch tunnelnde Elektronen zu induzieren. Diese hat ihren Ursprung in der Anregung von zwischen Spitze und Oberfläche lokalisierten GP-Moden, welche ihre Energie strahlend abgeben oder wiederum PSP an der Oberfläche anregen können (s. Abschn. 2.4). Die durch das inelastische Tunneln induzierte Strahlung wird im Folgenden als Rastertunnelmikroskopie-induzierte Lumineszenz (STML) bezeichnet. Die Vorgänge, die zur STML füh-

ren, werden bereits von mehreren Arbeitsgruppen theoretisch und experimentell untersucht [70, 97–100]. Dabei konnte vor kurzem eine erhöhte Photonenemission bei gleichzeitiger Bestrahlung des Tunnelgaps mit Laserlicht experimentell gezeigt werden [205]. Auch diese Arbeit widmet sich der Untersuchung dieser Vorgänge und fokussiert sich dabei auf Au- und Ag-Spitzen. Dies soll zum Vergleich dienende Erkenntnisse über die den beiden Strahlungsarten zugrunde liegenden lokalisierten Plasmonenmoden liefern (s. Abschn. 6.2). Bei ausgeschaltetem SEM-Elektronenstrahl kann die STML unabhängig von der FECL untersucht werden. Bei den FECL-Messungen ist bei ausgebildetem Tunnelkontakt zwischen Probe und Spitze und bei Tunnelspannungen, die inelastisches Tunneln erlauben, ein Beitrag der STML zur Gesamt-Lumineszenz immer zu berücksichtigen. Das Ausmaß hängt dabei vor allem von dem vorgegebenen Tunnelstrom und der daraus resultierenden Anzahl an inelastisch tunnelnden Elektronen ab. Liegen die Tunnelspannungen bei den FECL-Messungen in einem Bereich, der das inelastische Tunneln erlaubt, wird bei den im Folgenden vorgestellten und diskutierten Experimenten zur FECL explizit darauf hingewiesen (s. Abschn. 6.1).

6.1 Feldverstärkte Kathodolumineszenz

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur FECL vorgestellt und diskutiert. Bei diesen Experimenten wurde durch SEM-Elektronenstrahl-Beschuss des Bereichs um den Tunnelkontakt zwischen einer Spitze und Probe sowie bei größerem Abstand CL angeregt und detektiert. Unter der Berücksichtigung folgender Parameter wurden FECL-Messungen durchgeführt: Die Distanz zwischen Spitze und Probe wurde im 10-nm-Bereich durch Verschieben der Probe oder Zurückziehen der Spitze und im sub-nm-Bereich durch Veränderung der Tunnelspannung sowie des vorgegebenen Tunnelstromsetpoints variiert. Des Weiteren wurden unterschiedliche Geometrien im Tunnelgap durch Variation der Spitzengeometrie, der Stelle auf der Probe, an der der Tunnelkontakt ausgebildet wird, und des Winkels, unter dem die Probe an die Spitze angenähert wird, untersucht. Darüber hinaus wurde das Spitzen- sowie das Probenmetall variiert.

6.1.1 Feldverstärkte Kathodolumineszenz von Goldspitzen

Einfluss des Abstands auf die FECL

Abbildung 6.1 zeigt die Ergebnisse eines FECL-Experiments, bei dem eine elektrochemisch geätzte Au-Spitze in das STM eingebaut wurde und ein auf Glimmer aufgedampfter Au-Film von 200 nm Dicke als Probe diente. Die Au-Film-Probe wurde vor der Durchführung der

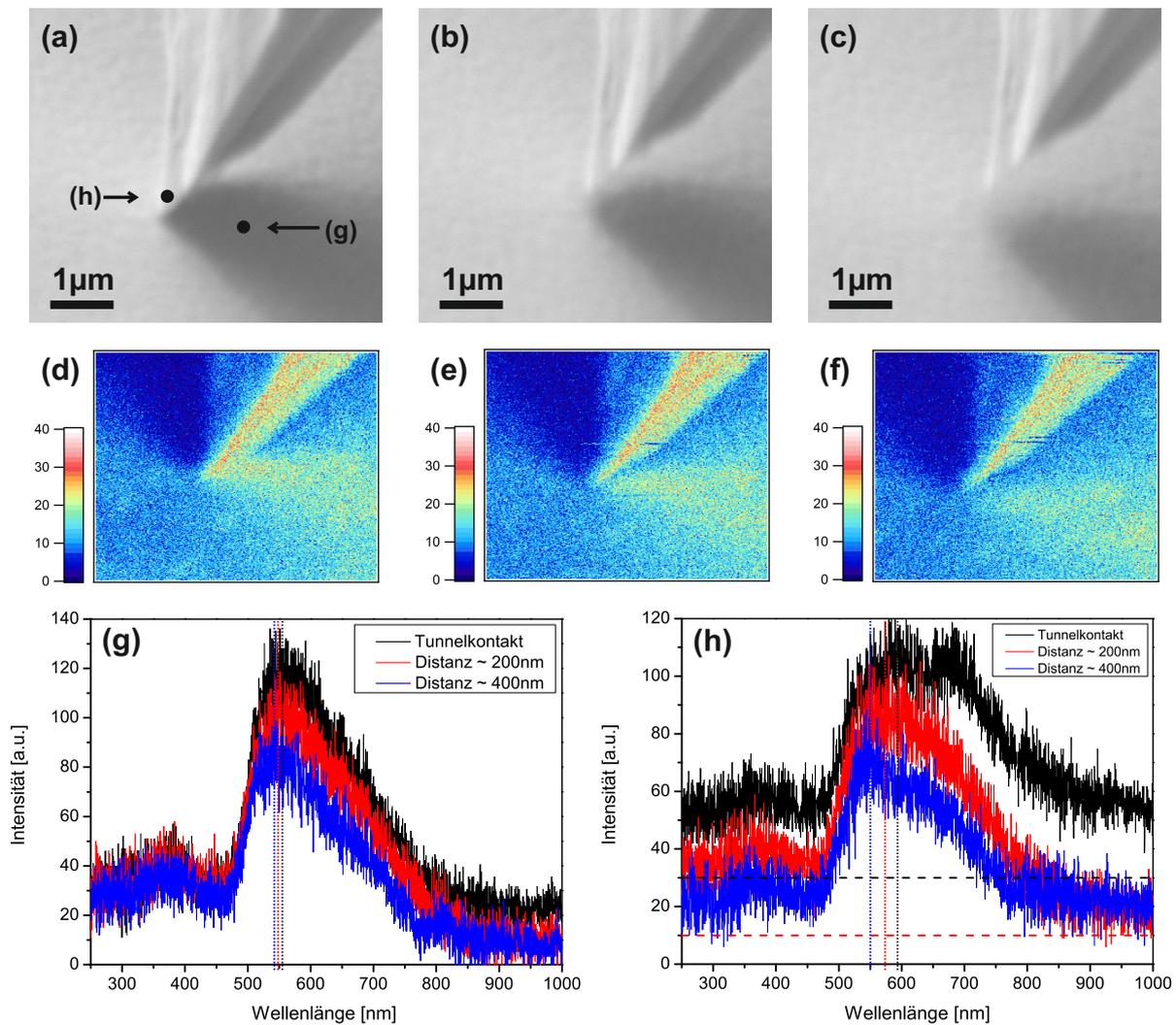


Abbildung 6.1: (a)-(c): SEM-Bilder einer Au-Spitze bei unterschiedlichem Abstand zur Au-Oberfläche; (d)-(f): korrespondierende PM (15 keV, 1,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) zu (a)-(c); (g) bzw. (h): Spektren der in (a) markierten Stellen auf der Probe bzw. auf der Spitze, erhalten durch punktuellles Bestrahlen (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 20 s) bei unterschiedlichen Abständen zwischen Spitze und Probe (s. Legende).

Experimente bis zur Ausbildung eines Tunnelkontakts an die Spitze angenähert. Der Annäherungsvorgang konnte dabei durch das gleichzeitige Abrastern der Spitze mit dem Elektronenstrahl im SEM beobachtet werden. Die hier gezeigten Experimente wurden im Tunnelkontakt (s. Abb. 6.1 (a) bzw. (d)) bei einer Tunnelspannung von $U_T = -200$ mV und einem Tunnelstromsetpoint von $I_T = 1$ nA bei einem Abstand von 200 nm der Au-Spitze zur Au-Oberfläche (s. Abb. 6.1 (b) bzw. (e)) und bei einem Abstand von 400 nm (s. Abb. 6.1 (c) bzw. (f)) durchgeführt. Dabei zeigen die Abbildungen 6.1 (a)-(c) die SEM-Bilder des untersuchten Systems bei

den unterschiedlichen Abständen; in (d)-(e) sind die dazugehörigen PM dargestellt, die beim Abrastern mit dem Elektronenstrahl (15 keV, 1,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) erhalten wurden. Die entsprechenden Spektren, die bei der punktuellen Elektronen-Bestrahlung (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 20 s) der Spitze bzw. der Probe (markiert in (a)) bei gleichen Abständen wie in den SEM-Bildern und PM aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung 6.1 (g) bzw. (h) dargestellt.

Auf den SEM-Bildern ist der gesteigerte Abstand der Spitze zur Probe von (a) zu (c) zu erkennen. Es wird deutlich, dass man sehr scharfe Spitzen benötigt, um den Tunnelkontakt-Punkt erkennen zu können. In dem SEM-Bild der Spitze im Tunnelkontakt (s. Abb. 6.1 (a)) ist die Stelle, an der sich der Tunnelkontakt ausgebildet hat, durch den dunkler dargestellten Bereich rechts der Spitze als Schatten zu erkennen. Aufgrund der Neigung der Probe von 15° zur Einfallrichtung des Elektronenstrahls (s. Abschn. 3.4.1) liegt der Tunnelkontakt-Punkt möglicherweise leicht unter der Spitze, wodurch dieser vom Apex verdeckt sein kann. Der auftretende Schatten ist geometriebedingt: SE, die beim Beschuss der Probe rechts der Spitze im Bereich des Schattens erzeugt werden, treffen bei ihrer Flugbahn in Richtung SE-Detektor auf die Spitze und werden von ihr abgelenkt. Dadurch gelangen weniger SE an den Detektor, wodurch dieser Bereich in der SEM-Abbildung dunkler erscheint.

Auch die PM weisen Bereiche unterschiedlicher Photonenrate auf, welche sich auf die Dreidimensionalität der untersuchten Struktur zurückführen lassen. In allen drei PM wird die höchste Photonenrate während der Bestrahlung der Spitze auf deren Kante entlang der Mittelachse detektiert. Diese ist in den SEM-Aufnahmen deutlich an der unterschiedlichen Helligkeit links und rechts der Mittelachse erkennbar. Die Ausrichtung des Parabolspiegels zur Einstellung maximaler Intensität, die bei punktueller Bestrahlung der Spitze durchgeführt wurde, führte zu einer nicht mittigen Positionierung über der gesamten untersuchten Struktur und verursacht die Unterschiede: Die emittierte Strahlung des Bereichs rechts der Kante an der Spitze wird im Vergleich zu der des Bereichs links der Kante deutlich besser auf den Photomultiplier geleitet, was zur beobachteten höheren Photonenrate führt. Die nicht ganz mittige Ausrichtung des Parabolspiegels über der Spitzenmittelachse führt auch dazu, dass der Bereich auf der Au-Oberfläche der Probe links der Spitze eine deutlich geringere Photonenrate aufweist als die restliche PM. Photonen, die von dort ausgehen, treffen auf ihrem Weg zum Parabolspiegel auf die Spitze und können folglich nicht detektiert werden. Die leicht erhöhte Photonenrate der PM im Bereich des Schattens der SEM-Bilder liegt wahrscheinlich nicht nur an der Lage des Parabolspiegels. Die SE, die von der Spitze auf ihrem Weg zum Detektor abgelenkt werden und für den Schatten verantwortlich sind, konnten an der Spitze wiederum Lumineszenz anregen. Dies wird als Grund für den Großteil der gesteigerten Photonenrate bei der Bestrahlung der Probe in diesem Bereich angenommen, da die Anzahl der Photonen an

einer Stelle der PM lediglich wiedergeben, wo es zur Strahlungsanregung kommt, aber nicht immer – z.B. bei der Anregung von PSP – wo diese emittiert wird. Sieht man von den geometriebedingten Unterschieden in der Photonenrate ab, lässt sich folgende Beobachtung anhand der PM machen: Die Photonenrate auf den Bereichen der Spitze nimmt mit steigendem Abstand vom Tunnelkontakt minimal ab, während die Photonenrate auf der Probe in unmittelbare Nähe zum Tunnelkontakt-Punkt deutlicher erkennbar mit zunehmendem Abstand sinkt.

Betrachtet man die Spektren, die beim punktuellen Bestrahlen (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 20 s) der Spitze und der Probe an den in Abbildung 6.1 (a) eingezeichneten Stellen erhalten wurden, spiegelt sich die Beobachtung aus den PM dort wider. Die drei in Abbildung 6.1 (g) dargestellten, unter Bestrahlung der Probe in ca. 1 μm Entfernung zum Tunnelkontakt erhaltenen Spektren weisen einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Sie besitzen alle einen Peak bei etwa 550 nm, der im kurzwelligen Spektralbereich steiler abfällt als im langwelligen. Die Gesamtintensität sinkt mit steigendem Abstand zwischen Spitze und Probe. Bei genauer Betrachtung lässt sich eine leichte Verschiebung des Peaks zu größeren Wellenlängen bei geringerem Abstand erkennen, verdeutlicht durch die eingezeichneten Linien an den jeweiligen Intensitätsmaxima. Die Spektren, die bei der Bestrahlung der Spitze erhalten wurden (s. Abb. 6.1 (h)), unterscheiden sich sowohl von den Spektren der Probenbestrahlung als auch untereinander deutlich. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde das Spektrum im Tunnelkontakt um 30 a.u. und das Spektrum bei einer Distanz von 200 nm um 10 a.u. in der Intensität angehoben, was durch die gestrichelt eingezeichneten Nulllinien in den entsprechenden Farben der Spektren verdeutlicht wird. Bei der Bestrahlung der Spitze im Tunnelkontakt erhält man ein Spektrum mit zwei ineinander übergehenden Peaks bei 595 und 685 nm. Bei einem Abstand von etwa 200 nm und 400 nm ist der längerwellige Peak nicht mehr zu sehen und die Spektren weisen einen Peak mit breiter Schulter ins Langwellige auf. Dabei liegt das Intensitätsmaximum für eine Distanz von 200 nm bei etwa 575 nm und für einen Abstand von 400 nm bei 550 nm. Dies wird erneut durch senkrechte Linien im Spektrum verdeutlicht. Geht man beim kurzwelligen Peak der Spektren in Abbildung 6.1 (h) jeweils vom selben Ursprung aus, ist hier eine weitaus deutlichere Verschiebung der Resonanz in Abhängigkeit vom Abstand erkennbar als dies bei der Bestrahlung der Oberfläche der Fall ist. Die Gesamtintensität der Spektren ändert sich für das Tunnelkontakt-Spektrum und das Spektrum bei einer Distanz von 200 nm nicht und für das Spektrum bei größerer Distanz nur gering, was sehr gut mit den Beobachtungen aus den PM übereinstimmt. Es sei an dieser Stelle nochmals auf die bereits im vorigen Kapitel angesprochene mögliche C-Ablagerung auf den untersuchten Strukturen hingewiesen, welche eine Intensitätsabnahme bzw. die Verringerung der Photonenrate bei an gleicher Stelle aber zeitlich später aufgenommenen Spektren und PM zur Folge haben kann. Für das hier vorgestellte Experiment konnte, durch ein zu einem späteren Zeitpunkt erneut im

Tunnelkontakt aufgenommenes Spektrum ein vernachlässigbarer Einfluss der Verunreinigung sowohl auf die Intensität als auch auf den spektralen Verlauf festgestellt werden. Das erneut aufgenommene Spektrum (nicht gezeigt) wies eine Intensitätsveringerung von ca. 2 % und einen nahezu identischen spektralen Verlauf auf, wie das erste Spektrum im Tunnelkontakt.

Die aus den FECL-Spektren und -PM erhaltenen Erkenntnisse für das Au-Spitze/Au-Film-System können mit Hilfe der theoretischen Betrachtungen dieses Systems erklärt werden: Die gesteigerte Intensität in den Spektren sowie die erhöhte Photonennrate in den PM bei der Bestrahlung der Probenoberfläche bei abnehmendem Abstand deutet auf das strahlende Abklingen von angeregten PSP durch die als lokales Streuelement dienende Spitze hin (s. Abschn. 4.1). Die geringe relative Intensitätserhöhung und der spektrale Verlauf, welcher dem bei der Bestrahlung einer glatten Au-Oberfläche ohne lokales Streuelement ähnelt, legen einem großen von der TR stammenden Hintergrund des Spektrums nahe (s. Abschn. 5.2.1).

Bei der Spitzenbestrahlung bei einem Abstand von 400 nm zwischen Spitze und Probe liegt das Intensitätsmaximum bei 550 nm, was dafür spricht, dass sich die Au-Spitze bei diesem Abstand wie eine freie Spitze verhält und nicht durch die Oberfläche beeinflusst wird. Am Apex einer Spitze können SP auch ohne die in der Nähe befindliche Oberfläche strahlend abklingen, was bei freien Au-Spitzen allerdings nur einen Nebeneffekt darstellt, wodurch die beim Elektronenbeschuss von Au-Spitzen emittierte Strahlung ihren Ursprung hauptsächlich in der TR hat (s. Abschn. 5.2.1).

Bei den Spektren im Tunnelkontakt weisen die starke Verschiebung des ersten Peaks und die Ausbildung eines zweiten Peaks deutlich auf einen von den SP stammenden Anteil an der FECL hin. Der zusätzlich entstehende Peak bei 685 nm, der nur im Tunnelkontakt zu sehen ist und auch bei erneutem Annähern in den Tunnelkontakt – nach der Messung der Spektren bei größerer Distanz – im Spektrum (nicht gezeigt) wieder auftritt, ist wahrscheinlich auf die Ausbildung einer zusätzlichen in der Lücke zwischen Spitze und Probe lokalisierten Plasmonenmode und folglich einem erwarteten GP zuzuschreiben. Die Verschiebung der Peaks mit sich änderndem Abstand kann auf die Wechselwirkung der dipolaren SP-Mode der Spitze mit den SP an der Au-Oberfläche – entsprechend einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung – zurückgeführt werden [206]: Durch steigende Wechselwirkung mit sinkendem Abstand kommt es zu einer effektiven Schwächung der dipolaren SP-Mode, wodurch die Resonanzwellenlänge ins Rote verschoben wird. Die deutlich stärkere Verschiebung bei Spitzenbestrahlung im Vergleich zur Probenbestrahlung lässt sich folglich auch durch den stärkeren dipolaren Charakter der SP-Moden an der Spitze erklären.

Feldverstärkte Kathodolumineszenz am Modellsystem Goldsphäre

Um den Einfluss des Schaftes zu verringern, welcher sich für Au-Spitzen als negativ für die Ausbildung von SP herausgestellt hat (s. Abschn. 5.2), wurden auch elektrochemisch auf einer W-Spitze abgeschiedene Au-Sphären (s. Abschn. 4.3.1) mittels FECL untersucht. Diese Untersuchungen entsprechen dem Modellsystem ‘Kugel über einer Metalloberfläche’, welches meist für die theoretischen Berechnungen zur Feldverstärkung von Metallspitzen in der Nähe von Metalloberflächen verwendet wird. Die Ergebnisse für eine Au-Sphäre mit einem Radius von 220 nm im Tunnelkontakt ($U_T = -3$ V, $I_T = 1$ nA) und bei größerem Abstand zu einem 200 nm Au-Film auf Glimmer sind in Abbildung 6.2 dargestellt.

Die hohe Tunnelspannung in diesem Experiment war für die Detektion des Tunnelkontakts nötig, da bei geringen Tunnelspannungen im 10 mV-Bereich kein Tunnelkontakt mehr detektierbar war. Dies war ein generelles Problem bei den FECL-Messungen: Während der Bestrahlung der Probe zur Aufzeichnung von SEM-Bildern, PM oder Spektren werden organische Restgase in der Vakuumkammer, wie bereits angesprochen, zu Kohlenstoff und Polycarbonaten reduziert. Diese lagern sich an den bestrahlten Bereichen auf der Probe und der Spitze ab, wodurch bei geringen Tunnelspannungen nach einer gewissen Bestrahlungsdauer der Probe kein Tunnelstrom im Tunnelkontakt detektiert wird. Dadurch kann die Rückkoppelschleife den Abstand zwischen Spitze und Probe nicht regeln und es kommt zu einem mechanischen Kontakt, durch den die scharfe Spitze verbogen wird, bis ein Strom detektiert wird. Durch das Anlegen von hohen Tunnelspannungen im V-Bereich konnte in unseren Experimenten auch nach langer Bestrahlung der Probe ein Tunnelstrom gemessen und der Tunnelkontakt stabil eingestellt werden. Die hohe Tunnelspannung hat aber zur Folge, dass inelastische Tunnel-

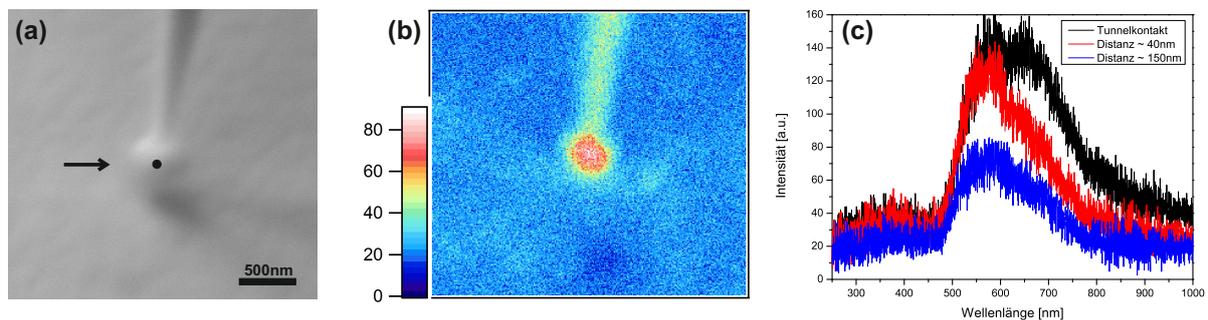


Abbildung 6.2: SEM-Bild einer elektrochemisch auf einer W-Spitze abgeschiedenen Au-Sphäre im Tunnelkontakt zu einer Goldoberfläche (a), korrespondierende PM (b) und Spektren (c) bei unterschiedlichen Abständen zwischen Sphäre und Oberfläche, aufgenommen bei der Bestrahlung der in (a) markierten Stelle.

prozesse berücksichtigt werden müssen und somit ein Beitrag der STML an der Lumineszenz nicht ausgeschlossen werden kann (s. Abschn. 2.4).

Im SEM-Bild (s. Abb. 6.2 (a)) ist die Au-Sphäre auf der W-Spitze deutlich zu erkennen. In der dazu korrespondierenden PM (15 keV, 1,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel), die in Abbildung 6.2 (b) zu sehen ist, ist eine homogene Verteilung der Photonennrate bei der Bestrahlung der Au-Sphäre zu erkennen. Diese ist etwa 4-fach höher als bei der Bestrahlung der Au-Probe. Auch der Schaft der W-Spitze weist im Vergleich zur Oberfläche des Au-Films der Probe eine ca. doppelt so hohe Photonennrate auf. Diese ist auf den geometriebedingten größeren TR-Anteil zurückzuführen. Die Bereiche auf der Proben-Oberfläche weisen keine starken Unterschiede in der Photonennrate auf. Weitere, nicht dargestellte PM, die bei größerer Distanz zwischen Probe und Sphäre aufgenommen wurden, weisen ebenfalls keine erkennbare Veränderung der Photonennrate auf, weder auf der Au-Kugel noch auf der Probe.

Zwischen den FECL-Spektren (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 20 s) der in (a) markierten Position bei unterschiedlichen Distanzen zur Probe treten Unterschiede sowohl in der Intensität als auch im spektralen Verlauf auf (s. Abb. 6.2 (c)). Das Spektrum, das im Tunnelkontakt aufgenommen wurde, zeigt, wie auch das Spektrum einer Au-Spitze im Tunnelkontakt (s. Abb. 6.1 (h)), zwei ineinander übergehende Peaks. Der kurzwellige Peak findet sich bei 580 nm und der längerwellige bei 655 nm. Dahingegen ist bereits im FECL-Spektrum, das bei einer Distanz von 40 nm zwischen Sphäre und Probe aufgenommen wurde, nur noch ein Peak bei ca. 565 nm zu sehen, welcher zum Langwelligen hin über eine schwach ausgeprägte Schulter abnimmt. Außerdem zeigt das Spektrum eine etwas geringere Intensität als das im Tunnelkontakt erhaltene. Im Spektrum, das bei der Bestrahlung der Sphäre bei einer Distanz von 150 nm erhalten wurde, fällt die Intensität deutlich auf unter die Hälfte des Tunnelkontakt-Spektrums. Der spektrale Verlauf mit nur einem Peak bei 560 nm ähnelt dem eines CL-Spektrums einer glatten Au-Oberfläche.

Die bei diesem Experiment erhaltenen Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen der elektrochemisch geätzten Au-Spitze in der Nähe eines Au-Films (s. Abb. 6.1). Bei einem Abstand von 150 nm zwischen Au-Sphäre und Au-Probe erhält man ein Spektrum, das dem eines Au-NP, abgeschieden auf einer W-Spitze bei CL-Messungen, stark ähnelt (s. Abb. 5.9 (c)). Folglich hat die Probe bei diesem Abstand kaum einen Einfluss auf die der Strahlung zugrunde liegenden Vorgänge. Bereits bei einem Abstand von 40 nm kommt es zu einer deutlichen Intensitätserhöhung und leichten Rotverschiebung des Intensitätsmaximums. Diese deuten – wie auch bei der geätzten Au-Spitze – auf die Wechselwirkungen des in der Sphäre ausgebildeten Dipols mit dem Spiegeldipol an der Oberfläche hin, welche sich gegenseitig schwächen und so zu einer Rotverschiebung führen. Daneben weist die Intensitätserhöhung im Vergleich zu einem größeren Abstand auf eine gesteigerte Möglichkeit zur strahlenden Energieabgabe

der SP hin. Der zusätzliche Peak im Spektrum bei ausgebildetem Tunnelkontakt deutet auf die Ausbildung einer zusätzlichen lokalisierten SP-Mode hin. Da dieser nur bei einem sehr geringen Abstand zwischen Spitze und Probe von wenigen Å beobachtet wird, kann erneut von der Ausbildung eines GP ausgegangen werden. Der Peak ist im Vergleich zu der zusätzlichen Mode bei einer Au-Spitze im Tunnelkontakt zum Au-Film etwas weiter im blauen Spektralbereich zu finden (s. Abb. 6.1). Die Ursache dafür könnte die deutlich größere Tunnelspannung im Tunnelkontakt bei der Au-Sphäre sein, welche zu einem geringfügig größeren Abstand führt. Daraus würde eine geringere Wechselwirkung der Dipole resultieren, was zu der beobachteten Blauverschiebung führen könnte.

Die hohe Tunnelspannung eröffnet Kanäle für inelastisch tunnelnde Elektronen, welche wiederum SP und GP anregen können. Eine Kopplung dieser Moden mit den durch den Elektronenstrahl angeregten GP wäre eine weitere mögliche Erklärung für die veränderte spektrale Lage des Maximums. Die inelastisch tunnelnden Elektronen regen jedoch eine Vielzahl von SP-Moden vor allem im langwelligen Spektralbereich an (s. Abschn. 6.2) [207]. Da diese in den bisher gezeigten FECL-Spektren nicht beobachtet wurden, wird von einem vernachlässigbaren Einfluss des inelastischen Tunnelns ausgegangen. Ein weiterer Grund für die Unterschiede der Peaklagen für die Au-Spitze und die Au-Sphäre könnten die unterschiedlichen Radien der effektiven Spitzen sein, welche das Resonanzmaximum ebenfalls beeinflussen [42]. Da die Resonanzwellenlängen zum Radius allerdings direkt proportional und nicht wie zum Abstand umgekehrt proportional sind, müssten sich die Resonanzen für Spitze und Sphäre im Tunnelkontakt gerade gegenläufig verschieben.

Die Gemeinsamkeit beider untersuchter Systeme bleibt zum einen die steigende Intensität bei sinkendem Abstand, auch wenn diese wegen der C-Verunreinigungen nur qualitativ verglichen werden kann; zum anderen die Ausbildung des zusätzlichen Peaks bei der Bestrahlung der Spitze bzw. der Sphäre im Tunnelkontakt, welcher auf die strahlende Energieabgabe eines im Tunnelgap ausgebildeten GP schließen lässt. Eine aufgrund der theoretisch vorhergesagten Feldverstärkung, welche die freier Spitzen um mehrere Größenordnungen übertrifft [208], erwartete starken Intensitätssteigerung im Tunnelkontakt konnte allerdings nicht beobachtet werden.

An dem Au-Sphären-System sind weitere FECL-Messungen im Tunnelkontakt durchgeführt worden, sowohl mit unterschiedlichen Tunnelspannungen als auch mit unterschiedlichen Tunnelstromsetpoints. Diese ergaben alle einen identischen spektralen Verlauf mit dem gezeigten Doppelpeak und wiesen lediglich leichte Intensitätsschwankungen auf, die offensichtlich nicht mit den Tunnelkonditionen im Zusammenhang standen, weshalb diese Ergebnisse hier nicht gezeigt sind. Lediglich ein FECL-Spektrum, das bei der Bestrahlung der Au-Sphäre unter den selben Tunnelkonditionen wie das in Abbildung 6.2 (c) gezeigte aufgenommen

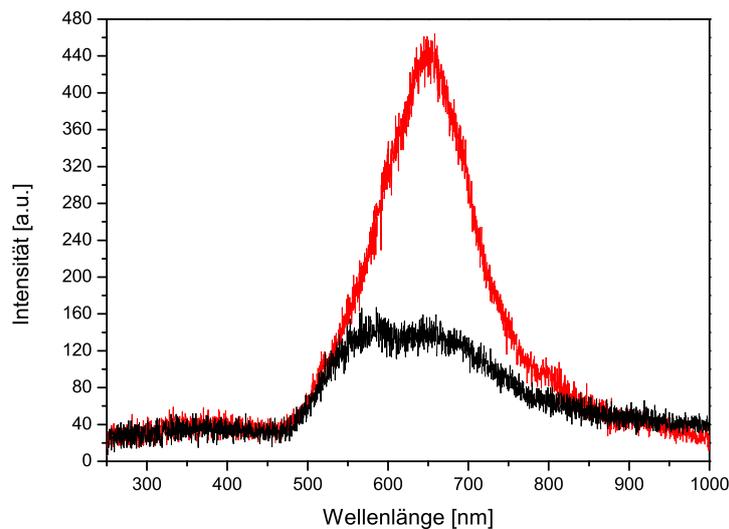


Abbildung 6.3: FECL-Spektrum mit stark erhöhter Intensität (rot), das bei der Bestrahlung der in Abbildung 6.2 (a) markierten Stelle unter den gleichen Bedingungen wie das in (c) dargestellte Spektrum im Tunnelkontakt (hier zum Vergleich erneut dargestellt (schwarz)), erhalten wurde.

wurde, wies eine deutlich erhöhte Intensität auf. Es ist für einen besseren Vergleich zusammen mit dem bereits gezeigten Tunnelkontakt-Spektrum in Abbildung 6.3 dargestellt. In dem Spektrum ist ein intensitätsstarker, ausgeprägter Peak bei 655 nm zu erkennen. Das Maximum liegt bei der gleichen Wellenlänge wie die des langwelligigen Peaks des schwarz dargestellten Spektrums, allerdings weist ersteres eine 4-fach höhere Intensität auf. Möglicherweise kam es zu einem leichten mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Probe vor oder während der Aufnahme des Spektrums wodurch die lokale Geometrie im Tunnelkontakt sich geändert haben könnte.

Aus den Erkenntnissen der bisherigen Messungen lässt sich folgende mögliche Schlussfolgerung erhalten: GP können sich im Tunnelkontakt zwischen einer Au-Spitze und einer Au-Probe ausbilden, was im Einklang mit den theoretisch erhaltenen Feldverstärkungen steht, die auf GP zurückgeführt werden [209]. Dabei ist die Ausbildung der GP bzw. die strahlende Energieabgabe stark von der Geometrie im Tunnelkontakt abhängig. Da ein direkter Einfluss der Tunnelbedingungen nicht beobachtet werden konnte, scheint vor allem die mikroskopische Beschaffenheit des Spitzenapex und der Metalloberfläche von großer Bedeutung zu sein. Werden passende Bedingungen zur Ausbildung und strahlenden Energieabgabe der GP eingestellt, hat dies auch eine deutliche Steigerung der Intensität der FECL zur Folge. Unter den optimalen Bedingungen im Tunnelkontakt lässt sich eine Intensitätssteigerung von mehreren

Größenordnungen durch die FECL erhalten, was im folgenden Unterabschnitt anhand einer FIB-strukturierten Au-Spitze gezeigt wird.

Stark gesteigerte FECL-Intensität bei optimalen Bedingungen: FIB-Spitze im Tunnelkontakt

Eine mittels FIB strukturierte Au-Spitze im Tunnelkontakt zu einem 200 nm Au-Film auf Glimmer ist in Abbildung 6.4 zu sehen. Abbildung 6.4 zeigt das SEM-Bild der Spitze im Tunnelkontakt zu einem 200 nm Au-Film aufgedampft auf Glimmer vor (a) und nach (b) den FECL-Messungen. Diese Spitze wurde auch mittels CL untersucht (s. Abschn. 5.2.2) und ist in Abbildung 5.6 (a) als freie Spitze zu sehen. Der abgesetzte Teil ist im SEM-Bild in Abbildung 6.4 (a) gut zu erkennen, während das mittels FIB in die Spitze geschnittene Loch nicht deutlich sichtbar ist. Abbildung 6.4 (b) zeigt die nach den FECL-Messungen leicht verbogene Spitze, was verdeutlicht, dass es während den FECL-Experimenten zu einem mechanischen Kontakt gekommen sein muss. Dieser trat wahrscheinlich bereits bei der Aufnahme der Spektren (Abb. 6.4 (e)) ein, welche zeitlich vor der PM (s. Abb. 6.4 (c)) aufgenommen wurden. Während der Aufnahme der Spektren, welche bei der punktuellen Bestrahlung der Spitze mit dem Elektronenstrahl des SEM (15 keV, 1,1 nA, Integrationszeit: 50 s) an der in (a) markierten Stelle erhalten wurden, kam es zu starken Schwankungen im Tunnelstromsignal, was den mechanischen Kontakt verursacht haben könnte.

Die drei dargestellten Spektren, die bei unterschiedlichen – im Spektrum gekennzeichneten – Tunnelbedingungen aufgenommen wurden, weisen alle eine hohe Intensität auf. Bei der CL-Messung an dieser Spitze als freie Spitze war die Aufnahme von Spektren aufgrund der zu geringen Intensität nicht möglich (s. Abschn. 5.2.2). Die höchste erhaltene Intensität mit über 11500 a.u. im rot dargestellten Spektrum übersteigt die der anderen beiden Spektren um mehr als das 10-fache. Zur besseren Erkennbarkeit des spektralen Verlaufs sind das blau und schwarz dargestellte Spektrum vergrößert im Einschub dargestellt. Der Peak des rot gefärbten Spektrums liegt bei 660 nm und ist in den beiden intensitätsschwächeren Spektren ebenfalls zu sehen. Das blau gefärbte Spektrum weist zwei zusätzliche Schultern auf. Eine im kürzerwelligen Bereich mit Maximum bei 595 nm und eine im längerwelligen Bereich bei ca. 725 nm. Im schwarz dargestellten Spektrum ist der Hauptpeak bei 660 nm nur schwach ausgeprägt und es ist eine schwache Schulter ins Kurzwellige bei etwa 540 nm erkennbar.

Die drei Peaks im blau gefärbten Spektrum deuten auf die Anregung verschiedener SP-Moden hin. Da die Tunnelbedingungen inelastisches Tunneln erlauben und die vorgegebenen Tunnelströme mit 3,3 nA den Elektronenstrahlstrom von 1,1 nA deutlich übersteigen, stammen die Peaks möglicherweise von durch inelastisches Tunneln angeregten GP. Eine vergleichbar

6 Lumineszenz unter Verwendung eines Rastertunnelmikroskops

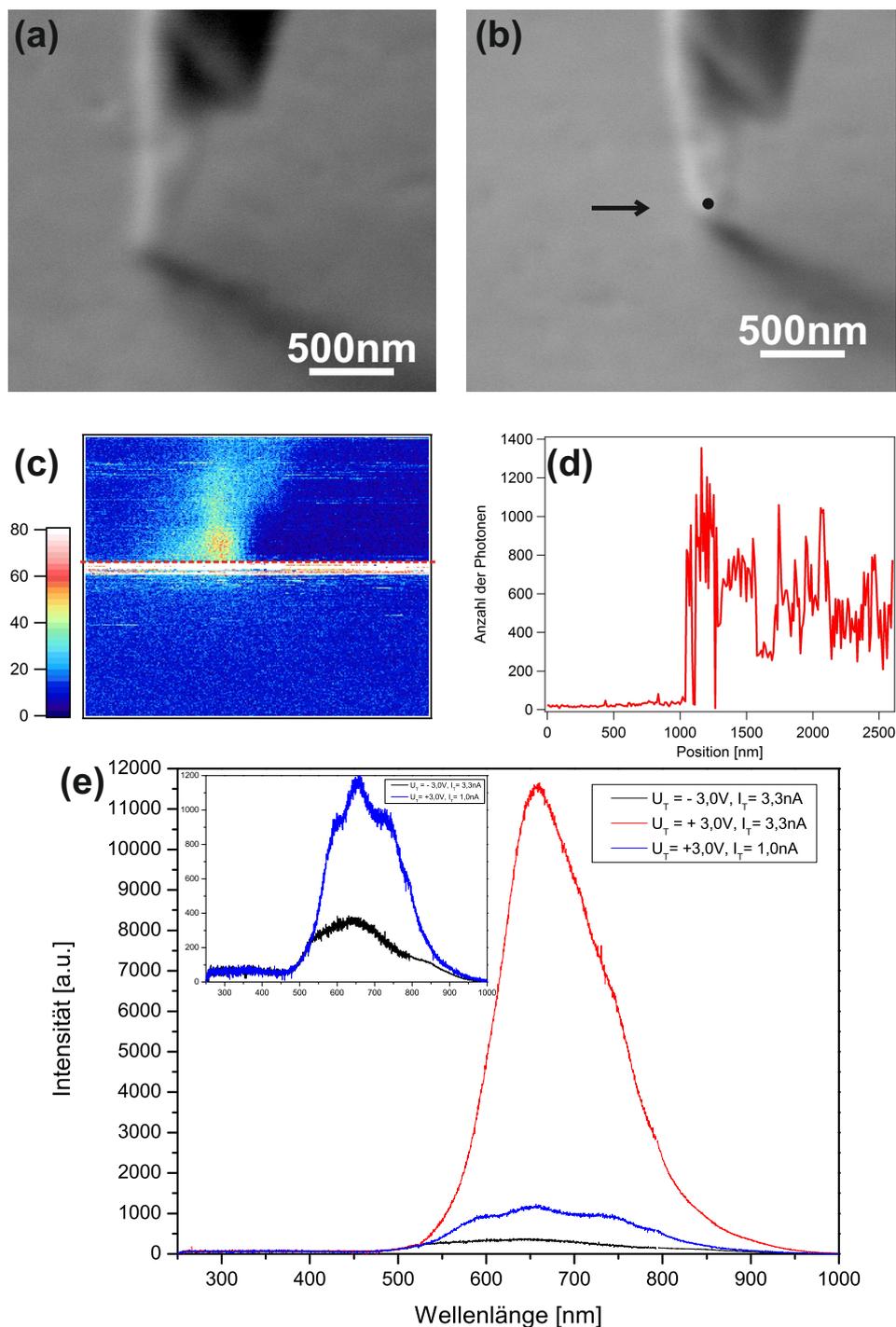


Abbildung 6.4: SEM-Bild einer FIB-modifizierten Au-Spitze im Tunnelkontakt zu einer Au-Oberfläche vor (a) und nach (b) der Spektrenaufnahme; (c): korrespondierende PM nach der Spektrenaufnahme; (d): Anzahl der am Photomultiplier detektierten Photonen entlang der in (c) gestrichelten Linie; (e): FECL-Spektren der in (b) markierten Stelle bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen (Einschub: vergrößerte Darstellung der zwei Spektren mit geringerer Intensität).

hohe Intensität wie die des in rot dargestellten Spektrums wurde allerdings bei keinem der reinen STML-Spektren, welche ohne den Einfluss des Elektronenstrahls aufgenommen wurden, detektiert (s. Abschn. 6.2). Dadurch erscheint eine alleinig auf die STML zurückzuführende hohe Intensität als unwahrscheinlich. Vielmehr scheinen für diesen Fall die optimalen Bedingungen zur Anregung von GP im Tunnelkontakt sowohl durch den Elektronenstrahl als auch durch die inelastisch tunnelnden Elektronen vorzuherrschen. Der Tunnelkontakt bildet sich wahrscheinlich genau an der Stelle der Spitze aus, die schon bei den CL-Untersuchungen in der PM eine erhöhte Photonenrate aufwies (s. Abb. 5.6 (b)) und dort bereits auf die Anregung von LSP hindeutete. Diese werden bei den FECL-Messungen vom Elektronenstrahl ebenfalls angeregt und die Wechselwirkung mit der Oberfläche führt vermutlich zu einer effektiven Ausbildung von GP, welche unter den in den Spektren gegebenen Tunnelbedingungen – besonders im rot dargestellten Spektrum – optimal strahlend abklingen können. Dieser Hypothese zufolge würde der Großteil der durch den Elektronenstrahl eingebrachten Energie im Tunnelgap lokalisiert werden, was zu einer lokalen Erwärmung des Systems führen kann. Diese könnte zusätzlich zur hohen Tunnelspannung zur beobachteten Instabilität des Tunnelstromsignals beitragen, welche dazu führte, dass die Regelelektronik den Tunnelkontakt nicht stabil halten konnte. Dies war auch durch mehrfaches Auslösen eines Triggersignals der STM-Elektronik erkennbar. In der Instabilität des Tunnelkontakts ist auch der Grund für dem mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Probe zu suchen.

Anhand der PM (s. Abb. 6.4 (c)) der FIB-Spitze im Tunnelkontakt ($U_T = -3\text{ V}$, $I_T = 3,3\text{ nA}$) kann die Interpretation der Spektren weiter bestätigt werden: Die Richtung, in die der Elektronenstrahl (15 keV, 1,1 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) das untersuchte System zur Aufnahme abrasiert, ist zeilenweise von links nach rechts (schnell) und von oben nach unten (langsam) auf der PM. Von oben nach unten ist der dem SEM-Bild entsprechende Spitzenverlauf durch eine gesteigerte Photonenrate – im Vergleich zur Au-Film-Oberfläche in der PM bis zu der rot gestrichelten Linie gut erkennbar. Dabei treten auch auf der Oberfläche in diesem Bereich entlang einer Zeile vereinzelt Pixel mit erhöhter Photonenrate auf. Diese erhöhte Photonenrate könnte durch die STML bedingt sein, welche bei den gegebenen Tunnelspannungen nicht stabil ist und je nach direkter Tunnelkontakt-Geometrie vereinzelt die von der aktuell bestrahlten Stelle ausgehende FECL übersteigt. Trifft der Elektronenstrahl das erste Mal auf den Bereich des Tunnelkontakts, kommt es zu einer durchschnittlich über 100-fachen Erhöhung der Photonenrate. Der Verlauf der Photonenrate entlang des von links nach rechts abgerasterten Bereichs, bei welcher der Elektronenstrahl nach etwa 1050 nm das erste Mal auf den Tunnelkontakt trifft (rot gestrichelte Linie), ist gegenüber der aktuellen Elektronenstrahlposition in Abbildung 6.4 (d) dargestellt. In dieser Abbildung wird der starke Anstieg der Photonenrate ab dem erstmaligen Beschuss des Tunnelgaps nochmals deutlicher. Dies zeigt

klar, dass die STML alleine nicht die Ursache für die hohe Intensität der Spektren oder PM sein kann, sondern es viel mehr zur gleichzeitigen verstärkten Anregung von GP durch den Elektronenstrahl bzw. die inelastisch tunnelnden Elektronen kommen muss. Die GP können unter den für diese Spitze gegebenen optimalen Bedingungen die eingestrahlte Energie effektiv lokalisieren und wieder strahlend abgeben. Dabei scheinen die Tunnelbedingungen nicht ausschlaggebend zu sein, da die stark gesteigerte Photonenrate – in der hier gezeigten PM – bei Tunnelbedingungen erhalten wurde, die denen des in schwarz dargestellten Spektrums entsprechen. Umgekehrt konnte bei den Tunnelbedingungen, die denen des rot gefärbten Spektrums entsprechen, keine entsprechend stark gesteigerte Photonenrate auf der PM beobachtet werden.

Es sei darauf hingewiesen, dass durch die Strukturierung der Au-Spitze durch die Ga-Ionen des FIB auch Gallium auf der Au-Spitze angelagert werden kann. Dieses könnte ebenfalls einen Einfluss auf die FECL haben, welcher jedoch nicht genauer untersucht werden konnte.

6.1.2 Einfluss der Anregungsposition an der Spitze

Die bisher besprochenen Ergebnisse haben alle gemeinsam, dass eine starke Intensitätserhöhung im langwelligen Spektralbereich und die Ausbildung zusätzlicher Peaks nur bei der Bestrahlung der Spitze beobachtet werden konnten. Eine mögliche Erklärung könnte die geringere Lokalisierung der eingestrahlten Energie im Tunnelkontakt bei der Bestrahlung der Probenoberfläche darstellen, da dort angeregte PSP nur teilweise zum Tunnelkontakt propagieren und dort GP anregen können. Durch die Ausbildung von LSP am Apex bei der Bestrahlung der Spitze wird die Energie schon in unmittelbarer Nähe zum Tunnelkontakt lokalisiert und die GP können dadurch effektiver angeregt werden. Dies wirft die Frage nach dem Einfluss der Anregungsposition an der Spitze auf die FECL auf. Chu und Mills [210] konnten durch Simulationen von Ag-Spitzen über einem NiAl-Substrat zeigen, dass SP-Moden mit Energien von über 3,5 eV (354 nm) stark am Apex der Spitze lokalisiert sind, während Moden mit weniger als 2,1 eV (590 nm) ihr Feld über einen weiten Bereich der Spitze erstrecken. Darauf aufbauend wird eine Abhängigkeit der FECL von der Anregungsposition bei Au-Spitzen, deren SP-Resonanz bei Wellenlängen größer 550 nm auftritt, erwartet. Anhand von in Abbildung 6.5 gezeigten FECL-Messungen sollte diese Annahme überprüft werden. In Abbildung 6.5 sind die SEM-Bilder einer sehr scharf zulaufenden, elektrochemisch geätzten Au-Spitze, deren Apex um etwa 90° zum Verlauf des Schafts verbogen ist, im Tunnelkontakt (a) zu einem Au-Film bzw. bei zurückgezogener Spitze (b) gezeigt. Die Biegung ist auf einen geringen mechanischen Kontakt bei der erstmaligen Annäherung zurückzuführen. Abbildung 6.5 (c) zeigt die beim punktuellen Bestrahlen (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 50 s) der Spitze am

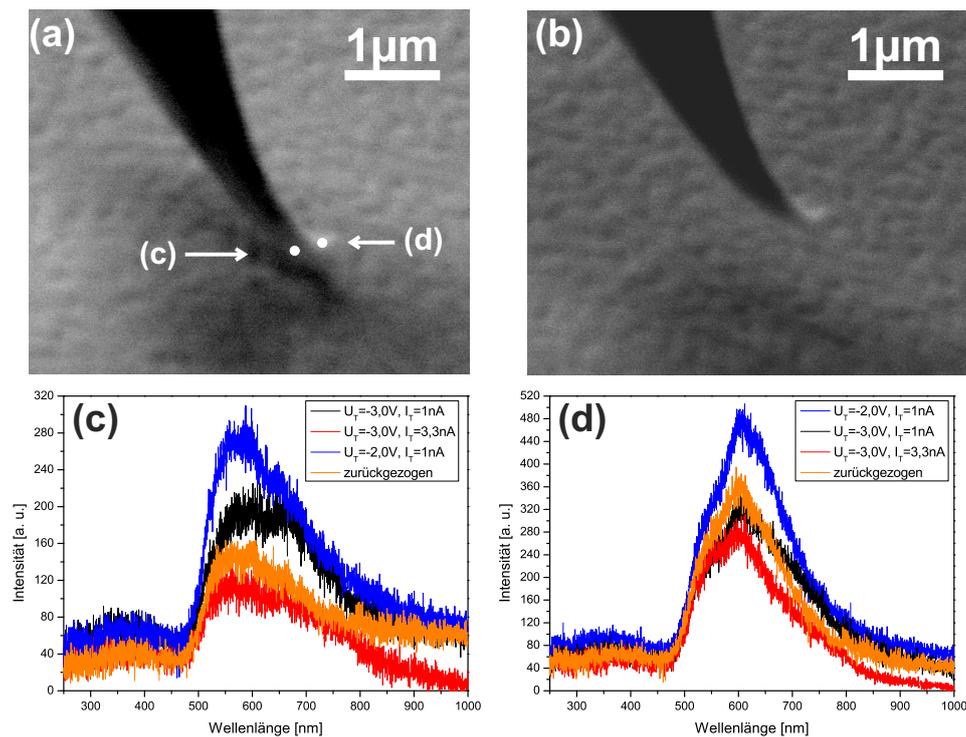


Abbildung 6.5: SEM-Bild einer am Apex leicht gebogenen Au-Spitze im Tunnelkontakt zu einer Au-Oberfläche (a) und bei zurückgezogener Spitze (b); (c) und (d): FECL-Spektren, die bei der Bestrahlung (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 50 s) auf der Spitze an den in (a) markierten Stellen bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen erhalten wurden.

vordersten Ende des unverbogenen Teils erhaltenen Spektren, an welchem vermutlich der Tunnelkontakt ausgebildet wurde. In Abbildung 6.5 (d) sind die Spektren, die bei der Bestrahlung der Spitze am verbogenen Apex, erhalten wurden dargestellt. Für beide Positionen wurden Spektren bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen aufgenommen. Gleiche Einstellungen in (c) und (d) sind in den Spektren durch jeweils identische farbliche Darstellung der Spektren erkennbar. Die Reihenfolge der Legende entspricht der zeitlichen Abfolge der Aufnahme. Die Spektren in (c) wurden vor den Spektren in (d) aufgenommen.

Das zuerst aufgenommene, schwarz dargestellte Spektrum in Abbildung 6.5 (c) weist zwei ineinander übergehende Peaks bei 585 nm und 655 nm auf. Der längerwellige Peak ist in den anderen Spektren, die im Tunnelkontakt aufgenommen wurden, noch als schwache Schulter erkennbar und im Spektrum bei zurückgezogener Spitze vollständig verschwunden. Der kurzwellige Peak ist in allen Spektren zu finden, allerdings liegt er bei den anderen Spektren mit seinem Maximum bei 560 nm weiter im kurzweligen Spektralbereich. Während die Verschiebung der Resonanz bei zurückgezogener Spitze auf die geringere Wechselwirkung der

Dipol-Mode zurückzuführen ist, ist der Grund für die deutliche Blauverschiebung des kurzwelligen Peaks von 585 nm zu 560 nm bei den weiteren im Tunnelkontakt aufgenommenen Spektren nicht ersichtlich, könnte aber durch Instabilitäten im Tunnelkontakt verursacht sein. Außerdem sinkt möglicherweise der Beitrag der SP der Spitze an der FECL durch die mit der Zeit zunehmende C-Ablagerung an der bestrahlten Stelle, was unter der Annahme, dass es sich beim langwelligen Peak um eine LSP-Mode der Spitze handelt, dessen Verschwinden erklären würde (s. Abschn. 6.1.5).

Der Vergleich mit den Spektren in Abbildung 6.5 (d), die beim Bestrahlen des verbogenen Apex erhalten wurden, macht den vorhergesagten starken Einfluss der Spitzengeometrie auf die FECL deutlich. Die in (d) dargestellten Spektren haben bei gleichen Tunnelbedingungen einen anderen spektralen Verlauf als die in (c) dargestellten. Sie weisen alle ein Intensitätsmaximum bei 620 nm auf, welches sich bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen und Abständen zwar in der Intensität, nicht aber in der spektralen Lage unterscheidet. Dies deutet stark darauf hin, dass es sich hierbei um die Resonanzwellenlänge von an der Spitze angeregten LSP handelt. Daneben weisen alle Spektren eine kurzwellige Schulter bei 550 nm auf, welche möglicherweise auf einen TR-Beitrag zum FECL-Spektrum hindeutet. Außerdem kann man eine schwache Schulter im früher aufgenommenen blau dargestellten Spektrum auch in Abbildung 6.5 (d) bei 650 nm erkennen, welche höchstwahrscheinlich auf die gleiche Ursache wie der längerwellige Peak des schwarzen, zuerst aufgenommenen Spektrums in (c) zurückzuführen ist. Die Schulter könnte – im Einklang mit den bisher in diesem Kapitel erhaltenen Resultaten – von der Anregung einer GP-Mode stammen, die nur im Tunnelkontakt beobachtet werden kann. Des Weiteren fällt beim Vergleich der Spektren an den verschiedenen Spitzenpositionen auf, dass unabhängig von der Reihenfolge der Aufnahme bei den Tunnelbedingungen der blau dargestellten Spektren jeweils die höchsten Intensitäten erhalten wurden. Bei den Tunnelbedingungen während der Aufnahme der rot dargestellten Spektren wurden jeweils die geringsten Intensitäten erhalten. Eine gesteigerte Intensität für die blau gefärbten Spektren durch einen größeren STML-Anteil ist unwahrscheinlich, da der geringere Tunnelstromsetpoint eine geringere Anzahl an inelastisch tunnelnden Elektronen zur Folge hat. Somit sind vermutlich die Änderungen der Distanz zwischen Spitze und Probe im sub-nm-Bereich des Tunnelkontakts ausschlaggebend für die Intensitätsunterschiede. In welcher Weise dies genau passiert, ist aufgrund der nicht eindeutigen Abstandsänderung jedoch nicht zu klären. Die geringere Tunnelspannung bei der Aufnahme der blau dargestellten Spektren im Vergleich zu den rot dargestellten sollte zu einem geringeren Abstand zwischen Probe und Spitze im Tunnelkontakt führen, während der geringere Tunnelstromsetpoint genau das Gegenteil bewirkt.

Anhand dieses Beispiels konnte der starke Einfluss der Position der Anregung an der Spitze auf die FECL gezeigt werden, welcher folglich bei der Bestrahlung an unterschiedlichen

Stellen entlang der Spitze immer berücksichtigt werden sollte. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass bei dieser Spitze im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Beispielen die eingestellten Tunnelkonditionen einen entscheidenden Einfluss auf die FECL haben.

6.1.3 Feldverstärkte Kathodolumineszenz an asymmetrischen Spitze-Probe-Systemen: Trennung der Einflüsse von Spitze und Probe auf die emittierte Strahlung

Während die CL von elektrochemisch geätzten, kontinuierlich vom Schaft zum Apex verlaufenden Au-Spitzen ebenso wie die von glatten Au-Oberflächen in erster Linie von der TR bestimmt wird (s. Abschn. 5.2.1), zeigen Ag-Spitzen deutlich einen auf die Anregung von SP zurückzuführenden Anteil (s. Abschn. 5.1). Durch die Wechselwirkung der dipolaren SP-Moden, mit denen der Metalloberfläche im Tunnelkontakt wird analog zur Feldverstärkung auch eine erhöhte Intensität mit sinkendem Abstand von einer Ag-Spitze zu einer Au-Probe erwartet. Im System mit vertauschter Probe und Spitze sollte bei der Bestrahlung einer Ag-Oberfläche für die FECL-Experimente ebenfalls eine erhöhte CL-Intensität durch eine Au-Spitze im Tunnelkontakt auftreten, da erwartet wird, dass durch den Elektronenstrahl angeregte PSP (s. Abschn. 2.2.1) über die als Streuelement dienende Spitze strahlend abklingen können.

Aufgrund der unterschiedlichen spektralen Lage der Ag-BP-Resonanz und der Resonanzen der unterschiedlichen Ag-SP-Formen, sollten sich durch FECL-Messungen an Ag-Systemen zusätzliche Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen der Spitze und einer in der Nähe befindlichen Oberfläche, im Allgemeinen, sowie der Anteile von PSP, LSP und GP an der FECL, im Speziellen, gewinnen lassen. Dazu werden in den folgenden zwei Unterabschnitten die Ergebnisse der Untersuchungen an einem Au-Spitze-Ag-Probe-System und einem System unter Vertauschung des Probe- bzw. Spitzenmetalls vorgestellt und diskutiert. Im dritten Unterabschnitt werden die FECL-Messungen von W-Spitzen im Hinblick auf deren Eignung als lokales Streuelement für SP einer Au-Oberfläche vorgestellt.

Feldverstärkte Lumineszenz einer Goldspitze in der Nähe einer Silberfolie

Abbildung 6.6 (a) zeigt das SEM-Bild einer elektrochemisch geätzten Au-Spitze im Tunnelkontakt zu einer mechanisch polierten Ag-Folie. Die Folie weist im Gegensatz zu den bisher als Probe verwendeten Goldfilmen, die auf Glimmerplättchen aufgedampft wurden, noch eine im SEM-Bild erkennbare Rauheit auf. In Abbildung 6.6 (b) bzw. (c) sind die FECL-Spektren (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 20 s) dargestellt, die bei der Bestrahlung der in (a) eingezeichneten Positionen auf der Ag-Folie bzw. der Au-Spitze erhaltenen wurden. Zur besseren

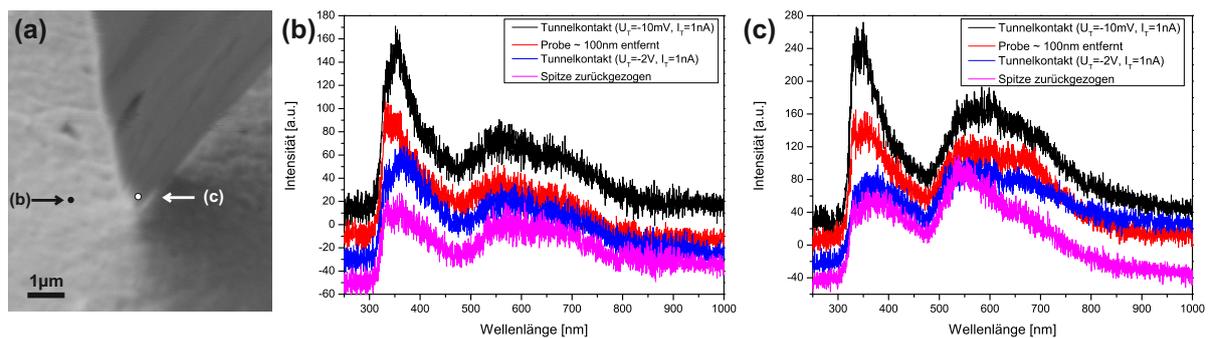


Abbildung 6.6: SEM-Bild einer Au-Spitze im Tunnelkontakt zu einer mechanisch polierten Ag-Folie (a) und Spektren (b) bzw. (c) die bei der Bestrahlung der in (a) eingezeichneten Positionen mit dem Elektronenstrahl (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 20 s) bei unterschiedlichen in den Spektren angegebenen Tunnelbedingungen erhalten wurden. Die einzelnen Spektren wurden zur besseren Darstellung um -20 a.u. versetzt.

Übersichtlich sind die Spektren in den einzelnen Abbildungen jeweils um -20 a.u. in der Intensität verschoben.

Die Spektren in Abbildung 6.6 (b), die bei der Bestrahlung auf der Probe ca. 1 μm neben der Au-Spitze erhalten wurden, unterscheiden sich vor allem in den spektralen Verläufen während des Tunnelkontakts und bei weiter entfernter Spitze. Die Spektren im Tunnelkontakt bei einer Tunnelspannung von $U_T = -10\text{mV}$ (schwarz) bzw. $U_T = -2\text{V}$ (blau) weisen beide einen deutlich ausgeprägten Hauptpeak im kurzwelligen Spektralbereich bei 355 bzw. 365 nm auf, welcher die höchste Intensität im jeweiligen Spektrum besitzt. Im blau dargestellten Spektrum ist dieser Peak etwas verbreitert und es lässt sich ein schwach ausgeprägter BP-Peak bei 330 nm als Schulter im kurzwelligen Ast des Hauptpeaks erkennen. Die Intensität des BP-Peaks ist etwa 15 % geringer als die des Hauptpeaks. In den Spektren bei Probenbestrahlung und größerem Abstand zwischen Spitze und Probe durch die Entfernung der Probe um 100 nm (rot) bzw. das Zurückziehen der Spitze (violett) ist die höchste Intensität bei der Wellenlänge des BP-Peaks bei 330 nm zu beobachten. Dieser Peak geht im rot dargestellten Spektrum direkt in eine Schulter mit nahezu gleicher Intensität bei 350 nm über während bei der Bestrahlung mit zurückgezogener Spitze im violett dargestellten Spektrum ein schwacher Peak anstelle der Schulter bei ca. 360 nm zu erkennen ist, dessen Intensität der des BP-Peaks entspricht. Alle FECL-Spektren bei Probenbestrahlung weisen einen intensitätserhöhten Bereich zwischen 500 und 800 nm mit schwach ausgeprägter Modenstruktur auf. Dieser Bereich hat eine etwa halb so hohe Intensität wie der kurzwellige Peak bzw. die Schulter im Bereich um 355 nm.

Das schwarz dargestellte Spektrum, welches bei erstmaliger Probenbestrahlung im Tunnelkontakt aufgenommen wurde, ähnelt sehr stark dem CL-Spektrum eines Ag-NP abgeschieden auf einer optisch inaktiven Spitze (s. Abb. 5.10), indem die auftretenden Peaks auf das strahlende Abklingen von SP zurückgeführt wurden [174]. Auch an freien Ag-Spitzen konnten ähnliche Spektren allerdings mit deutlich stärker ausgeprägtem BP-Peak beobachtet werden (s. Abschn. 6.1.1). Dort wurde die auftretende Modenstruktur im langwelligen Spektralbereich auf LSP zurückgeführt und ein möglicher Anteil von am Apex strahlend abklingender PSP zur ausgeprägten Schulter bei 360 nm diskutiert. Geht man auch in dem hier gezeigten Fall davon aus, dass die Peaks durch strahlend abklingende Ag-SP zustande kommen, ergibt sich folgende mögliche Erklärung für den Verlauf der Spektren bei Probenbestrahlung: Ein gewisser Anteil an SP trägt unabhängig vom Abstand zwischen Ag-Probe und Au-Spitze zur FECL bei, da die Ag-Folie durch das mechanische Polieren Rauheiten aufweist, die als lokales Streuelement dienen können. An diesen können angeregte PSP strahlend abklingen und je nach Größe und Dimension der Rauheit können auch LSP ausgebildet werden. Die nur schwach ausgeprägte Modenstruktur der Probespektren und die geringe Intensität im langwelligen Spektralbereich im Vergleich zum kurzwelligen Peak deutete jedoch darauf hin, dass die LSP nur begrenzt ausgebildet werden. Bei großer Distanz der Spitze zur Probe ist das Spektrum somit vermutlich durch die Lumineszenz bestimmt, die von der unbeeinflussten Probe ausgeht. Dabei entspricht die von den SP ausgehende Lumineszenzintensität in etwa der von den BP ausgehenden. Wird die Spitze in den Tunnelkontakt zur Oberfläche gebracht steigt die Intensität des kurzwelligen Peaks im Vergleich zum BP-Peak deutlich und die des langwelligen intensitätserhöhten Bereich etwas an, was stark darauf hindeutet, dass diese durch zusätzlich an der Spitze ausgestreute PSP der Probe verursacht wird. Dieser Effekt ist so stark, dass die Intensität des kurzwelligen Peaks bei erstmaliger Bestrahlung im Tunnelkontakt den BP-Peak, der an einer Ag-Folie immer auftreten sollte, vollkommen überdeckt. Die Verstärkung der Intensität durch das Annähern der Spitze wurde sowohl beim erstmaligen als auch beim Ausbilden des Tunnelkontakts zum zweiten Mal beobachtet.

Die Spektren, die bei der Spitzenbestrahlung und gleichen Variationen der Tunnelbedingungen und des Abstands wie die bei Probenbestrahlung erhalten wurden, weisen den intensivitätsstärksten Hauptpeak im kurzwelligen Spektralbereich bei ca. 350 nm auf (s. Abb. 6.6 (c)). In dessen kurzwelligen Arm ist im rot dargestellten Spektrum, das bei einer Distanz zwischen Probe und Spitze von 100 nm aufgenommen wurde, ein schwach ausgeprägter Peak bei 330 nm zu beobachten, der in den anderen Spektren auch als schwache Schulter mit etwas geringerer Intensität als die des Hauptpeaks erkennbar ist. Diese Peaks entsprechen den beobachteten Peaks bei Probenbestrahlung, die den BP und den SP zugeschrieben wurden. Das diese bei der Bestrahlung der Au-Spitze auch bei größerer Entfernung der Spitze zur

Probe beobachtet werden, liegt wahrscheinlich an der schlechten Fokussierung des Elektronenstrahls bei dem zur Messung verwendeten hohen Elektronenstrahlstrom: Bei einem Strom von 1,4 nA sind im verwendeten SEM Strukturen kleiner 100 nm nur unscharf zu erkennen, was auf einen breiter aufgefächerten Elektronenstrahl schließen lässt. Dadurch wurde bei allen Spektren während der Bestrahlung der Spitze auch ein Teil der Ag-Folie bestrahlt und dort BP und SP angeregt. Somit kann die deutlich gesteigerte strahlenden SP-Auskopplung der Ag-Folie bei sich im Tunnelkontakt befindlicher Spitze auch bei Spitzenbestrahlung beobachtet werden und spiegelt sich in der im Verhältnis zum BP-Peak gesteigerte Intensität des Peaks bei 360 nm wider. Eine möglicher Grund für die Verschiebung der Resonanzwellenlänge des kurzwelligen Peaks zwischen erstmaliger und zweiter Bestrahlung der Spitze im Tunnelkontakt bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen kann ein kurzer mechanischer Kontakt beim erneuten Annähern sein, wodurch sich die Geometrie der Spitze leicht verändert hat und von der Probe auf die Spitze transferierte Ag-Atome die Resonanz beeinflussen. Dafür spricht auch das Auftreten des gleichen verbreiterten Peaks im Spektrum bei Spitzenbestrahlung und zurückgezogener Spitze. Bei zurückgezogener Spitze wird die Ag-Oberfläche aufgrund der Geometrie des Aufbaus vom Elektronenstrahl deutlich schwächer im Fokuspunkt des Parabolspiegels getroffen werden, wodurch die detektierte Lumineszenz in erster Linie von der Anregung an der Spitze stammt.

Die Anregung von GP, auf die in den vorangegangenen Kapiteln durch das Auftreten eines zusätzlichen Resonanzpeaks im Spektrum geschlossen wurde, konnte für dieses System nicht eindeutig festgestellt werden. Die bei Spitzenbestrahlung auftretenden Moden im längerwelligen Spektralbereich stammen vermutlich von der ebenfalls bestrahlte Ag-Folie oder von SP-Moden der Au-Spitze, da sie auch bei einem Abstand von 100 nm deutlich zu erkennen sind. GP-Moden sollten theoretisch erst ab einem Verhältnis von $\frac{r}{d} < 1$ zwischen dem Spitzenradius r und dem Abstand zwischen Probe und Spitze d auftreten [209], welches an diesem System nur im Tunnelkontakt eingehalten wurde.

Feldverstärkte Lumineszenz einer Silberspitze in der Nähe eines Au-Films

In Abbildung 6.7 sind die SEM-Bilder des asymmetrischen Systems mit einer elektrochemisch geätzten Ag-Spitze im Tunnelkontakt (a) und bei einem Abstand von 300 nm (b) bzw. 600 nm (c) zu einem auf Glimmer aufgedampften Au-Film zu sehen. Abbildung 6.7 (d) bis (f) zeigt die korrespondierenden PM (15 keV, 1,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel). In Abbildung 6.7 (g) und (h) sind die FECL-Spektren (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 20 s) der in (a) markierten Stellen bei unterschiedlichen Abständen zwischen Spitze und Probe dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Spektren durch Mittelwertbildung über 5 Datenpunkte geglättet.

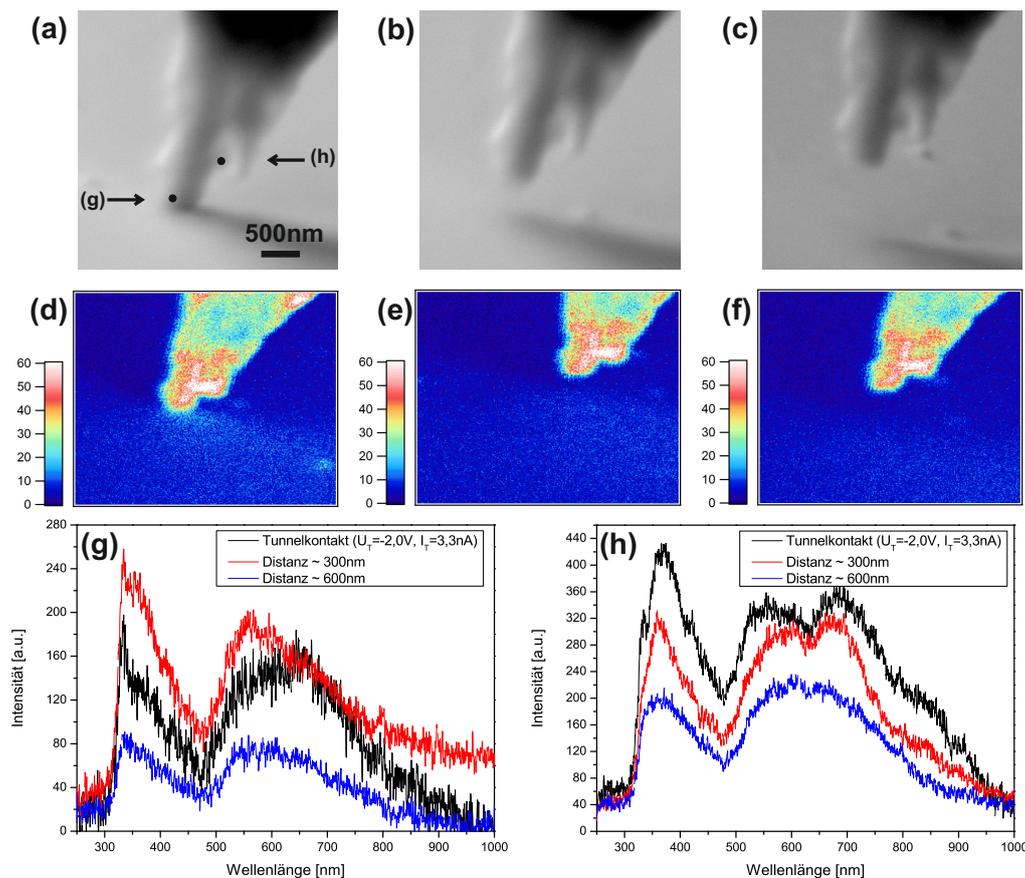


Abbildung 6.7: CL-Messungen an einer Ag-Spitze bei unterschiedlichen Abständen zu einem 200 nm Au-Film auf Glimmer. SEM-Bilder (a)-(c) und korrespondierende PM (d)-(f) des Spitze-Probe-Systems im Tunnelkontakt und einer Distanz von 300 nm bzw. 600 nm; geglättete FECL-Spektren (g)-(h) der in (a) eingezeichneten Positionen bei unterschiedlichen Abständen zwischen Spitze und Probe.

In den SEM-Aufnahmen ist der unregelmäßige Verlauf der Ag-Spitze zu erkennen, die am Apex einem Radius von 200 nm besitzt. Eine zweite kleinere Nebenspitze ist etwas weiter oben am Schaft rechts der breiten Spitze zu sehen.

Die PM weisen eine erhöhte Photonenzahl am Apex der Spitze bis zu dem Teil des Schafts auf, an dem die Nebenspitze an diesen anschließt. Dabei stellen der Apex der breiten Spitze, der Apex der Nebenspitze und insbesondere der Bereich zwischen dem Schaft der breiten Spitze und der Nebenspitze Bereiche besonders hoher Photonenzahl dar. Die Abnahme der Photonenzahl auf der Au-Oberfläche um den Tunnelkontaktbereich bei steigendem Abstand, die durch den Vergleich zwischen den PM zu erkennen ist, entspricht den Beobachtungen, die bei den Au-Spitzen-Au-Proben-Systemen erhalten wurden (s. Abschn. 6.1.1). Die in den Bereichen auf der Spitze erhaltene Photonenzahl ändert sich mit dem Abstand kaum und ist

somit vermutlich in erster Linie durch die Spitzengeometrie bedingt. Die spektrale Untersuchung verschiedener Stellen des Systems sollte dazu weitere Erkenntnisse liefern.

Bei Probenbestrahlung lies sich aufgrund starker Intensitätsabnahme – bedingt durch C-Ablagerungen – zwischen der erstmaligen Aufnahme eines Spektrums, die bei ausgebildetem Tunnelkontakt durchgeführt wurde, und den darauf folgenden Aufnahmen keine eindeutig höhere Intensität im Tunnelkontakt feststellen. Dadurch konnte die im zuvor besprochenen System beobachtete deutliche Intensitätssteigerung, die auf das strahlende Abklingen von SP der Oberfläche durch die ausstreuende Wirkung der Spitze zurückgeführt wurde, für dieses System nicht beobachtet werden. Bei Spitzenbestrahlung konnten jedoch – durch die insgesamt deutlich höhere Intensität – Veränderungen in den Spektren bei verändertem Probe-Spitze-Abstand festgestellt werden.

In Abbildung 6.7 (g) sind die Spektren gezeigt, die bei der Bestrahlung (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 20 s) des Apex der breiten Hauptspitze erhalten wurden. Das Spektrum, das bei einer Probe-Spitze-Distanz von 600 nm aufgenommen wurde und in blau dargestellt ist, sollte aufgrund des Verhältnisses zwischen Abstand und Spitzenradius ein von der Probe unbeeinflusstes Spitzenspektrum liefern [209]. Im Spektrum, das bei ausgebildetem Tunnelkontakt erhalten wurde und in schwarz dargestellt ist, kann ein veränderter Verlauf beobachtet werden. Durch die zeitlich frühere Aufnahme und folglich geringere C-Ablagerung ist die Gesamtintensität höher und einzelne Peaks sind deutlicher ausgeprägt zu erkennen. Dabei tritt auch ein zusätzlicher Peak bei 660 nm im intensitätserhöhten Bereich auf. Dieser Peak liegt in der Nähe des bei den Au-Au-Systemen im Tunnelkontakt zusätzlich detektierten Peaks (s. Abschn. 6.1.1). Aus diesem Grund wird auch hier von der Anregung einer zusätzlichen lokalisierten GP-Mode im Tunnelkontakt ausgegangen. Das dieser Peak im Spektrum bei einer Distanz von 300 nm, welches eine höhere Gesamtintensität aufweist, nicht auftritt unterstützt diese Hypothese und legt somit eine vom verwendeten Spitzenmetall – im Fall von Gold und Silber – unabhängige Möglichkeit der Anregung der GP-Mode bei Spitzenbestrahlung nahe.

Die höhere Gesamtintensität des Spektrums bei einer Distanz von 300 nm im Vergleich zum zuvor aufgenommenen Spektrum im Tunnelkontakt und die im Vergleich zum BP-Peak nahezu gleich große Intensität der Schulter bei 360 nm wirft die Frage auf, ob es unter gewissen Spitzengeometrien zum Quenchen der FECL bei zu geringem Abstand kommt und sich durch den Tunnelkontakt strahlungsfreie Abklingprozesse für die angeregten SP eröffnen. Ein qualitativ gleichwertiges Verhalten konnte auch in den Spektren bei Bestrahlung der Nebenspitze (nicht gezeigt) beobachtet werden. Aufgrund der größeren Entfernung der Nebenspitze zur Probe und somit geringerer Probenbestrahlung kann eine wie im zuvor besprochenen Unterabschnitt lediglich auf die veränderte Bestrahlungsgeometrie zurückzuführende spektrale

Veränderung ausgeschlossen werden. Die mögliche Auslöschung von Lumineszenz durch den Tunnelkontakt wird in Abschn. 6.1.4 weiter untersucht.

Abbildung 6.7 (h) zeigt die Spektren, die bei der Bestrahlung im Bereich höchster Photonennrate in der PM zwischen Nebenspitze und Schaft der Hauptspitze, erhalten wurden. Die Spektren weisen für alle Abstände die höchste Gesamtintensität der untersuchten Positionen auf was im Einklang mit der Photonennrate der PM an dieser Stelle steht. Das Spektrum bei einer Distanz von 600 nm kann wieder als von der Probe unbeeinflusstes Referenzspektrum angesehen werden. Die Spektren, welche bei geringerer Distanz von 300 nm bzw. bei Tunnelkontaktabstand bei Bestrahlung der Lücke zwischen Nebenspitze und Schaft der Hauptspitze erhalten wurden, unterscheiden sich stark von dem bei 600 nm Distanz. Sie weisen neben einem ausgeprägten Peak im kurzwelligen bei 365 bzw. 360 nm im langwelligen intensitätserhöhten Bereich eine deutlich ausgeprägte Modenstruktur auf, die im blau dargestellten Spektrum nicht vorhanden ist. Bei den zwei deutlich ausgeprägten Peaks der Modenstruktur im rot dargestellten Spektrum bei 590 und 670 nm handelt es sich möglicherweise um die Resonanz einer longitudinal und transversal lokalisierten SP-Mode. Dafür spricht die beobachtete unterschiedliche Verschiebung der Resonanzwellenlänge bei weiterer Annäherung der Spitze bis in den Tunnelkontakt im schwarz dargestellten Spektrum: Die durch die Nähe der Spitze zur Probe bedingte stärkere Dipol-Dipol-Wechselwirkung schwächt die entlang der Spitzenachse lokalisierte, longitudinale SP-Mode und stärkt gleichzeitig die transversale, senkrecht zur Spitze, ausgebildete Mode [51].

Da die verwendete Ag-Spitze mit Nebenspitze eine sehr komplexe Struktur aufweist, wodurch die emittierte Lumineszenz sehr stark von der exakten Position der Bestrahlung abhängig ist, sind zur endgültigen Aufklärung der Vorgänge weitere Untersuchungen notwendig. Dennoch zeigt die starke Veränderung im spektralen Verlauf, die sowohl in den Spektren bei Bestrahlung des Apex als auch der Lücke deutlich wurde, wie weitreichend die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe in diesem System sind. Außerdem konnte an diesem System erneut eine zusätzliche Mode bei Spitzenbestrahlung im Tunnelkontakt beobachtet werden, was auf eine vom Spitzenmetall unabhängige Anregung von GP durch den Elektronenstahl hindeutet.

Plasmon-inaktive W-Spitze als lokales Streuelement

Spitzen aus plasmon-inaktiven Metallen wie Wolfram können ebenfalls einen Feldverstärkungseffekt in der Nähe einer plasmon-aktiven Metalloberfläche hervorrufen, jedoch ist dieser deutlich geringer als bei plasmon-aktiven Spitzen [39]. Um zu überprüfen, ob die zu erwartende Feldverstärkung sich durch eine gesteigerten Lumineszenz äußert, wurden an elektro-

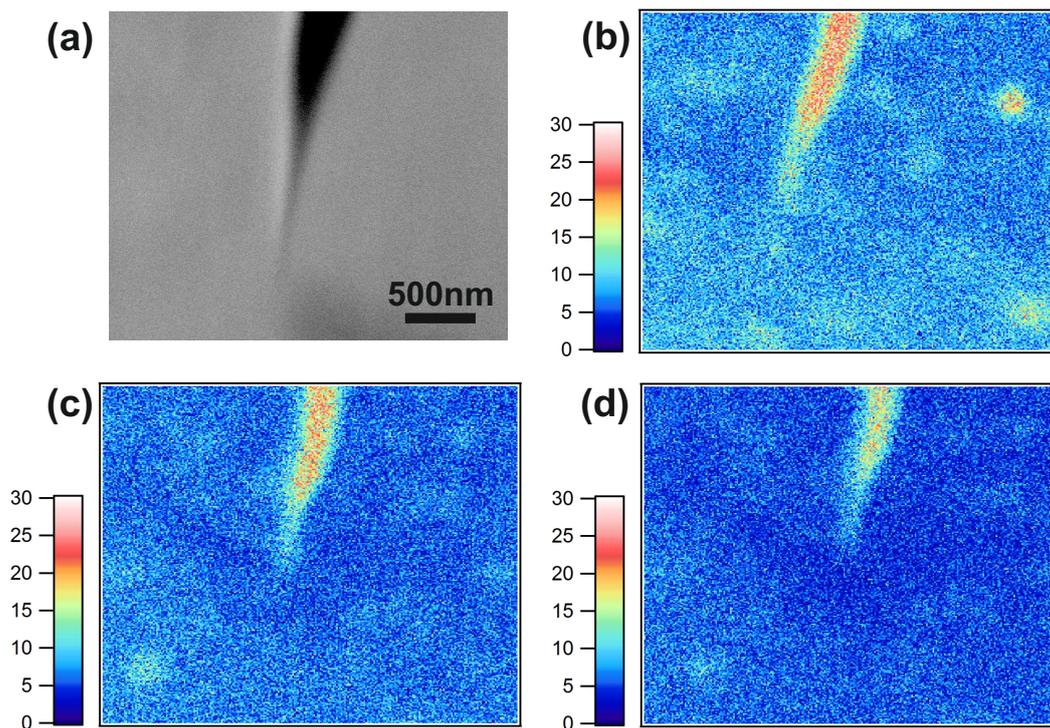


Abbildung 6.8: CL-Messungen an einer elektrochemisch geätzten W-Spitze bei unterschiedlichen Abständen zu einem 200 nm Au-Film auf Glimmer. SEM-Bild (a) der W-Spitze bei 400 nm Abstand zur Au-Probe, korrespondierende PM der Spitze im Tunnelkontakt (b), bei einer Distanz von 200 nm zwischen Spitze und Au-Probe (c) und einer Distanz von 400 nm (d).

chemisch geätzten W-Spitzen in der Nähe zu einem Au-Film FECL-Messungen durchgeführt. Dabei bestand die Hoffnung analog zum Au-Spitzen-Ag-Oberflächen-System an der Au-Oberfläche angeregte SP durch die als Streuelement wirkende W-Spitze ausstreuen zu können.

Abbildung 6.8 (a) zeigt das SEM-Bild einer elektrochemisch geätzten W-Spitzen mit sehr kleinem Öffnungswinkel und Radius von weniger als 50 nm in etwa 400 nm Entfernung zu einem Au-Film. In Abbildung 6.8 (b) bis (d) sind die PM (15 keV, 1,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) dieser Spitze im Tunnelkontakt, bei 200 nm und bei 400 nm Distanz zur Probe zu sehen. Die höchste Photonenzahl wird auf allen PM geometriebedingt bei der Bestrahlung der W-Spitze beobachtet. Die Photonenzahl nimmt von der ersten gezeigten PM zur zweiten um etwa 20 % ab und in ähnlichem Ausmaß von der zweiten zur dritten. Da die Abnahme unabhängig von der bestrahlten Stelle – sowohl auf der Spitze als auch auf der Probe – zu beobachten ist, ist diese höchst wahrscheinlich nicht durch die veränderte Distanz bedingt, sondern durch die mit Bestrahlungsdauer ansteigende C-Verunreinigung. Die Spektren (hier nicht gezeigt), die bei Spitzen- bzw. Proben-Bestrahlung und unterschiedlichen Abständen

erhalten wurden, unterstützen diese Annahme, da sie keine Veränderung in spektralen Lage bei unterschiedlichem Abstand aufwiesen. Dieses Verhalten wurde analog auch an weiteren W-Spitzen mit größerem Spitzenradius und an Ir-Spitzen beobachtet. Somit zeigen die Ergebnisse der FECL-Untersuchungen an W-Spitzen, dass an plasmon-inaktiven Spitzen keine erhöhte Lumineszenz auftritt, und an der Au-Oberfläche angeregte SP folglich nicht effektiv strahlend an der W-Spitze abklingen können.

W-Spitzen, bei denen es während der erstmaligen Annäherung in den Tunnelkontakt zu einem mechanischen Kontakt kam, wiesen vereinzelt abstandsabhängige erhöhte FECL-Intensitäten auf. Vermutlich kam es beim mechanischen Kontakt zur Übertragung einiger Au-Atome auf die Spitze in denen SP angeregt werden können. Dies steht im Einklang mit den Erkenntnissen, die bei den CL Untersuchungen an mit Au-NP modifizierten freien W-Spitzen erhalten wurden (s. Abschn. 5.3.1). Die Au-NP wiederum könnten die Ausbildung von GP-Moden im Tunnelkontakt zu einer Au-Oberfläche ermöglichen (s. Abschn. 6.1.1), was die abstandsabhängige FECL-Intensität erklären würde.

6.1.4 Strahlungsfreies Abklingen von Oberflächenplasmonen durch den Tunnelkontakt

Aus den im vorigen Abschnitt besprochenen Beobachtungen ergab sich die Frage, ob der direkte Tunnelkontakt zwischen einer Spitze und einer Probe neben der Möglichkeit zur Ausbildung von GP und der damit möglichen Steigerung der FECL-Intensität auch einen negativen Einfluss auf die SP der Spitze durch das Eröffnen von strahlungsfreien Kanälen zur Energieabgabe und einen daraus resultierenden quenchenden Effekt hat. Anhand von Fluoreszenzemittern in unterschiedlichen Abständen zu einer Au-Sphäre bei Lasereinstrahlung konnte von Anger *et. al.* [211] sowohl eine gesteigerte Extinktionsrate durch die sphärenbedingte Feldverstärkung als auch eine sinkende Quantenausbeute – somit ein Quenchen – durch nicht-strahlenden Energietransfer bei sehr geringen Abständen, theoretisch und experimentell gezeigt werden. Das Auftreten beider Phänomene liegt an den typischen Lebenszeiten der Fluoreszenzprozesse im ns-Bereich. Durch die deutlich schnelleren strahlenden Abklingprozesse bei Plasmonen spielt das klassische Quenchen bei diesen keine Rolle. Erst bei sehr geringen Abständen von weniger als 1,5 nm, kann es zu ‘Quanten-Kopplung’ kommen, was eine quenchende Wirkung auf die SP hat und die Feldverstärkung verringert [212]. Da typische Abstände zwischen Spitze und Probe bei verwendeten Tunnelspannungen im sub-nm-Bereich liegen, könnte es folglich durchaus zu einem Quenchen der von den SP der Spitze ausgehenden Strahlung kommen. Eine kurze Übersicht über die Thematik und aktuelle Forschung zu

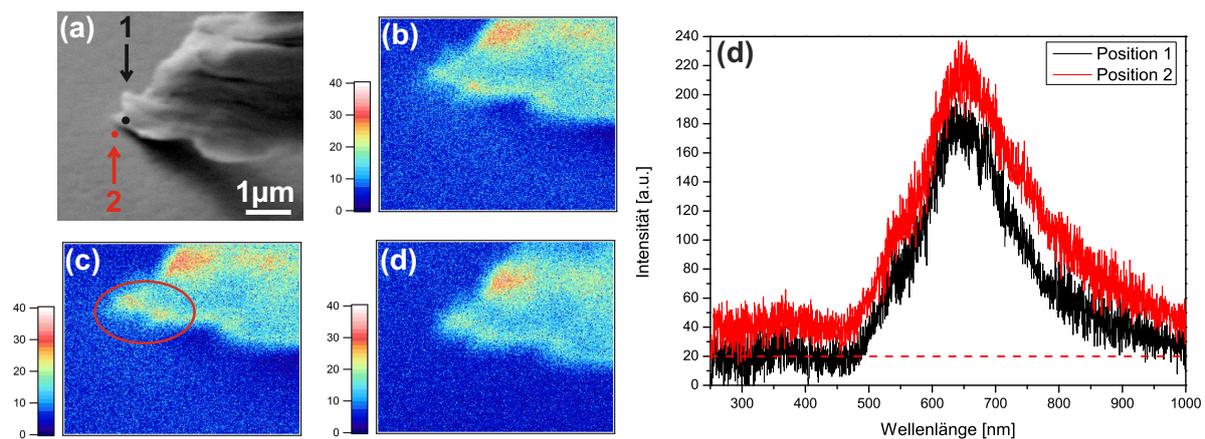


Abbildung 6.9: SEM-Bild (a) einer geschnittenen Au-Spitze im Tunnelkontakt mit einem 200 nm Au-Film auf Glimmer; PM aufgenommen bei Tunnelkontakt (b), wenigen nm Entfernung (c) und ca. 100 nm Entfernung (d) zwischen Spitze und Probe; Spektren (e), die bei der Bestrahlung der Spitze und der Probe (markiert in (a)) in der Nähe des Tunnelkontakt-Punktes bei ausgebildetem Tunnelkontakt, erhalten wurden.

den auftretenden Effekten bei Abständen im sub-nm-Bereich finden sich in dem Artikel von Hulst [213].

Abbildung 6.9 zeigt FECL-Messungen an einer mittels Zieh-Schneiden hergestellten Au-Spitze im Tunnelkontakt ($U_T = -10$ mV, $I_T = 1$ nA) zu einem 200 nm Au-Film auf Glimmer. Im SEM-Bild (Abb. 6.9 (a)) ist der im Vergleich zu elektrochemisch geätzten Au-Spitzen deutlich undefiniertere Verlauf der Spitze zu erkennen. Aufgrund des geringen Apexradius der Spitze ist die Stelle, an dem der Tunnelkontakt ausgebildet wird, dennoch ersichtlich. In den Spektren (Abb. 6.9 (e)), die bei der Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 20 s) an den in (a) markierten Stellen erhalten wurden, wird ein identischer spektraler Verlauf für die Bestrahlung der Probe und der Spitze beobachtet. Diese weisen die gleiche Intensität auf, was hier durch das um 20 a.u. angehobene rote Spektrum nicht sofort ersichtlich ist. Das Intensitätsmaximum bei 645 nm deutet stark auf die Anregung von SP an der Spitze als Ursache hin. Möglicherweise handelt es sich hierbei ebenfalls um GP, was aber aufgrund fehlender Messungen bei größeren Abständen nicht überprüft werden konnte. Das sowohl bei der Bestrahlung der Spitze als auch der Probe die gleiche Intensität erhalten wird, deckt sich nicht mit der Photonennrate dieser Positionen in der PM, die bei ausgebildetem Tunnelkontakt aufgenommen wurde (Abb. 6.9 (b)). Dort ist die Photonennrate an der Spitze etwas höher als auf der Probe. Die Ursache für die gleiche Intensität in den Spektren kann erneut in dem bereits angesprochenen breiteren Durchmesser des Elektronenstrahl-Brennpunkts bei

den zur Aufnahme eingestellten Strahlströmen gesucht werden. Dadurch wird auch die Spitze in geringem Maß während der Aufnahme des Probenspektrums bestrahlt.

Der Vergleich zwischen der in Abbildung 6.9 (b) und (c) gezeigten PM ergibt eine auffällig unterschiedliche Photonenrate im rot umkreisten Bereich. In der PM, die bei ausgebildetem Tunnelkontakt aufgenommen wurde (Abb. 6.9 (b)), ist direkt im Tunnelkontakt-Bereich keine erhöhte Photonenrate am Apex erkennbar, während an der Stelle ca. 500 nm rechts des Tunnelkontakts auf der Spitze ein Bereich erhöhter Photonenrate erhalten wird. In der PM, bei der die Spitze nur wenige nm aus dem Tunnelkontakt entfernt wurde (Abb. 6.9 (c)), ist eine gleichbleibend hohe Photonenrate an der 500 nm vom Apex entfernten Stelle erkennbar, allerdings weist der Apex in dieser PM eine ebenso hohe Photonenrate auf. Dies deutet darauf hin, dass SP der Spitze über den Tunnelkontakt strahlungsfrei abklingen können und die FECL dadurch gequenchet wird, wie es bereits im zuvor besprochenen Experiment an einem Ag-Spitze-Au-Probe-System in den Spektren beobachtet werden konnte (s. Abb. 6.7 (g)). Ein weiteres Indiz dafür liefert die PM, die beim Abrastern der zurückgezogenen Spitze erhalten wurde (s. Abb. 6.9 (d)). Die beiden Stellen sind in dieser PM immer noch von gleicher Photonenrate und somit scheinen die dort angeregten SP weiterhin gleichwertig strahlend abklingen zu können. Insgesamt weisen die beiden Stellen allerdings eine leicht geringere Photonenrate auf, was an der fehlenden Wechselwirkung mit der Oberfläche, aber auch an der C-Verunreinigung liegen kann.

Ein weitere FECL-Messung, welche auf das durch den Tunnelkontakt ermöglichte, strahlungsfreie Abklingen der an der Spitze angeregten SP hindeutet, ist in Abbildung 6.10 zu sehen. Abbildung 6.10 (a) bzw. (b) zeigt das SEM-Bild der geschnittenen Au-Spitze, im Tunnelkontakt ($U_T = -2$ V, $I_T = 1$ nA) zu einem Au-Film bzw. die Vergrößerung des vermuteten Tunnelkontaktbereichs bei diesem Experiment. Beim Schneiden dieser Spitze wurde eine längliche 'Au-Faser' zum Apex hin erhalten. Abbildung 6.10 (c) zeigt die FECL-Spektren (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 50 s) der in (b) markierten Position bei unterschiedlichen Abständen zwischen Spitze und Probe. Der spektrale Verlauf ändert sich bei unterschiedlichem Abstand. Während bei ausgebildetem Tunnelkontakt ein ausgeprägter Peak bei 633 nm mit hoher Intensität beobachtet werden kann, sind im rot dargestellten Spektrum, das bei einer ca. 1 nm größerer Distanz aufgenommen wurde, zwei ineinander übergehende Peaks zu beobachten: einer bei ebenfalls 633 nm sowie ein zweiter bei 595 nm. Im blau dargestellten Spektrum, das bei einer Distanz von 10 nm aufgenommen wurde, ist erneut nur ein Peak zu erkennen, allerdings bei kürzerer Wellenlänge von 595 nm. Die unterschiedlichen Verläufe der Spektren erlauben unter Berücksichtigung der in Abschnitt 6.1.1 diskutierten Ergebnisse folgende Deutung: Der längerwellige Peak stellt die Resonanz einer GP-Mode dar, die zwischen Spitze und Probe auch bei einem Abstand von wenigen nm noch angeregt werden kann,

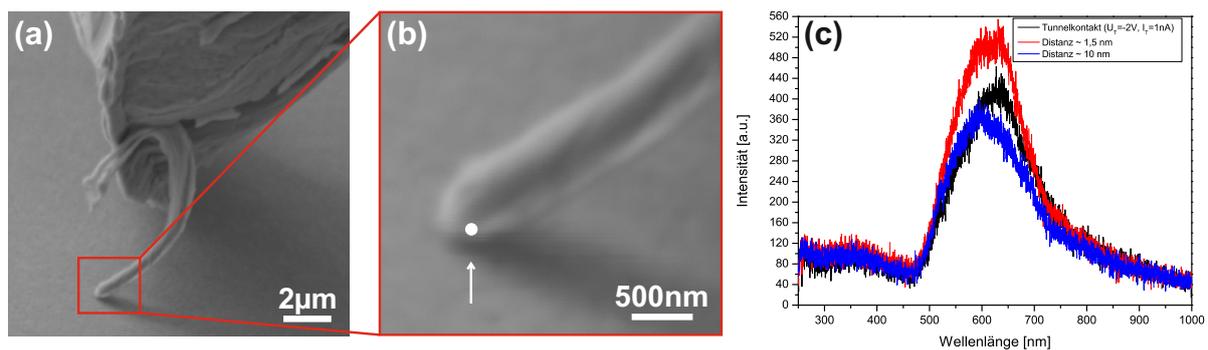


Abbildung 6.10: SEM-Bild (a) und vergrößerter Bereich (b) einer weiteren geschnittenen Au-Spitze im Tunnelkontakt mit einem Au-Film; Spektren (c), die bei der Bestrahlung der Spitze in der Nähe des vermuteten Tunnelkontakt-Punkts (markiert in (b)) bei unterschiedliche Abständen erhalten wurden.

während dies bei einem Abstand von 10 nm bereits nicht mehr möglich ist. Das strahlende Abklingen dieser Mode bestimmt den spektralen Verlauf des FECL-Spektrums. Dahingegen wird das FECL-Spektrum bei einem Abstand von 10 nm von strahlend abklingenden SP-Moden der Spitze mit einer Resonanz bei 595 nm bestimmt. Der fehlende Anteil der SP-Mode im schwarzen FECL-Spektrum zeigt, dass diese SP-Mode bei Tunnelkontakt-Abstand nicht strahlend Abklingen kann. Im FECL-Spektrum, das beim Abstand von ca. 1,5 nm erhalten wurde, sind in einem intensitätsstärkeren Peak als bei den anderen Spektren zwei Maxima zu erkennen. Diese liegen bei den Wellenlängen der jeweils in den anderen Spektren beobachteten Resonanzen. Somit wird für diesen Abstand – folgt man dem Argumentationsstrang – deutlich, dass die durch den Tunnelkontakt eröffneten strahlungsfreien Relaxationswege, welche die SP der Spitze quenchen nicht mehr gegeben sind, was sich im Auftreten des SP-Peaks im Spektrum zeigt. Gleichzeitig ist durch den ebenfalls noch sichtbaren Peak bei 633 nm die Ausbildung einer lokalisierten GP-Mode möglich. Da beide strahlend abklingen, wird für diesen Abstand die höchste Gesamtintensität erhalten.

Die im vorigen und in diesem Abschnitt diskutierten FECL-Experimente zeigen deutlich, dass ein geringer Abstand zwischen Metallspitze und Metallprobe zu einer gesteigerten FECL-Intensität führt, da zusätzliche GP-Moden die eingestrahlte Energie lokalisieren und strahlend abgeben. Die in den GP-Moden lokalisierte Energie kann zur Feldverstärkung beitragen. Gleichzeitig eröffnet ein zu geringer Abstand im sub-nm-Bereich Kanäle für das strahlungsfreie Abklingen von SP-Moden der Spitze wodurch die FECL gequenched wird. Die SP-Moden können durch den zusätzlichen Relaxationsweg folglich nicht im selben Maß zur Feldverstärkung beitragen, wie es die entsprechende freie Spitze könnte. Das Einstellen eines Abstands, der einen Kompromiss aus beiden Vorgängen erlaubt bzw. den in Abhängigkeit von

der Spitze jeweils vorteilhaften unterstützt, ist somit auch für die angewandten Spektroskopiemethoden unbedingt zu berücksichtigen.

6.1.5 Einfluss der Kohlenstoffverunreinigung

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der C-Verunreinigung auf die FECL, welche sich bei einigen der bisher besprochenen Ergebnisse bereits negativ bemerkbar gemacht hat, genauer untersucht werden, um ein möglichst komplettes Gesamtbild zu erhalten. Dazu sind exemplarisch FECL-Messungen an einer elektrochemisch geätzten Ag-Spitze bei unterschiedlichen Abständen und Tunnelbedingungen zu einem Au-Film in Abbildung 6.11 gezeigt.

Bei diesen Experimenten wurde ein 0° -Probenhalter für die Einspannung des mit Gold bedampften Glimmerplättchens verwendet. Dadurch war es möglich den Tunnelkontakt im SEM-Bild genau auszumachen, da die Probe senkrecht zur Spitzenachse an diese angenähert wird. Darüber hinaus sollte so die Ablagerung der C-Verunreinigung auf der Probenoberfläche möglichst langsam stattfinden, damit diese auf der Spitze unabhängiger untersucht werden konnte. Diese Geometrie erlaubt eine fokussierte Bestrahlung der Spitze am Apex direkt am Tunnelkontakt. Gleichzeitig wird es allerdings erschwert die Probe genau im Tunnelkontakt zu treffen.

Im SEM-Bild (Abb. 6.11 (a)) ist bereits die raue Oberfläche der Ag-Spitze zu erkennen, welche durch die zusätzlich gegebene Möglichkeit des strahlenden Abklingens von PSP (s. Abschn. 2.2.1) an ihr zu einer hohen Photonennrate in den korrespondierenden PM (15 keV, 1,4 nA, Verweilzeit: 5 ms/Pixel) entlang der gesamten Spitze führt (s. Abb. 6.11 (b) und (c)). Aus dem Vergleich zwischen den beiden nacheinander aufgezeichneten PM im Tunnelkontakt ($U_T = -100$ mV bzw. $U_T = -3$ V, $I_T = 1$ nA) (b) bzw. (c) wird eine deutliche Abnahme der Photonennrate zwischen der ersten und zweiten Aufnahme der Struktur ersichtlich. Die Abnahme, welche über den gesamten Bereich in den PM zu erkennen ist, spiegelt sich auch in der geringeren maximalen Photonennrate der zweiten Messung von 247 Photonen/Pixel im Vergleich zu 307 Photonen/Pixel der ersten Messung wieder. Da der gesamte Spitzenbereich bei der zweiten Messung eine geringere Photonennrate aufweist und nicht nur der Bereich im unmittelbaren Umfeld zum Tunnelkontakt, ist die deutlich höhere Tunnelspannung der zweiten Messung als Ursache auszuschließen. Sie sollte andernfalls, aufgrund der bei dieser Tunnelspannung möglichen inelastischen Tunnelprozesse, zu einer Steigerung der Photonennrate durch einen STML-Anteil an der detektierten Strahlung führen. Somit muss die Intensitätsabnahme hauptsächlich an den auf der Spitze abgelagerten C-Verunreinigungen liegen, die durch die Reduktion organischer Restgase in der Vakuumkammer mit dem Elektronenstrahl entstehen.

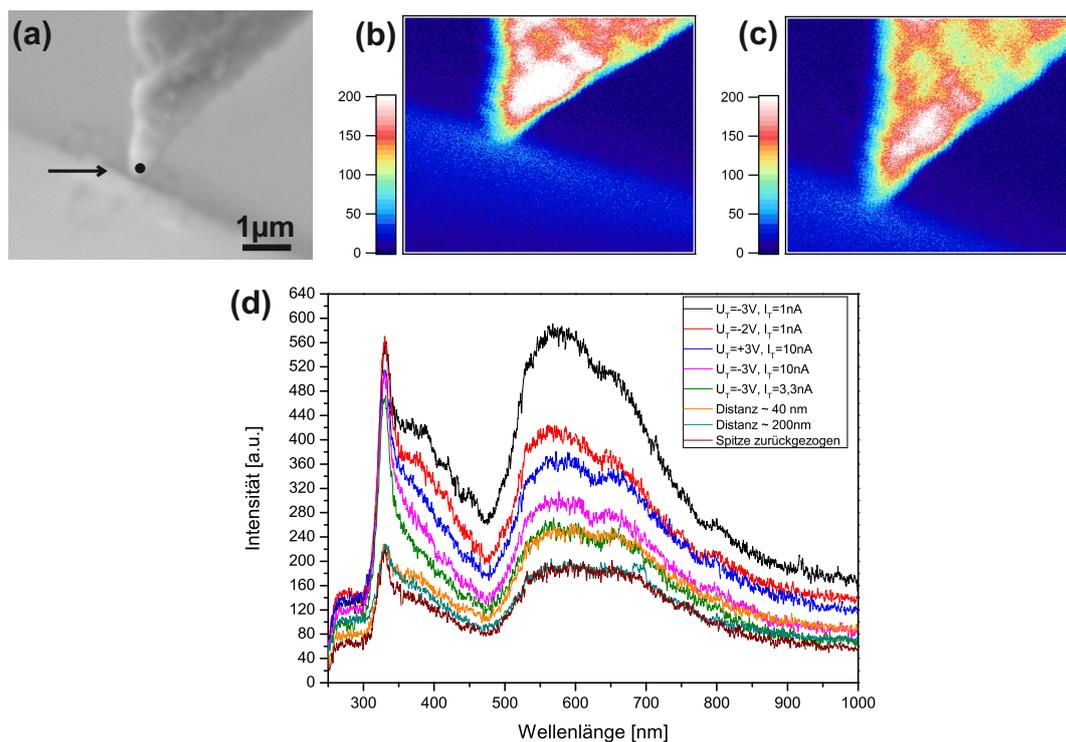


Abbildung 6.11: SEM-Bild einer elektrochemisch geätzten Ag-Spitze im Tunnelkontakt mit einem 200 nm Au-Film auf Glimmer (a); korrespondierende PM als erste (b) und zweite (c) durchgeführte FECL-Messung; zur Übersichtlichkeit geglättete Spektren (d), die bei der Bestrahlung der in (a) markierten Stelle bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen und Abständen erhalten wurden (Aufgenommen zeitlich nach den PM und in ihrer Reihenfolge der Legende entsprechenden).

In Abbildung 6.11 (d) sind Spektren, die bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen und Abständen zwischen Probe und Spitze (s. Legende), bei der fokussierten Bestrahlung (15 keV, 1,4 nA, Integrationszeit: 50 s) der in (a) markierten Position, nach der Aufnahme der PM erhalten wurden, gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Spektren durch Mittelwertbildung über je 5 Datenpunkte geglättet. In allen Spektren ist ein deutlich ausgeprägter, scharfer Peak bei 330 nm, der den Ag-BP zugeordnet wird, mit einer unterschiedlich stark ausgeprägten Schulter bei ca. 360 nm zum Längerwelligen hin zu beobachten, welche auf das strahlende Abklingen von PSP hindeutet. Daneben ist in allen Spektren ein intensitätserhöhter Bereich zwischen 500 und 800 nm zu sehen, der eine schwache Modenstruktur und zwei unterschiedlich stark ausgeprägte Peaks bei 570 und 650 nm aufweist, was auf die Anregung von LSP hindeuten (vgl. Abschn. 5.1). Somit weisen alle Spektren trotz wiederholter Veränderung der Tunnelbedingungen und des Abstands einen sehr ähnlichen spektralen Verlauf auf. Folglich hat die Probe keinen deutlich sichtbaren Einfluss auf die Spektren. Da die Gesamtintensität

außerdem monoton mit der Zeit sinkt liegt die Intensitätsabnahme in erster Linie an der mit der Bestrahlungsdauer steigenden Ablagerung von C-Verunreinigungen. Auf den spektralen Verlauf der detektierten Lumineszenz haben die Ablagerungen jedoch keinen ersichtlichen Einfluss. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen aus den Experimenten von Ma [49].

Neben der sinkenden Intensität und dem daraus resultierenden schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis hat die C-Verunreinigung einen entscheidenden Einfluss auf den Tunnelkontakt. Dieser lässt sich nach längerer Bestrahlung der Probe im Tunnelkontaktbereich nur bei hohen Tunnelspannungen detektieren, wodurch inelastische Tunnelprozesse ermöglicht werden. Ob und in wie weit diese inelastischen Tunnelprozesse und die dadurch gegebene Möglichkeit zur Anregung von STML durch die C-Verunreinigungen beeinflusst wird, wird bei den vergleichenden Untersuchungen zur FECL und STML im vorletzten Abschnitt dieses Kapitels deutlich (s. Abschn. 6.3). Zuvor werden reine STML-Messungen ohne Bestrahlung des Tunnelkontaktbereichs mit dem Elektronenstrahl gezeigt und kurz diskutiert (s. Abschn. 6.2).

6.2 Rastertunnelmikroskopie-induzierte Lumineszenz

Zu Beginn dieses Kapitels wurde darauf hingewiesen, dass durch die Verwendung des STM im Tunnelkontakt bei erhöhten Tunnelspannungen auch inelastisch tunnelnde Elektronen Plasmonen anregen können. Deren strahlende Energieabgabe führt ebenfalls zu Lumineszenz, der SMTL. Die theoretischen Grundlagen dazu wurden bereits in Abschnitt 2.4 besprochen. Bei Wellenlängen λ größer oder gleich dem Wellenlängen-Cut-Off, der durch die angelegte Spannung über $\frac{hc}{\lambda} = |eU_T|$ gegeben ist, kann ein breitbandiges Spektrum, erzeugt durch die inelastisch tunnelnden Elektronen, erhalten werden [92]. Dabei wird die Intensität in erster Linie vom vorgegebenen Tunnelstrom bestimmt, wobei in Abhängigkeit vom Spitzen- und Probenmaterial etwa pro 10^4 - 10^5 tunnelnden Elektronen ein Photon emittiert wird [42, 95]. Abhängig von der Spitzengeometrie können mehrere Peaks in den STML-Spektren erhalten werden, welche auf unterschiedliche lokalisierte SP-Moden zurückgeführt werden können [207, 214].

In den Experimenten dieser Arbeit wird zur Anregung der STML zuerst ein Tunnelkontakt zwischen einer Metallspitze und einem Metallfilm eingestellt. Zur Positionierung des Tunnelkontaktbereichs im Fokuspunkt des Parabolspiegels wird der Elektronenstrahl des SEM verwendet (s. Abschn. 3.2). Dabei wird die Bestrahlung möglichst kurz gehalten, um C-Verunreinigungen im Tunnelkontakt zu vermeiden. Es wird anschließend eine Tunnelspannung mit einem Betrag von $|U_T| > 1,4 \text{ V}$ bis 3 V angelegt, um neben dem elastischen Durchtritt der Elektronenbarriere auch inelastische Tunnelprozesse zu erhalten, welche die STML

induzieren. Der Sollstrom im STM, von dem die Intensität der STML abhängt (s. Abschn. 2.4), wird durch den Tunnelstromsetpoint auf einen Wert zwischen 1 und 33 nA eingestellt.

Bereits in den bisher besprochenen FECL-Experimenten war Photonenemission im Tunnelkontakt durch inelastisches Tunneln in vielen Fällen möglich. Um den Beitrag der inelastisch tunnelnden Elektronen zur Photonenemission abzuschätzen wurden STML-Messungen ohne die Bestrahlung des Systems mit dem SEM-Elektronenstrahl durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden dargestellt und diskutiert.

6.2.1 Stabilität des Rastertunnelmikroskops

Da es sich bei dem für die FECL- und STML-Messungen eingesetzten STM um eine Neukonstruktion handelt, musste zu Beginn der Arbeiten dessen Funktionsfähigkeit in Hinblick auf Stabilität des Tunnelkontakts und das Auflösungsvermögen getestet werden. Insbesondere für letzteres war nicht klar, ob und wie stark sich die nicht senkrecht zur Spitze im Tunnelkontakt befindliche Probe, bei der Verwendung des 15°-Probenhalters auswirken würde. Deshalb wurden zu Beginn dieser Arbeit Au-Filme auf Glimmer im 15°-Halter angebracht und mit geschnittenen Au-Spitzen, welche meist zu einer hohen Auflösung führen [142], abgerastert. Die Au-bedampften Glimmerplättchen wurden unmittelbar vor dem Einbau in das STM für 1 min in einer Bunsenbrennerflamme getempert, was zu ausgedehnten atomar glatten, vornehmlich (111)-orientierten Au-Terrassen führt [142]. Ein typisches Ergebnis ist in Abbildung 6.12 dargestellt.

Abbildung 6.12 (a) zeigt das SEM-Bild einer geschnittenen Au-Spitze im Tunnelkontakt ($U_T = -10$ mV, $I_T = 1$ nA). Abbildung 6.12 (b) bzw. (d) zeigt das durch Abrastern der Oberfläche, zeilenweise von unten nach oben (Up-Scan) bzw. von oben nach unten (Down-Scan), erhaltene STM-Bild einer ca. 100 nm x 100 nm großen Fläche auf dem Au-Film. In Abbildung 6.12 (c) bzw. (e) sind die Höhenprofile – angegeben durch die am z-Piezo anliegende Spannung – entlang der in (b) bzw. (d) rot eingezeichneten Linien zu sehen.

In den beiden STM-Bildern sind deutlich mehrere, durch monoatomare Stufen getrennte (111)-Ebenen der Au-Oberfläche erkennbar, wobei die Stufenkanten zwischen den einzelnen Ebenen scharf aufgelöst sind. Einzelne Terrassen konnten auch bei weiteren Au-Film-Oberflächen und unterschiedlichen Au-Spitzen beobachtet werden. Die $(22 \times \sqrt{3})$ -Überstruktur [215], die bei Au(111)-Oberflächen auftritt, konnte mit dem STM und den verwendeten Spitzen nicht aufgelöst werden. Allerdings ist eine derart hohe Auflösung für unsere Experimente nicht notwendig.

Aus dem Vergleich der beiden STM-Bilder ergibt sich eine stabile Gesamtlage des Systems. Alle Stufen sind sowohl im Up-Scan als auch im Down-Scan ersichtlich. Der Down-Scan

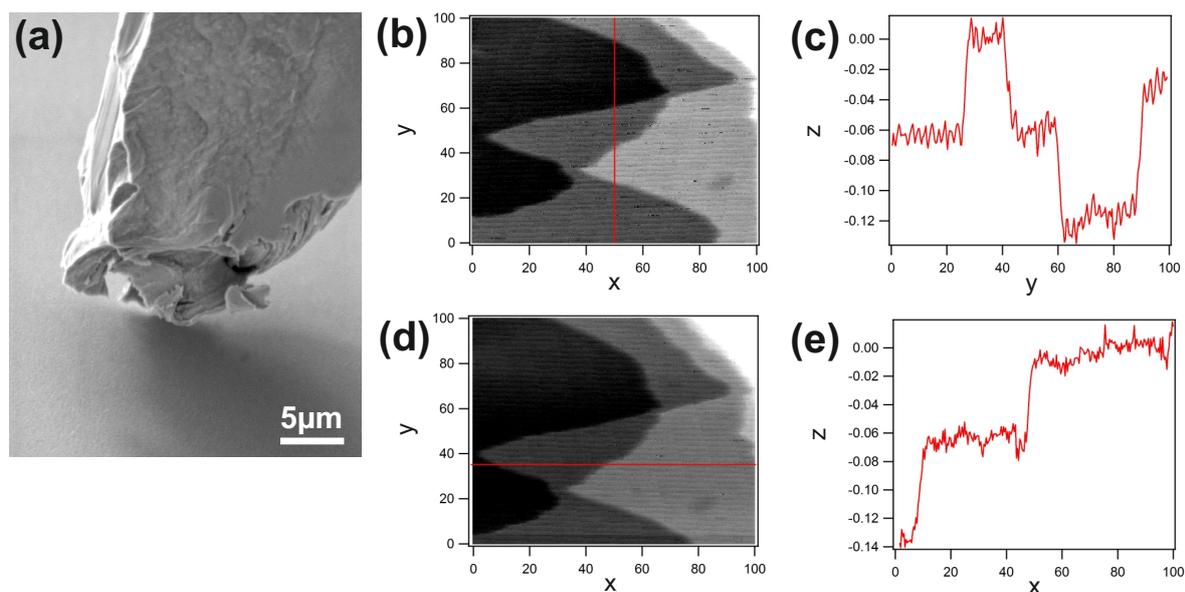


Abbildung 6.12: (a): SEM-Bild einer geschnittenen Au-Spitze im Tunnelkontakt mit einem 200 nm Au-Film auf Glimmer zur Überprüfung der Stabilität des Tunnelkontakts und der möglichen Auflösung; (b) bzw. (d): Hintergrund-korrigiertes STM-Bild einer etwa 100 nm x 100 nm großen Fläche, das beim Abrastern ($U_T = -10$ mV, $I_T = 1$ nA, Scanrate: 2 ms/Pixel) der Au(111)-Oberfläche erhalten wurde; (c) bzw. (e): Höhenprofil entlang der in (b) bzw. (d) eingezeichneten roten Linie.

zeigt allerdings im Vergleich zum Up-Scan einen leicht verkleinerten Bereich bei gleicher vorgegebener Spitzenauslenkung, folglich sind die Dimensionen während der beiden Scans unterschiedlich. Dies ist ein auf die Drift zurückzuführender Artefakt und somit nicht durch die schräge Lage der Probe zur Spitze bedingt.

Auf den Höhenprofilen entlang der rot eingezeichneten Linien sind die einzelnen in den STM-Bildern auftretenden Ebenen deutlich erkennbar. Dabei entsprechen 0,07 auf der z-Achse einer Monolage Gold von $2,3 \text{ \AA}$ [215]. Der Vergleich aus beiden Höhenprofilen zeigt eine deutlich höhere Schwankung entlang einer Au-Ebene in Abbildung 6.12 (c) als in (e). Dabei handelt es sich vermutlich um langsame Schwingungen des Gesamtsystems, die beim schnellen Scan entlang einer Zeile nicht zu sehen sind, aber bei der langsamen Abrasterung in y-Richtung ausgeregelt werden. Diese Werte variieren um maximal 0,012 was in etwa $0,4 \text{ \AA}$ entspricht. Damit weist der Aufbau des STM, mit einer nicht senkrecht zur Spitze befindlichen Probe, eine für die im Rahmen dieser Arbeit benötigte, ausreichende Stabilität des Tunnelkontakts auf.

6.2.2 Spektrale Untersuchung der Rastertunnelmikroskopie-induzierten Lumineszenz

Sivel *et.al.* [110] konnten bereits 1992 eine Abhängigkeit vom Spitzenmaterial und von der angelegten Tunnelspannung der beim inelastischen Tunnelprozess emittierten Strahlung anhand von Experimenten im Au-Au-Tunnelkontakt an Luft zeigen. Der Einfluss dieser und weiterer Parameter auf die STML wurden gemeinsam mit D. Jovanovic im Rahmen einer Bachelorarbeit [216] untersucht. Dazu wurden STML-Spektren mit dem vorgestellten Aufbau in Abhängigkeit von der Spitzenform, dem Spitzenmetall, dem Tunnelstromsetpoint und dem Betrag sowie der Polarität der Tunnelspannung aufgenommen.

Für die ersten STML-Messungen wurde die Spitze bei inelastischen Tunnelbedingungen manuell über die Probe gefahren, bis eine – gleichzeitig über den Photomultiplier gemessene – deutlich erhöhte Photonenzahl an einer Stelle detektiert wurde. Bei nicht weiter manuell veränderter Spitzenposition nahm die Photonenzahl in vielen Fällen in nur kurzer Zeit deutlich, oft bis zu einem vom Hintergrundrauschen kaum unterscheidbaren Wert, ab. Die Ursache hierfür war der instabile Tunnelkontakt, wodurch sich die Stelle veränderte, an der die Spitze den Tunnelkontakt zur Oberfläche ausbildete. Aus diesem Grund erhielt man auch bei den ersten Aufnahmen von STML-Spektren keine aussagekräftige Intensität. Um dieses Problem zu umgehen, wurde bei weiteren Untersuchungen zuerst bei milden Tunnelbedingungen mit hoher Auflösung der Oberflächenbeschaffenheit (s. Abschn. 6.2.1) ein größerer Bereich der untersuchten Au-Oberfläche abgerastert, um eine ausgedehnte (111)-Ebene zu finden. Anschließend wurde die Spitze möglichst mittig, weit entfernt von Ecken und Kanten, auf der Ebene platziert. Danach wurde die Tunnelspannung auf einen Wert zwischen $U_T = 1,4 - 2,1$ V erhöht. Außerdem wurde der Tunnelstromsetpoint auf mehrere 10 nA eingestellt. Wurde dabei für eine längere Zeit eine erhöhte Photonenzahl beobachtet, wurden die spektral aufgelösten Messungen gestartet. Hierbei wurden nahezu immer hohe STML-Intensitäten erhalten.

STML-Spektren einer geschnittenen Au-Spitze im Tunnelkontakt zu einem Au-Film von 200 nm, aufgedampft auf Glimmer, bei unterschiedlicher Polarität der Tunnelspannung (s. Legende) und Absolutwerten von $U_T = 2$ V bzw. $U_T = 1,5$ V sind in Abbildung 6.13 (a) bzw. (b) zu sehen. Der vorgegebene Tunnelstromsetpoint betrug $I_T = 33$ nA und die Integrationszeit belief sich auf 50 s. Es sei ausdrücklich auf den dargestellten Wellenlängenbereich der Spektren zwischen 500 und 1000 nm hingewiesen, der sich von den bisher gezeigten Spektren unterscheidet.

In beiden Abbildungen sind die Spektren von je drei Messungen gezeigt, die mit den gleichen Tunnelparametern an einer manuell nicht veränderten Stelle bei positiver und negativer Polarität durchgeführt wurden. Dabei ergeben sich zwischen den einzelnen in (a) gezeigten

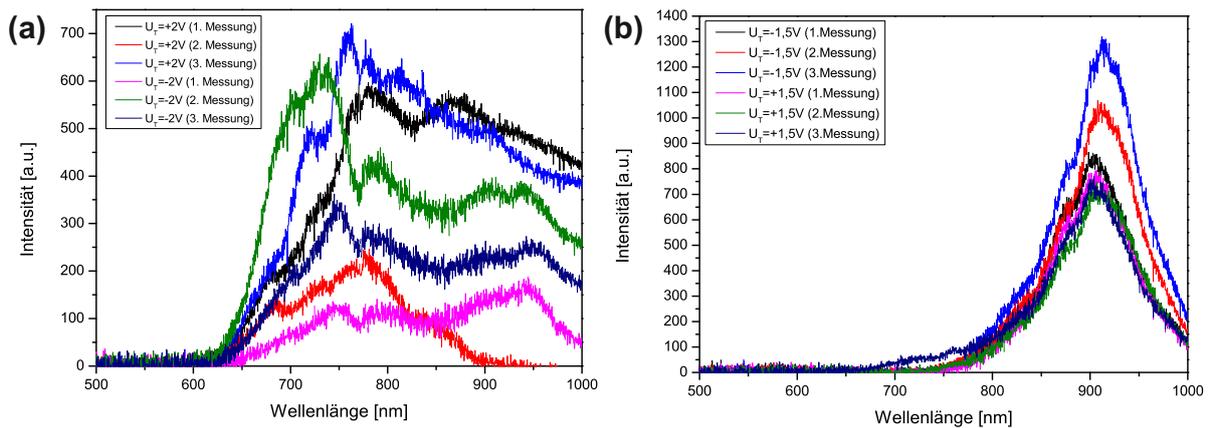


Abbildung 6.13: STML-Spektren (Integrationszeit: 50 s) einer geschnittenen Au-Spitze im Tunnelkontakt zu einem Au-Film auf Glimmer. Jeweils drei Messungen bei positiver und negativer Polarität für $U_T = 2\text{ V}$ (a) und $U_T = 1,5\text{ V}$ (b) bei einem vorgegebenen Tunnelstromsetpoint von $I_T = 33\text{ nA}$.

Spektren deutliche Unterschiede sowohl im spektralen Verlauf als auch in der Intensität, welche unabhängig von der Polarität zu sein scheinen. Dahingegen weisen die in (b) gezeigten Spektren einen gleichbleibenden spektralen Verlauf sowohl für die 3 Messungen mit den gleichen Tunnelparametern als auch bei vertauschter Polarität auf. Diese beiden Ergebnisse lassen folgende Rückschlüsse zu: die Polarität der Tunnelspannung hat in den durchgeführten Experimenten nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die erzeugte STML, der Betrag hingegen einen starken. Bei hohen Tunnelspannungen von 2 V ist der Tunnelkontakt sehr instabil und es kann zu einer Veränderung der Oberfläche kommen, was für höhere Spannungen auch in UHV-Messungen beobachtet wird [217]. Diese Veränderung der Oberfläche, verursacht vermutlich die stark unterschiedlichen spektralen Verläufe und Intensitäten. Bei einer Tunnelspannung von $1,5\text{ V}$ wird die Oberflächenstruktur nicht verändert, wodurch der spektrale Verlauf für mehrere Messungen reproduzierbar ist. Die Intensitätsunterschiede die man bei der 2. und 3. Messung, bei negativer Polarität der Probe, im Vergleich zu den restlichen Spektren in Abbildung 6.13 (b) beobachten kann, lassen sich auf geringe Veränderungen im Tunnelstrom durch den auch bei diesen Tunnelspannungen instabilen Tunnelkontakt zurückführen.

Beim Vergleich der beiden Abbildungen (a) und (b) fällt die unterschiedliche Wellenlänge auf, ab der die STML einsetzt. Während man für eine Tunnelspannung von $U_T = 2\text{ V}$ bereits ab 625 nm Lichtemission messen kann, ist diese für eine Spannung von $U_T = 1,5\text{ V}$ erst ab etwa 780 nm detektierbar. Dies liegt an dem bereits erwähnten Wellenlängen-Cut-Off, der sich durch die Umrechnung der Elektronenenergie in die Wellenlänge ergibt. Deutlich wird das tunnelspannungsabhängige Einsetzen der Lichtemission auch in Abbildung 6.14. Hier sind die Spektren, die bei unterschiedlichen Tunnelspannungen im bereits besprochenen System

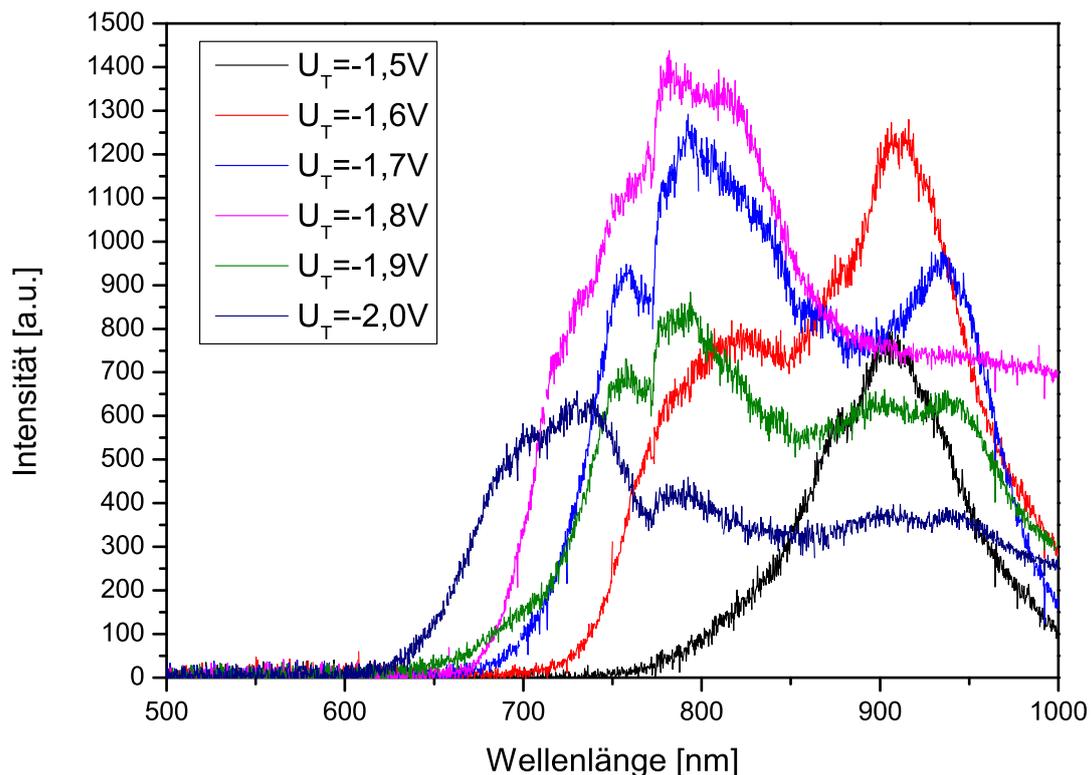


Abbildung 6.14: Vergleich, der bei unterschiedlichen Tunnelspannungen (s. Legende) und vorgegebenen $I_T = 33 \text{ nA}$, erhaltenen STML-Spektren (Integrationszeit: 50 s) des gleichen Systems wie in Abbildung 6.13. Der teilweise auftretende Intensitätssprung bei ca. 770 nm ist ein aufnahmebedingtes Artefakt.

erhalten wurden, dargestellt. Mit größerer Tunnelspannung verschiebt sich die Schwellenwellenlänge zu kürzeren Wellenlängen. Es sei darauf hingewiesen, dass ein auftretender Intensitätssprung in den Spektren bei ca. 770 nm durch die Aufnahmemethode der Spektren zustande kommt und nicht real ist.

In den einzelnen Spektren sind, insofern sie aufgrund der Anregungsenergie erlaubt sind, ähnliche Peakverläufe bei den unterschiedlichen Spannungen immer wieder zu beobachten. Beispielsweise tritt der Peak bei 750 nm sowohl bei einer Tunnelspannung von -1,7 V als auch von -1,9 V auf und ist auch bei -1,8 V als Schulter erkennbar. Ein Peak bei 905 nm ist sowohl im schwarz als auch im rot dargestellten Spektrum deutlich ausgeprägt. Er ist leicht verschoben, deutlich schwächer bei 900 nm auch im dunkelblau und im grün dargestellten Spektrum zu sehen. Die unterschiedlichen Peaks in den Spektren entstammen vermutlich höheren Moden von lokalisierten GP [207]. Die Weiteren hier nicht gezeigten Messungen bei unterschiedlichen Parametern ergaben folgende mit der Literatur im Einklang stehende Ergebnisse: ein steigender Tunnelstromsetpoint hatte meist eine Intensitätserhöhung zur Folge, welche durch

die größere Anzahl an tunnelnden Elektronen hervorgerufen wird, die Lage der Peaks ändert sich dabei nicht; bei den STML-Messungen mit einer Au- und einer Ag-Spitze ähnlicher Geometrie wurden Peaks bei ähnlichen Wellenlängen erhalten; die Geometrie der Spitze war von großer Bedeutung, was mit dem in FECL-Experimenten ebenfalls beobachteten Einfluss der starken Abhängigkeit von der effektiven Anregung von GP im unmittelbaren Tunnelkontakt im Einklang steht.

Allen hier gezeigten und nicht gezeigten STML-Spektren sind eine hohe Gesamtintensität und deutlich ausgeprägte Peaks im langwelligen sichtbaren bis in den nahen IR reichenden Spektralbereich zwischen 600 und 900 nm gemeinsam. Auch bei größeren Wellenlängen sind von der STML ausgehende hohe Intensitäten zu erwarten [207]. Der starke Intensitätsabfall in den für diese Arbeit gemessenen STML-Spektren ab 900 nm kann auf die stark abnehmende Detektorsensitivität im IR-Bereich (s. Abschn. 3.3.1) zurückgeführt werden.

6.3 Kombinierte STML-FECL-Messungen

Bei den aufgenommenen FECL-Spektren wurde im Bereich zwischen 700 und 1000 nm nie eine deutlich gesteigerte Intensität gemessen, wie sie bei den STML-Messungen auftrat (s. Abschn. 6.2.2), auch nicht bei ausgebildetem Tunnelkontakt mit betragsmäßig hohen Tunnelspannungen von 2 bis 3 V. Die Ursachen dafür sollten durch STML-Messungen mit anschließend kombinierten FECL-Messungen ermittelt werden. Die Ergebnisse einer kombinierten Messungen werden im folgenden gezeigt und diskutiert.

Die Spektren, die bei einem kombinierten Experiment mit einer geschnittenen Ag-Spitze im Tunnelkontakt zu einem Au-Film auf Glimmer (s. SEM-Bild Abb. 6.15 (a) und (b)) erhalten wurden, sind in Abbildung 6.15 (c) gezeigt. Für die Aufnahme der einzelnen Spektren wurde wie folgt vorgegangen: Zur Sicherstellung einer ausreichend hohen STML-Intensität, wurde zuerst ein Tunnelkontakt mit hoher Tunnelspannung und Tunnelstromsetpoint ($U_T = 2 \text{ V}$, $I_T = 33 \text{ nA}$) eingestellt, mit dem sich ein STML-Spektrum ausreichender Intensität erhalten lies. Dieses Spektrum ist schwarz dargestellt in Abbildung 6.15 (c) gezeigt. Danach wurde der Elektronenstrahl (15 keV, 1,4 nA) auf die Spitze fokussiert (markierte Stelle in Abb. 6.15 (b)) und bei elastischen Tunnelbedingungen ($U_T = 10 \text{ mV}$, $I_T = 33 \text{ nA}$) ein Spektrum aufgenommen (rot gezeichnetes Spektrum in Abb. 6.15 (c)). Anschließend wurde ein Spektrum ebenfalls unter Elektronenbeschuss aber bei inelastischen Tunnelbedingungen – entsprechend der Aufnahme des ersten Spektrums – aufgenommen (blau dargestelltes Spektrum in Abb. 6.15 (c)). Darauffolgend wurde der Elektronenstrahl ausgeschaltet und erneut ein reines STML-Spektrum mit anfänglichen Tunnelbedingungen aufgenommen (violett dar-

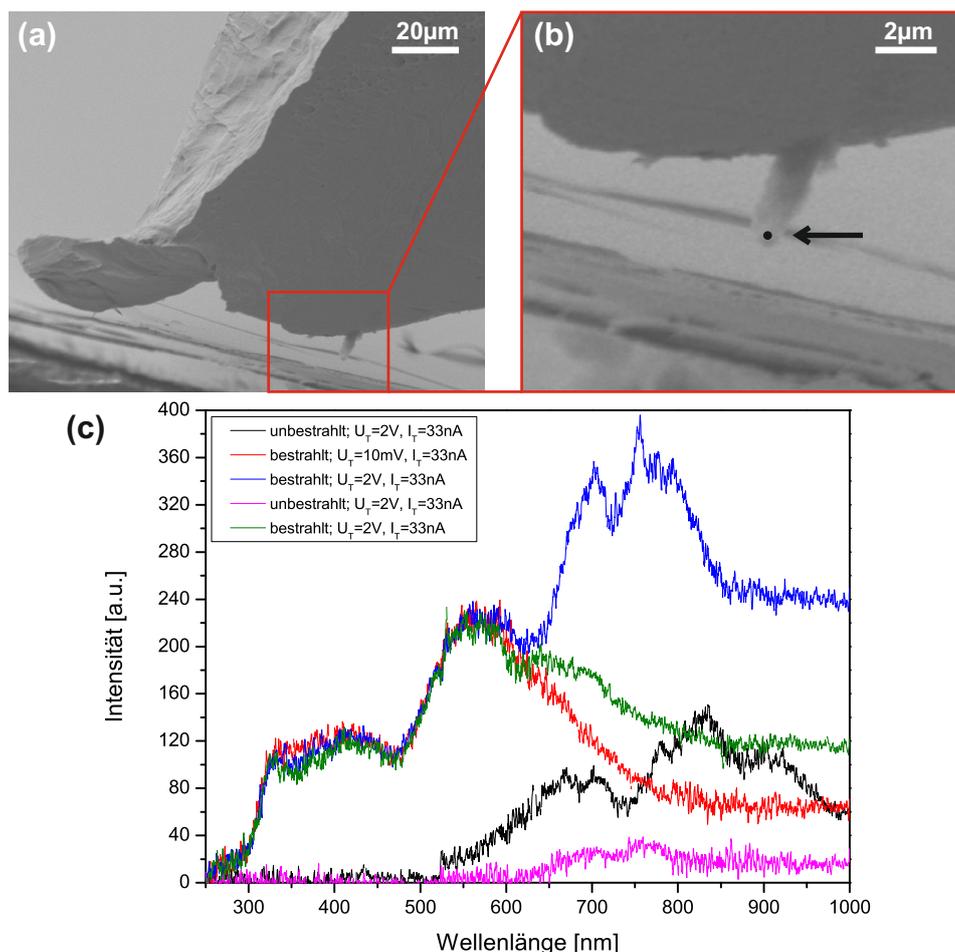


Abbildung 6.15: SEM-Bild einer geschnittenen Ag-Spitze im Tunnelkontakt mit einem 200 nm Au-Film auf Glimmer (a) und Vergrößerung des Tunnelkontaktbereichs (b); STML-Spektren im Tunnelkontakt mit und ohne gleichzeitige Bestrahlung (s. Legende) durch den Elektronenstrahl (15 keV, 1,4 nA) des SEM (c).

gestelltes Spektrum). Abschließend wurde zum Vergleich erneut ein Spektrum bei zusätzlicher Bestrahlung der Spitze durch den Elektronenstrahl und beibehaltenen Tunnelbedingungen aufgenommen (grün eingezeichnetes Spektrum). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Spektren durch Mittelwertbildung über jeweils 5 Datenpunkte geglättet. Die Integrationszeit zur Aufnahme der Spektren betrug 50 s.

Das schwarz dargestellte Spektrum ohne Elektronenbeschuss weist eine erhöhte Intensität mit mehreren ausgeprägten Peaks im langwelligen Bereich des Spektrums auf. Zwischen 250 und 500 nm ist dabei kein Signal zu beobachten. Das rot dargestellte Spektrum in Abbildung 6.15 (c), das bei der Bestrahlung der Spitze am Tunnelkontakt mit dem SEM-Elektronenstrahl bei elastischen Tunnelbedingungen erhalten wurde, weist einen vollkommen anderen Verlauf

auf. Es zeigt eine erhöhte Intensität zwischen 320 und 800 nm. Diese ist durch drei Peaks geprägt: Ein schwach ausgeprägter Peak bei 330 nm, der mit den bisherigen Erkenntnissen der Anregung von Ag-BP an dieser Stelle zugeschrieben werden kann; dieser geht in einen weiteren ähnlich intensiven breiten Peak bei 420 nm über; nach einem lokalen Minimum bei 470 nm ist ein dritter, deutlich intensiverer, breiter Peak bei 665 nm zu sehen, der von dort ins langwellige kontinuierlich abnimmt. Der zweite Peak ist vermutlich auf eine durch die Geometrie im Tunnelkontakt stark rot verschobene SP-Resonanz zurückzuführen und auch der dritte Peak deutet, was ein Vergleich mit den bisherigen an Ag-Spitzen erhaltenen Ergebnissen zeigt, auf Ag-SP hin, wobei das Fehlen einer Modenstruktur darauf schließen lässt, dass keine starke Lokalisierung der SP stattfindet. Ein Beitrag der von der Au-Oberfläche, die durch den verbreiterten Elektronenstrahl bei dem eingestellten Elektronenstrahl-Strom teilweise auch bestrahlt wurde, ausgehenden TR ist ebenfalls wahrscheinlich, da der spektrale Verlauf dieser dem des intensitätserhöhten Bereich um den dritten Peak ähnelt (s. Abb. 5.4 (c)). Es wird durch die kontinuierlich abfallende Intensität ins Längerwellige ab dem dritten Peak deutlich, dass die GP-Moden, die durch das inelastische Tunneln im schwarzen Spektrum angeregt wurden, bei elastischen Tunnelbedingungen nicht durch den Elektronenstrahlbeschuss der Spitze angeregt werden können und somit die STML nicht durch den Elektronenstrahl induziert werden kann.

Werden die inelastischen Tunnelbedingungen – dem schwarz dargestellten Spektrum entsprechend – wieder eingestellt und die Spitze gleichzeitig mit dem Elektronenstrahl bestrahlt verändert sich der spektrale Verlauf im Langwelligen (s. Abb. 6.15 (c)). Zwischen 250 und 610 nm ist, bis auf sehr geringe Intensitätsunterschiede im Bereich um 350 nm, der identische Verlauf wie im rot dargestellten Spektrum zu erkennen, welcher die FECL der bestrahlten Spitze widerspiegelt. Ab 620 nm sinkt die Intensität allerdings nicht weiter sondern steigt erneut stark an und es lassen sich in einem intensitätserhöhten Bereich zwischen 650 und 850 nm zwei deutlich ausgeprägte Peaks erkennen. Die Intensität der Peaks im langwelligen Spektralbereich übersteigt die der FECL-Peaks um das nahezu doppelte und ist fast dreimal so hoch wie die Intensität der Peaks, die im reinen STML-Spektrum zu sehen sind. Die Wellenlänge, ab der die zusätzliche Intensität im langwelligen Bereich des blau dargestellten Spektrums einsetzt, liegt mit 620 nm genau beim Wellenlängen-Cut-Off, der durch die Tunnelspannung von $U_T = 2\text{V}$ gegeben ist. Dieser Befund, sowie die Modenstruktur durch das Auftreten mehrerer Peaks im langwelligen Bereich, machen deutlich, dass dieser Teil des Spektrums seinen Ursprung in der durch das inelastische Tunneln induzierten STML haben muss. Die unterschiedliche Lage der Peaks im Vergleich zum zuerst aufgenommenen reinen STML-Spektrum liegt dabei vermutlich in erster Linie an der Instabilität des Tunnelkontakts bei dieser Tunnelspannung und der daraus veränderten Geometrie im direkten Tunnelkontaktbereich (s. Abschn. 6.2.2). Eine Verschiebung der Resonanzwellenlängen der GP-Moden durch den

Elektronenstrahl kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber aufgrund des stark unterschiedlichen spektralen Verlaufs nicht eindeutig erkennbar. Die insgesamt höhere Intensität im langwelligeren Bereich des blau dargestellten Spektrums im Vergleich zum schwarz dargestellten, hat ihre Ursache möglicherweise auch in einer veränderten Tunnelkontakt-Geometrie, allerdings ist ein Anteil der FECL, deren Intensität nicht wieder auf 0 sinkt (s. rot dargestelltes Spektrum) ebenfalls wahrscheinlich.

Wird anschließend an die kombinierte Messung der Elektronenstrahl wieder abgeschaltet, um erneut ein reines STML-Spektrum (violett dargestellt) aufzunehmen, wird nur noch eine sehr geringe Intensität zwischen 650 und 900 nm gemessen, die um ein 5-faches geringer ist als die im schwarz dargestellten Spektrum und somit auf eine nur sehr schwache Anregung von STML schließen lässt. Dieses Verhalten wird auch im grün dargestellten Spektrum sichtbar, das anschließend bei erneutem Elektronenbeschuss durch den Elektronenstrahl aufgenommen wurden. Das grün dargestellte Spektrum entspricht wieder dem der reinen FECL (rot dargestelltes Spektrum) bis zu 620 nm weist dort aber eine sehr schwache Schulter auf, die auf einen geringen Restanteil von angeregten GP hindeutet. Ob diese durch den Elektronenstrahl oder die inelastisch tunnelnden Elektronen angeregt werden, kann dabei nicht sicher gesagt werden. Bei den Messungen wird allerdings deutlich, dass die Intensität der STML im Langwelligen stark abnimmt, wohingegen die kurzwelligere Emission die durch den Elektronenstrahl induziert wird weniger stark sinkt.

Das Experiment ließ sich im gleichen System bei Ausbildung des Tunnelkontakts zwischen Spitze und Probe an einer etwa 2 μm entfernten Position auf der Oberfläche wiederholen. Auf die Messung bei elastischen Tunnelbedingungen wurde in diesem Experiment verzichtet. Die dabei erhaltenen Spektren sind in Abbildung 6.16 zu sehen. Es lässt sich zwischen den Spektren eine dem ersten Experiment analoge Veränderung erkennen, bei der eine durch das inelastische Tunneln hervorgerufene hohe Intensität im Langwelligen nach erstmaligem Elektronenbeschuss nicht mehr beobachtet wird. Die Tatsache, dass für die gleiche Spitze an einer anderen Position auf der Oberfläche zu Beginn des zweiten Experiments erneut eine starke STML detektierbar war, welche mit steigender Bestrahlungsdauer abnahm und nahezu die gleichen Beobachtungen wie das erste Experiment lieferte, legte die Ablagerung von C-Verunreinigungen auf der Oberfläche als Ursache für die verschwindende STML nahe. Diese Verunreinigungen waren an der weiter entfernten Position, die zuvor nicht bestrahlt wurde noch nicht vorhanden und wurden erneut erst durch das Bestrahlen abgelagert. Für die C-Verunreinigungs-Theorie spricht auch, dass an einer weiter entfernten Position, die nicht bereits mit dem Elektronenstrahl bestrahlt wurde, ein Tunnelkontakt bei niedrigen Tunnelspannungen von 10 mV erneut detektiert werden konnte, während an zuvor bestrahlten Positionen der Tunnelkontakt nur noch bei hohen Tunnelspannungen detektiert wurde.

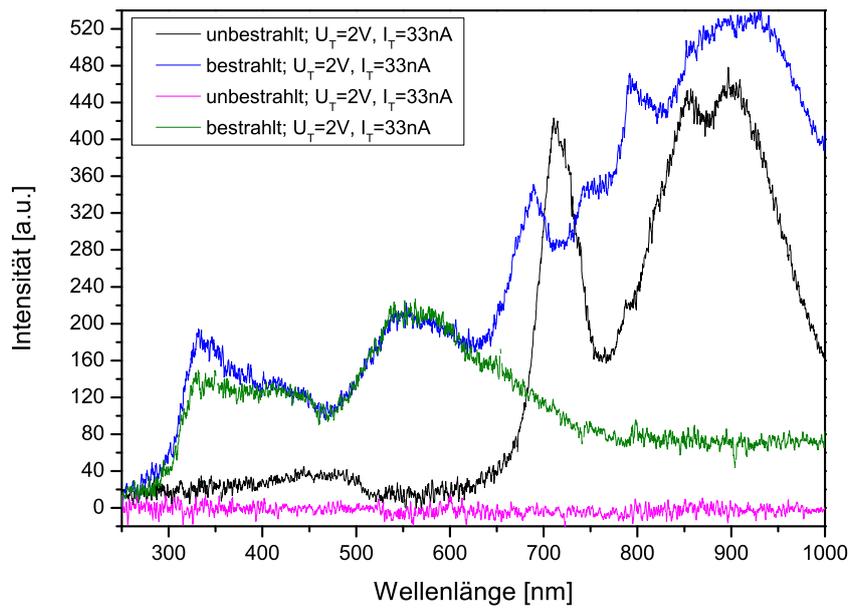


Abbildung 6.16: Spektren, die bei der Wiederholung des Experiments aus Abbildung 6.15 bei veränderter Position des Tunnelkontakts auf dem Au-Film erhalten wurden.

Geht man von C-Verunreinigungen als Ursache für den verschwindenden STML-Anteil bei Elektronenbeschuss aus, stellt sich die Frage, wie genau sich diese Verunreinigung auswirkt und weshalb die Intensität im langwelligen Spektralbereich so stark abnimmt. Ein erster Hinweis darauf lässt sich anhand des Verlaufs der Dielektrizitätskonstante von Graphit erhalten (s. Abb. 2.8), auch wenn die Reduktionsprodukte der organischen Restgase, die sich auf der Oberfläche ablagern, nicht nur aus elementarem Graphit bestehen: Während der Realteil der Dielektrizitätskonstante im Wellenlängenbereich von 300 bis 1000 nm nahezu konstant verläuft, weist der Imaginärteil im Bereich zwischen 300 und 600 nm ein lokales Minimum auf und steigt dann bei 610 nm erst sprunghaft und anschließend kontinuierlich im bis 1000 nm dargestellten Wellenlängenbereich an. Der deutliche Anstieg des Imaginärteils, welcher eine erhöhte strahlungsfreie interne Dämpfung der SP zur Folge hat (s. Abschn. 2.5), fällt somit genau mit dem Wellenlängen-Cut-Off der einsetzenden STML bei inelastischem Tunneln mit $U_T = 2 \text{ V}$ von $\lambda = 620 \text{ nm}$ zusammen. Somit werden mögliche, trotz der Verunreinigung, angeregte GP ab dieser Wellenlänge deutlich stärker gedämpft, wohingegen die mit dem Elektronenstrahl angeregten SP-Moden sowohl bei Silber als auch bei Gold großteils im lokalen Minimumsbereich des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante von Graphit liegen und folglich deutlich schwächer gedämpft werden. Diese Schlussfolgerung steht im Einklang damit, dass an der ersten untersuchten Position auf der Oberfläche auch bei den späteren Messungen noch ein geringer Anteil an STML zu erkennen ist, allerdings nur im Bereich des kurzwel-

ligsten Peaks der zuvor beobachteten STML. Dadurch können auch die in den Spektren der verschiedenen FECL-Messungen bei ausgebildetem Tunnelkontakt und Spitzenbestrahlung beobachteten GP-Moden, welche im Bereich um 680 nm auftreten, erklärt werden. Diese werden durch den Elektronenstrahl zwar angeregt aber durch die C-Verunreinigung im Anschluss gedämpft. Somit könnte neben der exakten Tunnelkontakt-Geometrie (s. Abschn. 6.1.1) auch die C-Ablagerung ein Grund für die zumeist nicht der vorhergesagten starken Feldverstärkung entsprechenden FECL-Intensität sein.

Insgesamt wird durch die kombinierten Messungen deutlich, dass durch die C-Ablagerungen die Emission im langwelligen Spektralbereich > 620 nm stark gedämpft wird. Die geringe Rest-STML die im violett und grün dargestellten Spektrum von Abbildung 6.15 (c) noch beobachtbar ist und die in den FECL-Messungen beobachtete GP-Mode deuten darauf hin, dass GP zwar ausgebildet werden können, allerdings nur Moden kürzester Wellenlänge, die weniger durch die Ablagerung gedämpft werden. Um abschließend zu klären, in wie weit die Anregung von SP durch den Elektronenstrahl und die gleichzeitige Anregung von GP durch das inelastische Tunneln sich gegenseitig beeinflussen, sind weiterführende Experimente unter dem Ausschluss jeglicher Verunreinigung des untersuchten Systems durch die Reduktionsprodukte von organischen Restgasen notwendig.

6.4 Fazit und Ausblick

In diesem Kapitel konnten durch FECL-Messungen an Metallspitzen in unmittelbarer Nähe zu einer Metalloberfläche die sich durch den geringen Abstand ergebenden, theoretisch vorhergesagten Feldverstärkungen bzw. deren auf die Anregung von SP und GP zurückgeführte Ursachen experimentell teilweise bestätigt werden: An Au-Spitzen in der Nähe von Au-Oberflächen konnte die Rotverschiebung der Plasmonenresonanz beobachtet werden, die in der Kopplung der dipolaren SP-Mode der Spitze mit deren Spiegeldipol der Oberfläche begründet liegt. Auch die Anregung von GP-Moden im Tunnelkontakt konnte durch zusätzliche Peaks im Spektrum bestätigt werden. Eine starke Intensitätserhöhung durch das strahlende Abklingen der angeregten GP und die in diesen Moden stark lokalisierte Energie, konnte nur teilweise beobachtet werden. Hierbei wurde festgestellt, dass eine starke Abhängigkeit zwischen der effektiven Anregung der GP und der genauen Geometrie im Tunnelkontaktbereich bzw. der Spitzenform besteht. Darüber hinaus konnte die Wirkung einer Au-Spitze in der Nähe zu einer Ag-Oberfläche als lokales Streuelement für die an der Oberfläche angeregten PSP gezeigt werden, wohingegen sich plasmon-inaktive Spitzen als ungeeignetes Streuelement erwiesen.

Der entlang der Spitze weitreichende, abstandsabhängige Einfluss einer Metalloberfläche konnte durch eine Ag-Doppelspitze über einer Au-Oberfläche ebenso gezeigt werden, wie der damit verbundene Einfluss der Spitzenform selbst. Des Weiteren konnte eine teilweise quenchende Wirkung auf die SP der Spitze bei äußerst geringem Abstand im Tunnelkontakt an diesem System und an weiteren gezeigt werden.

Bei den FECL-Messungen im Tunnelkontakt konnte keine auf die Anregung von GP durch die inelastisch tunnelnden Elektronen zurückzuführende Lumineszenz beobachtet werden, was auf den störenden Einfluss von Ablagerungen reduzierter organischer Restgase auf der Probenoberfläche zurückgeführt werden konnte. Es konnte gezeigt werden, dass die C-Verunreinigungen die GP vor allem im langwelligen Spektralbereich stark dämpfen. Da die inelastischen Tunnelelektronen bei den verwendeten Tunnelspannungen GP hauptsächlich im langwelligen Spektralbereich anregen, waren reine STML-Messungen nur an zuvor unbestrahlten Systemen erfolgreich. In diesen Messungen konnten die in der Literatur vielseitig beschriebenen Einflüsse der Tunnelbedingungen, der Geometrie des Tunnelkontakts und der Spitze auf die STML reproduziert werden.

Der für diese Arbeit konstruierte Aufbau eines STM im SEM bietet bisher nach bestem Wissen als einziger die Möglichkeit gleichzeitig die FECL und die STML anzuregen und zu detektieren, was die Wahrscheinlichkeit einer veränderten Tunnelkontaktgeometrie bei ungleichzeitiger Messung verringert. Dass die kombinierte Anregung prinzipiell möglich ist, konnte im letzten Abschnitt dieses Kapitels gezeigt werden. Für reproduzierbare kombinierte Lumineszenz-Untersuchungen, sind allerdings C-Verunreinigungs-freie Messungen notwendig. Da alle im Rahmen dieser Arbeit getätigten Änderungen am experimentellen Aufbau zur Reduktion der Verunreinigung zwar zu einer Verbesserung geführt haben, das Problem jedoch nicht endgültig lösen konnten, ist eine weitere Verringerung nur durch eine Durchführung im Ultrahochvakuum möglich. Eine Umsetzung des gesamten Aufbaus in eine Ultrahochvakuum-Anlage und die darin durchführbaren verunreinigungsfreien Messungen stellen somit einen vielversprechenden Ansatzpunkt für weitere Arbeiten dar.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die plasmonischen Eigenschaften von Au- und Ag-Nano-Antennen mittels Elektronen-induzierter Lumineszenz genauer untersucht, da Oberflächenplasmonen sowohl die optischen Eigenschaften der Nano-Antennen bestimmen als auch einen starken Einfluss auf das elektromagnetische Nahfeld dieser Strukturen haben. Vor diesem Hintergrund wurden die Nanostrukturen zur Anregung von Kathodolumineszenz im SEM mit einem Elektronenstrahl von 15 keV bestrahlt und die dabei emittierte Strahlung wurde über einen Parabolspiegel auf die entsprechenden Detektoren geleitet: Zum einen wurde die integrale Intensität der emittierten Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 850 nm mit einem Photomultiplier detektiert und diese in Abhängigkeit der Anregungsposition in sogenannten Photon Maps dargestellt. Zum anderen wurden Emissionsspektren im Wellenlängenbereich zwischen 250 und 1000 nm mit einem Monochromator und einem daran angeschlossenen CCD-Detektor aufgenommen.

Die Versuche wurden entsprechend den untersuchten Systemen in zwei große Teilbereiche aufgegliedert: Zum einen wurden die plasmonischen Eigenschaften von freien Au- und Ag-Spitzen sowie von Spitzen, an deren Apizes Nanopartikeln angebracht wurden, untersucht. Dabei wurde anhand der Kathodolumineszenz insbesondere der Einfluss von der Größe und Form der Nanostruktur auf die der emittierten Strahlung zugrundeliegenden Vorgänge überprüft. Zum anderen wurden Systeme aus einer Au- oder Ag-Spitze in unmittelbarer Nähe zu einer Metalloberfläche mittels Kathodolumineszenz untersucht, um die damit einhergehende Beeinflussung der Oberflächenplasmonen von Spitze und Probe sowie die Voraussetzungen zur Ausbildung von Gap-Plasmonen genauer zu verstehen. Bei diesen feldverstärkten Kathodolumineszenz-Messungen wurde ein STM zur Abstandsvariation zwischen Spitze und Probe verwendet. Dieses STM erlaubte bei ausgebildetem Tunnelkontakt zudem die alternative Anregung von Lumineszenz durch inelastisch tunnelnde Elektronen.

Für beide Teilbereiche wurden Au- und Ag-Spitzen als Untersuchungsgegenstände benötigt, weshalb deren reproduzierbare Herstellung eine zentrale Aufgabe in dieser Arbeit war. Insbesondere für Au-Spitzen wurde dazu im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zum gepulsten elektrochemischen Ätzen unter der Verwendung eines Cut-Off-Kreislaufs entwickelt, welche die reproduzierbare Herstellung glatter Spitzen in weniger als 30 s ermöglicht.

Darüber hinaus wurden zur räumlichen Begrenzung des plasmon-aktiven Metalls Möglichkeiten zur Anbringung von Au- und Ag-Nanopartikel auf Spitzen untersucht: In Zusammenarbeit mit X. Ma wurde eine kostengünstige und unaufwendige Methode entwickelt, die es erlaubt, Nanopartikel unterschiedlicher Größe durch gepulste elektrochemische Abscheidung von Gold und Silber an optisch inaktive Spitzen lokal am Apex anzubringen. Außerdem konnte durch die in-situ Erzeugung von Goldsäurepartikeln an einer Au-Spitze durch Koronaentladung in HCl-Atmosphäre und anschließende Reduktion der Goldsäure durch den Elektronenstrahl eine weitere vielversprechende Methode zur Erzeugung von Au-Nanopartikeln an einer Au-Spitze erhalten werden.

Anhand von Kathodolumineszenz-Untersuchungen an Ag-Spitzen konnten Beiträge sowohl von Volumen- als auch von propagierenden und lokalisierten Oberflächenplasmonen an der emittierten Lumineszenz festgestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Anregung von Oberflächenplasmonen dabei stark von der gegebenen Geometrie der Spitze abhängig ist und ein abgesetzter Apex die Ausbildung von lokalisierten Oberflächenplasmonen begünstigt. Starke Rauheiten an der Oberfläche stellten sich bei diesen Untersuchungen als ein geeigneteres Streuelement für die Oberflächenplasmonen heraus als der Apex der Spitze, weshalb die an den Rauheiten induzierte Lumineszenz meist die Intensitätserhöhung am Apex der Spitze verdeckte. Eine gesteigerte Lumineszenzintensität konnte auch bei zum Vergleich dienenden Kathodolumineszenz-Untersuchungen an eng benachbarten Ag-Nanopartikeln detektiert werden, was die Anregung von Gap-Plasmonen zwischen den Partikeln andeutete. Anhand der Messungen an den Ag-Nanopartikeln konnte außerdem gezeigt werden, dass Volumenplasmonen erst ab einer bestimmten Größe der Ag-Struktur angeregt werden können.

Bei den Kathodolumineszenz-Messungen an kontinuierlich von Schaft zu Apex zulaufenden Au-Spitzen entsprach die emittierte Strahlung der einer glatten Au-Oberfläche, was den vernachlässigbaren Anteil an von Oberflächenplasmonen ausgehender Lumineszenz deutlich machte. Die Kathodolumineszenz war nahezu ausschließlich durch Übergangsstrahlung geprägt. Die Kathodolumineszenz-Untersuchungen an mittels fokussiertem Ionenstrahl strukturierten Au-Spitzen deuteten auf eine effektivere Anregung von Oberflächenplasmonen an abgesetzten, räumlich begrenzten Au-Strukturen hin, was durch Messungen an Goldnanorods bestätigt werden konnte. Dadurch konnte die geringe Plasmonen-Aktivität von kontinuierlich zulaufenden Au-Spitzen auf die vom Schaft ausgehende Oberflächenplasmonen-dämpfende Wirkung zurückgeführt werden.

Besonders deutlich wurde die für die Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen vorteilhafte räumliche Begrenzung der Nanostrukturen durch Kathodolumineszenz-Messungen an mit Au-Nanopartikeln modifizierten Spitzen. Bei der Bestrahlung von auf W- und C-Spitzen abgeschiedenen Au-Nanopartikeln wurden sehr hohe Kathodolumineszenz-

Intensitäten gemessen, die auf strahlend abklingende Oberflächenplasmonen zurückgeführt werden konnten. Auch an Ag-Nanopartikeln, abgeschieden an den Apizes von W-Spitzen, konnte eine gesteigerte Kathodolumineszenz-Intensität im Vergleich zu den freien Spitzen beobachtet werden. Des Weiteren ergaben die Kathodolumineszenz-Messungen an durch Koronaentladung modifizierten Au-Spitzen allesamt eine äußerst hohe Intensität im langwelligen Spektralbereich, die auf plasmonischen Ursprung schließen ließ.

Für den zweiten Teilbereich – der Untersuchung der plasmonischen Eigenschaften von Spitzen unter der Beeinflussung einer in der Nähe befindlichen Metalloberfläche – wurde im Rahmen der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit ein spezielles STM konstruiert. Dieses wurde in dieser Arbeit dahingehend modifiziert, dass feldverstärkte Kathodolumineszenz-Messungen mit ausreichend hoher Intensität bei der direkten Bestrahlung des Tunnelkontaktbereichs durch den Elektronenstrahl möglich waren. Dadurch konnte die mögliche Anregung von Gap-Plasmonen im Tunnelkontakt zwischen Spitze und Probe sowohl anhand der von hochenergetischen Elektronen des SEM induzierten Lumineszenz als auch mittels der von niederenergetisch tunnelnden Elektronen des STM angeregten Lumineszenz untersucht werden. Dieser Aufbau ermöglichte darüber hinaus die gleichzeitige Anregung der Lumineszenz auf beide Arten.

Anhand von feldverstärkten Kathodolumineszenz-Messungen konnten theoretisch vorhergesagte Einflüsse des Abstands zwischen Probe und Spitze auf die Anregung von Oberflächen- und Gap-Plasmonen, mit denen die Feldverstärkung des elektromagnetischen Nahfeldes einhergeht, experimentell teilweise nachgewiesen werden: Durch feldverstärkte Kathodolumineszenz-Untersuchungen an Au-Spitze-Au-Probe-Systemen konnte die Rotverschiebung der Plasmonenresonanz mit sinkendem Abstand zwischen Probe und Spitze beobachtet werden. Zudem konnte die Anregung von Gap-Plasmonen durch den Elektronenstrahl gezeigt werden. Dabei wurde eine starke Abhängigkeit der Intensität der emittierten Strahlung von der mikroskopischen Geometrie im Tunnelkontaktbereich festgestellt. Eine über mehrere Größenordnungen höhere Intensität, welche theoretisch vorhergesagte Feldverstärkungen erwarten ließen, konnte nur in Einzelfällen beobachtet werden. In diesen Einzelfällen war die emittierte Strahlung dann von Gap-Plasmon-Moden ausgehend. Außerdem konnte an einigen Systemen ein bei Abständen im sub-nm-Bereich einsetzender quenchender Effekt auf die Oberflächenplasmonen beobachtet werden.

Durch asymmetrische feldverstärkte Kathodolumineszenz-Messungen, bei denen die Spitze aus einem anderen Metall als die Probe bestand, konnte die ausstreuende Wirkung einer Au-Spitze auf die Oberflächenplasmonen einer Ag-Oberfläche gezeigt werden. Dahingegen konnte bei Verwendung einer optisch inaktiven Spitze als lokales Streuelement kein strahlendes Abklingen der Oberflächenplasmonen der Metalloberflächen beobachtet werden. Bei

Anregung der Lumineszenz durch Elektronenbeschuss an der Spitze wurde zudem der starke Einfluss der Spitzengeometrie auf die spektrale Lage und die Intensität der emittierten Strahlung deutlich. Ebenso konnte ein weitreichender Einfluss des Spitze-Probe-Kontakts festgestellt werden.

Reine Messungen der Rastertunnelmikroskopie-induzierten Lumineszenz waren lediglich ohne vorausgehende längerfristige Bestrahlung durch den Elektronenstrahl am Tunnelkontakt des untersuchten Systems möglich. Dies konnte auf eine stark dämpfende Wirkung von C-Ablagerungen auf die langwelligen Gap-Plasmon-Moden zurückgeführt werden. Während ein vernachlässigbarer Einfluss der C-Ablagerungen auf die spektrale Lage der Oberflächenplasmonen-Resonanzen gezeigt werden konnte, wurde eine deutlich geringere Lumineszenz-Intensität, insbesondere im Langwelligen, auf die C-Verunreinigungen zurückgeführt. Aus diesem Grund konnten kombinierte Messungen der feldverstärkten Kathodolumineszenz und der Rastertunnelmikroskopie-induzierten Lumineszenz, in denen gleichzeitig durch den Elektronenstrahl und durch inelastisch tunnelnde Elektronen die kurzwelligen Oberflächenplasmonen- und die langwelligen Gap-Plasmonen-Resonanzen angeregt wurden, an einer Position der Oberfläche nur einmalig durchgeführt werden.

Insgesamt konnten in dieser Arbeit durch die Elektronen-induzierte Anregung und die Detektion von Lumineszenz in Au- und Ag-Nano-Antennen wichtige Erkenntnisse über die Anregung der Oberflächenplasmonen erhalten werden. Diese Erkenntnisse können hilfreich für Anwendungsmethoden wie z.B. die Oberflächen- oder Spitzen-verstärkte Ramanspektroskopie und die Oberflächen-verstärkte Infrarotabsorption sein, deren Feldverstärkungseffekt auf der Anregung von Oberflächenplasmonen beruht. Durch die gewonnenen Erkenntnisse können Geometrien, Strukturen und Gesamtaufbauten dieser Anwendungsmethoden verbessert werden. Die kombinierten Messungen aus feldverstärkter Kathodolumineszenz und Rasterelektronenmikroskopie-induzierter Lumineszenz haben das Potential, die verschiedenen Vorgänge, die zur strahlenden Relaxation in einem sub-nm-Gap von plasmonischen Systemen führen, systematisch zu charakterisieren: Durch die Untersuchung der emittierten Strahlung kann dabei ein noch tiefgreifendes Verständnis von der Anregung und der gegenseitigen Beeinflussung der Oberflächen- und Gap-Plasmonen erhalten werden, welches zur Optimierung des Feldverstärkungseffekts von optischen Nano-Antennen ausgenutzt werden kann.

A Literatur

- [1] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer, Berlin, **1988**.
- [2] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **1957**, *106*, 874–881.
- [3] H. Raether, *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*, Springer-Verlag, Berlin; New York, **1980**.
- [4] C. J. Powell, J. B. Swan, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 869–875.
- [5] E. Kretschmann, Raether, *Z. Naturforsch.* **1968**, *23*, 2135–2136.
- [6] A. Otto, *Z. Phys.* **1968**, *216*, 398–410.
- [7] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin, *Phys. Rep.* **2005**, *408*, 131–314.
- [8] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature* **2003**, *424*, 824–830.
- [9] L. Novotny, N. van Hulst, *Nature Photon.* **2011**, *5*, 83–90.
- [10] B. Metzger, L. Gui, J. Fuchs, D. Floess, M. Hentschel, H. Giessen, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3917–3922.
- [11] S. Nie, S. R. Emory, *Science* **1997**, *275*, 1102–1106.
- [12] A. Hartstein, J. R. Kirtley, J. C. Tsang, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 201–204.
- [13] M. Osawa in *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, (Hrsg.: S. Kawata), Topics in Applied Physics, Springer, **2001**, S. 163–187.
- [14] R. F. W. Pease, *Contemp. Phys.* **1981**, *22*, 265–290.
- [15] W. Brown, T. Venkatesan, A. Wagner, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1981**, *191*, 157–168.
- [16] T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648–8649.
- [17] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870–1901.

- [18] G. Léron del, S. Kostcheev, J. Plain in *Plasmonics*, (Hrsg.: S. Enoch, N. Bonod), Springer Series in Optical Sciences, Springer Berlin Heidelberg, **2012**, S. 269–316.
- [19] K.-F. Giebel, C. Bechinger, S. Herminghaus, M. Riedel, P. Leiderer, U. Weiland, M. Bastmeyer, *Biophys. J.* **1999**, *76*, 509–516.
- [20] V. Chabot, C. M. Cuerrier, E. Escher, V. Aimez, M. Grandbois, P. G. Charette, *Biosens. Bioelectron.* **2009**, *24*, 1667–1673.
- [21] A. E. Timm, *In-situ Oberflächenplasmonenresonanzmessungen elektrochemischer Prozesse*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2014**.
- [22] J. Li, S. K. Cushing, F. Men, T. R. Senty, A. D. Bristow, N. Wu, *Nature Photon.* **2015**, *9*, 601–607.
- [23] S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Krämer, G. D. Stucky, M. Moskovits, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 247–251.
- [24] F. Wang, C. Li, H. Chen, R. Jiang, L.-D. Sun, Q. Li, J. Wang, J. C. Yu, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5588–5601.
- [25] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2003**, *5*, 16.
- [26] F. J. García de Abajo, *Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82*, 209–275.
- [27] W. Cai, R. Sainidou, J. Xu, A. Polman, F. J. G. de Abajo, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1176–1181.
- [28] M. Bosman, V. J. Keast, M. Watanabe, A. I. Maarroof, M. B. Cortie, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 165505.
- [29] N. Yamamoto, K. Araya, F. J. García de Abajo, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 205419.
- [30] E. J. R. Vesseur, R. de Waele, M. Kuttge, A. Polman, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2843–2846.
- [31] R. F. Sippel, *Rev. Sci. Instrum.* **1965**, *36*, 1556–1558.
- [32] J. Schieber, D. Kinsley, L. Riciputi, *Nature* **2000**, *406*, 981–985.
- [33] B. G. Yacobi, D. B. Holt, *J. Appl. Phys.* **1986**, *59*, R1–R24.
- [34] D. B. Holt, B. C. Yacobi, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Plenum New York, **1990**.
- [35] A. C. Atre, B. J. M. Brenny, T. Coenen, A. García-Etxarri, A. Polman, J. A. Dionne, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 429–436.
- [36] R. M. Stöckle, Y. D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 131–136.

-
- [37] B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 096101.
- [38] N. Yamamoto, S. Ohtani, F. J. García de Abajo, *Nano Lett.* **2010**, *11*, 91–95.
- [39] N. Behr, M. B. Raschke, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3766–3773.
- [40] F. Demming, J. Jersch, K. Dickmann, P. I. Geshev, English, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **1998**, *66*, 593–598.
- [41] M. Micic, N. Klymyshyn, Y. D. Suh, H. P. Lu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1574–1584.
- [42] P. Johansson, R. Monreal, P. Apell, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9210–9213.
- [43] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie*, 2nd, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **1977**.
- [44] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. Romig, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer US, Boston, MA, **1992**.
- [45] A. Kirkland, S.-Y. Chang, J. Hutchison in *Science of Microscopy*, (Hrsg.: P. Hawkes, J. Spence), Springer New York, **2007**, S. 3–64.
- [46] K. Kanaya, S. Okayama, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1972**, *5*, 43.
- [47] J.-J. Greffet in *Plasmonics*, (Hrsg.: S. Enoch, N. Bonod), Springer Series in Optical Sciences, Springer Berlin Heidelberg, **2012**, S. 105–148.
- [48] J. M. Pitarke, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, *Rep. Prog. Phys.* **2007**, *70*, 1.
- [49] X. Ma, *Electrochemical Machining of Gold Nanostructures and Optical Characterization with Cathodoluminescence*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2012**.
- [50] P. Bharadwaj, R. Beams, L. Novotny, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 136–140.
- [51] J. Aizpurua, R. Hillenbrand in *Plasmonics*, (Hrsg.: S. Enoch, N. Bonod), Springer Berlin Heidelberg, **2012**, S. 151–176.
- [52] M. Pelton, J. Aizpurua, G. Bryant, *Laser Photon. Rev.* **2008**, *2*, 136–159.
- [53] M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 1541–1545.
- [54] V. Juvé, M. F. Cardinal, A. Lombardi, A. Crut, P. Maioli, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, N. Del Fatti, F. Vallée, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2234–2240.

- [55] Y. Li, K. Zhao, H. Sobhani, K. Bao, P. Nordlander, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 1352–1357.
- [56] O. Sqalli, I. Utke, P. Hoffmann, F. Marquis-Weible, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 1078–1083.
- [57] R. Gómez-Medina, N. Yamamoto, M. Nakano, F. J. G. d. Abajo, *New J. Phys.* **2008**, 10, 105009.
- [58] M. Kauranen, A. V. Tayats, *Nature Photon.* **2012**, 6, 737–748.
- [59] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1667–1670.
- [60] L. Novotny, S. J. Stranick, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, 57, 303–331.
- [61] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, P. Nordlander, *Science* **2003**, 302, 419–422.
- [62] T. Atay, J.-H. Song, A. V. Nurmikko, *Nano Lett.* **2004**, 4, 1627–1631.
- [63] J. B. Lassiter, J. Aizpurua, L. I. Hernandez, D. W. Brandl, I. Romero, S. Lal, J. H. Hafner, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1212–1218.
- [64] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, M. I. Stockman, *Nano Lett.* **2004**, 4, 899–903.
- [65] A. Downes, P. Guaino, P. Dumas, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 380–382.
- [66] Y. Uehara, Y. Kimura, S. Ushioda, K. Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, 31, 2465.
- [67] W. Cai, L. Wang, X. Zhang, J. Xu, F. J. G. de Abajo, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 125454.
- [68] T. Chen, M. Pourmand, A. Feizpour, B. Cushman, B. M. Reinhard, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 2147–2152.
- [69] T. Siegfried, L. Wang, Y. Ekinici, O. J. F. Martin, H. Sigg, *ACS Nano* **2014**, 8, 3700–3706.
- [70] S. Divitt, P. Bharadwaj, L. Novotny, *Opt. Express* **2013**, 21, 27452–27459.
- [71] B. Pettinger, P. Schambach, C. J. Villagómez, N. Scott, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 379–399.
- [72] F. J. García de Abajo, M. Kociak, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 106804.
- [73] V. L. Ginzburg, *Phys. Usp.* **1996**, 39, 973.
- [74] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3. ed., Wiley, New York, **1999**.
- [75] A. Potylitsyn, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* **1998**, 145, 169–179.

-
- [76] V. L. Ginzburg, I. M. Frank, *J. Phys.(USSR)* **1945**, 9, 353–362.
- [77] P. Goldsmith, J. V. Jelley, *Philos. Mag.* **1959**, 4, 836–844.
- [78] M. L. Ter-Mikaelian, *High-energy electromagnetic processes in condensed media*, Wiley, New York, **1972**.
- [79] D. C. Garratt-Reed, A. J. Bell, *Energy-dispersive X-ray analysis in the electron microscope*, Taylor & Francis, Oxford, **2003**.
- [80] R. H. Hughes, T. A. Heumier, P. M. Griffin, *Appl. Opt.* **1981**, 20, 1350–1354.
- [81] J. C. Ashley, L. S. Cram, E. T. Arakawa, *Phys. Rev.* **1967**, 160, 313–315.
- [82] L. S. Cram, E. T. Arakawa, *Phys. Rev.* **1967**, 153, 455–459.
- [83] NIST, *Electron Mass Energy Equivalent in MeV*, USA.
- [84] R. P. DiNardo, A. N. Goland, *Phys. Rev. B* **1971**, 4, 1700–1708.
- [85] P. A. Cherenkov, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **1934**, 2, 451–454.
- [86] I. M. Frank, I. E. Tamm, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **1937**, 14, 107.
- [87] I. Tamm, *J. Phys. (Moscow)* **1939**, 1, 439–454.
- [88] E. Fermi, *Phys. Rev.* **1940**, 57, 485–493.
- [89] E. Lalor, E. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 26, 1274–1277.
- [90] D. W. Lynch, W. Hunter in *Handbook of Optical Constants of Solids*, (Hrsg.: E. D. Palik), Academic Press, Boston, **1985**, S. 275 –367.
- [91] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 57–61.
- [92] J. Lambe, S. L. McCarthy, *Phys. Rev. Lett.* **1976**, 37, 923–925.
- [93] J. H. Coombs, J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. K. Sass, R. R. Schlittler, *J. Microsc.* **1988**, 152, 325–336.
- [94] J. Gimzewski, B. Reihl, J. Coombs, R. Schlittler, English, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1988**, 72, 497–501.
- [95] R. Berndt, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 573–577.
- [96] R. Berndt, J. K. Gimzewski, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 4746–4754.
- [97] S. Ushioda, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 113-114, 335–342.
- [98] M. M. J. Bischoff, M. C. M. M. van der Wielen, H. van Kempen, *Surf. Sci.* **1998**, 400, 127–133.

- [99] G. Hoffmann, J. Aizpurua, P. Apell, R. Berndt, *Surf. Sci.* **2001**, *482*, 1159–1162.
- [100] P. Johansson, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 10823–10834.
- [101] D. Fujita, K. Onishi, N. Niori, *Microsc. Res. Tech.* **2004**, *64*, 403–414.
- [102] R. Berndt, J. K. Gimzewski, P. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 3493–3496.
- [103] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.
- [104] N. Nilius, N. Ernst, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 115421.
- [105] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 226802.
- [106] E. Kretschmann, T. A. Callcott, E. T. Arakawa, *Surf. Sci.* **1980**, *91*, 237–244.
- [107] K. Takeuchi, Y. Uehara, S. Ushioda, S. Morita, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 557.
- [108] T. Wang, E. Boer-Duchemin, Y. Zhang, G. Comtet, G. Dujardin, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 175201.
- [109] R. Berndt, R. Gaisch, W. D. Schneider, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlittler, M. Tschudy, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 102–105.
- [110] V. Sivel, R. Coratger, F. Ajustron, J. Beauvillain, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 8634–8637.
- [111] M. J. Gallagher, S. Howells, L. Yi, T. Chen, D. Sarid, *Surf. Sci.* **1992**, *278*, 270–280.
- [112] B. N. J. Persson, A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 3224–3227.
- [113] W. Bente, *Plasmonen in einzelnen oxidgetragenen Edelmetallpartikeln*, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, **2006**.
- [114] A. Borghesi, G. Guizzetti in *Handbook of Optical Constants of Solids II*, (Hrsg.: E. D. Palik), Academic Press, **1991**, S. 449–460.
- [115] R. L. Olmon, B. Slovick, T. W. Johnson, D. Shelton, S.-H. Oh, G. D. Boreman, M. B. Raschke, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 235147.
- [116] H. U. Yang, J. D’Archangel, M. L. Sundheimer, E. Tucker, G. D. Boreman, M. B. Raschke, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 235137.
- [117] R. Corti, C. Holliday, *Gold*, CRC Press, Boca Raton, **2010**.
- [118] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, **2007**.
- [119] W. Steinmann, *Phys. Rev. Lett.* **1960**, *5*, 470–472.
- [120] P. Chaturvedi, K. H. Hsu, A. Kumar, K. H. Fung, J. C. Mabon, N. X. Fang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2965–2974.

-
- [121] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163–166.
- [122] W. Zhang, B. S. Yeo, T. Schmid, R. Zenobi, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1733–1738.
- [123] A. Politano, G. Chiarello, *Gold Bull.* **2009**, *42*, 195–200.
- [124] L. V. Nomerovannaya, M. M. Kirillova, M. M. Noskov, *Sov. Phys. J. Exp. Theor. Phys.* **1971**, *33*, 405–409.
- [125] J. H. Weaver, C. G. Olson, D. W. Lynch, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 1293–1297.
- [126] T. Coenen, E. J. R. Vesseur, A. Polman, A. F. Koenderink, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3779–3784.
- [127] X. Ma, M. Grüßer, R. Schuster, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 23247–23255.
- [128] W. Slutter, J. Marcovecchio, R. Heinz, D. Kolb, *Pat.*, 516784, **1993**.
- [129] J. Solé, L. Bausa, D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*, Wiley, **2005**.
- [130] M. Grüßer, *Kathodolumineszenz von Gold- und Silbernanostrukturen*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2012**.
- [131] W. Zhang, X. Cui, O. J. F. Martin, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 1338–1342.
- [132] M. Specht, J. D. Pedarnig, W. M. Heckl, T. W. Hänsch, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 476–479.
- [133] J.-J. Greffet, R. Carminatip, *Prog. Surf. Sci.* **1997**, *56*, 133–237.
- [134] S. Patanè, P. G. Gucciardi, M. Labardi, M. Allegrini, *Nuovo Cimento Rivista* **2004**, *27*, 1–46.
- [135] Y. Inouye in *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, (Hrsg.: S. Kawata), Topics in Applied Physics, Springer, **2001**, S. 29–48.
- [136] Z. Yang, J. Aizpurua, H. Xu, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 1343–1348.
- [137] A. Hartschuh, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 8178–8191.
- [138] C. C. Neacsu, S. Berweger, M. B. Raschke, *Nanobiotechnol.* **2007**, *3*, 172–196.
- [139] C. Neacsu, G. Steudle, M. Raschke, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2005**, *80*, 295–300.
- [140] J. A. Porto, P. Johansson, S. P. Apell, T. López-Ríos, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 085409.
- [141] *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102., stark umgearb. u. verb. Aufl., (Hrsg.: A. F. Holleman, E. Wiberg, N. B. Wiberg), de Gruyter, Berlin [u.a.], **2007**.

- [142] R. P. Rösch, *Tunnelspektroskopie mit schnellen Tunnelspannungsrampen - Untersuchungen von Kontaktinstabilitäten und Adsorbaten auf Gold in Gegenwart von Wasser*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2013**.
- [143] A. J. Melmed, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 601–608.
- [144] A. J. Nam, A. Teren, T. A. Lusby, A. J. Melmed, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1995**, 13, 1556–1559.
- [145] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, R. J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, 8, 3570–3575.
- [146] M. C. Baykul, *Mater. Sci. Eng. B* **2000**, 74, 229–233.
- [147] B. Ren, G. Picardi, B. Pettinger, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, 75, 837–841.
- [148] D. Gingery, P. Bühlmann, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 113703.
- [149] L. Eligal, F. Culfaz, V. McCaughan, N. I. Cade, D. Richards, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, 80, 033701.
- [150] G. Qian, S. Saha, K. M. Lewis, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, 81, 016110.
- [151] M. Eisele, M. Krüger, M. Schenk, A. Ziegler, P. Hommelhoff, *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, 82, 026101.
- [152] G. Xu, Z. Liu, K. Xu, Y. Zhang, H. Zhong, Y. Fan, Z. Huang, *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, 83, 103708.
- [153] J. S. Lloyd, A. Williams, R. H. Rickman, A. McCowen, P. R. Dunstan, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 143108–3.
- [154] C. Zhang, B. Gao, L. G. Chen, Q. S. Meng, H. Yang, R. Zhang, X. Tao, H. Y. Gao, Y. Liao, Z. C. Dong, *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, 82, 083101–4.
- [155] M. Lopes, T. Toury, M. L. de La Chapelle, F. Bonaccorso, P. Giuseppe Gucciardi, *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, 84, 073702.
- [156] S. S. Kharintsev, G. G. Hoffmann, A. I. Fishman, M. K. Salakhov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, 46, 145501.
- [157] B.-F. Ju, Y.-L. Chen, Y. Ge, *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, 82, 013707.
- [158] J. Chen, W. Yang, K. Dick, K. Deppert, H. Q. Xu, L. Samuelson, H. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 093110.
- [159] M. Kulakov, I. Luzinov, K. G. Kornev, *Langmuir* **2009**, 25, 4462–4468.
- [160] B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *Single Mol.* **2002**, 3, 285–294.

-
- [161] M. G. Boyle, L. Feng, P. Dawson, *Ultramicroscopy* **2008**, *108*, 558–566.
- [162] J. J. Lingane, *J. Electroanal. Chem.* **1962**, *4*, 332–342.
- [163] S. S. Kharintsev, I. N. Alexey, G. H. Günter, L. Joachim, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 025202.
- [164] C. Kühn, *Goldspitzen als optische Antennen – elektrochemische Herstellung und Kathodolumineszenz-Untersuchungen*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2013**.
- [165] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
- [166] R. Giannini, C. V. Hafner, J. F. Löffler, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6138–6147.
- [167] Z. H. Kim, S. R. Leone, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19804–19809.
- [168] I. U. Vakarelski, K. Higashitani, *Langmuir* **2006**, *22*, 2931–2934.
- [169] T. Kalkbrenner, M. Ramstein, J. Mlynek, V. Sandoghdar, *J. Microsc.* **2001**, *202*, 72–76.
- [170] Y. Kawata, S. Urahama, M. Murakami, F. Iwata, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1598–1600.
- [171] H.-W. Cheng, Y.-C. Chang, C.-T. Yuan, S.-N. Tang, C.-S. Chang, J. Tang, F.-R. Chen, R.-L. Pan, F.-G. Tseng, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13239–13246.
- [172] Y. You, N. A. Purnawirman, H. Hu, J. Kasim, H. Yang, C. Du, T. Yu, Z. Shen, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 1156–1162.
- [173] T. Okamoto, I. Yamaguchi, *J. Microsc.* **2001**, *202*, 100–103.
- [174] X. Ma, M. Güßer, R. Schuster, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 241103.
- [175] R. Schuster, V. Kirchner, P. Allongue, G. Ertl, *Science* **2000**, *289*, 98–101.
- [176] R. Schuster, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 34–39.
- [177] X. Ma, A. Bán, R. Schuster, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 616–621.
- [178] M. Vallon, *Kathodolumineszenz bei Goldspitzen*, Vertiefungsarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2015**.
- [179] A. Henglein, D. Meisel, *Langmuir* **1998**, *14*, 7392–7396.
- [180] A. Henglein, *Langmuir* **1999**, *15*, 6738–6744.
- [181] V. Halka, M. J. Schmid, V. Avrutskiy, X. Ma, R. Schuster, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 4692–4695.

- [182] L. B. Loeb, *Electrical coronas : their basic physical mechanisms*, Univ. of Calif. Pr., Berkeley [u.a.], **1965**.
- [183] H. Zollinger, *Color chemistry*, VHCA, Zürich, **2003**.
- [184] J. R. Lakowicz, J. Malicka, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, C. D. Geddes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, R240.
- [185] M Cyrankiewicz, T Wybranowski, S Kruszewski, *JPCS* **2007**, *79*, 012013.
- [186] A. M. Michaels, M. Nirmal, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9932–9939.
- [187] J. Zhao, L. Jensen, J. Sung, S. Zou, G. C. Schatz, R. P. V. Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7647–7656.
- [188] M. Suzuki, Y. Niidome, N. Terasaki, K. Inoue, Y. Kuwahara, S. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, L554.
- [189] G. Zhu, V. I. Gavrilenko, M. A. Noginov, *J. Chem. Phys* **2007**, *127*, 104503.
- [190] V. Levchenko, M. Grouchko, S. Magdassi, T. Saraidarov, R. Reisfeld, *Opt. Mater.* **2011**, *34*, 360–364.
- [191] E.-O. Ganbold, J.-H. Park, U. Dembereldorj, K.-S. Ock, S.-W. Joo, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 1614–1619.
- [192] J. T. van Wijngaarden, E. Verhagen, A. Polman, C. E. Ross, H. J. Lezec, H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 221111.
- [193] I. Romero, J. Aizpurua, G. W. Bryant, F. J. García De Abajo, *Opt. Express* **2006**, *14*, 9988–9999.
- [194] C. Ropers, C. C. Neacsu, T. Elsaesser, M. Albrecht, M. B. Raschke, C. Lienau, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2784–2788.
- [195] A. Bouhelier, M. R. Beversluis, L. Novotny, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5041–5043.
- [196] A. Brioude, X. C. Jiang, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13138–13142.
- [197] J. Cao, T. Sun, K. T. Grattan, *Sens. Actuators B* **2014**, *195*, 332–351.
- [198] J. Mirza, *Study of the Surface Chemistry and Dissolution Rate of Gold in Thiosulfate Solutions with Organic Additives*, Dissertation, University of Guelph, Guelph, **2014**.
- [199] Y.-J. Lee, N. B. Schade, L. Sun, J. A. Fan, D. R. Bae, M. M. Mariscal, G. Lee, F. Capasso, S. Sacanna, V. N. Manoharan, G.-R. Yi, *ACS Nano* **2013**, *7*, 11064–11070.
- [200] T. Okamoto in *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, (Hrsg.: S. Kawate), 81, Springer, **2001**, S. 97–123.

-
- [201] J. A. Scholl, A. L. Koh, J. A. Dionne, *Nature* **2012**, *483*, 421–427.
- [202] T. Lunsdens, P. Heister, M. Thamer, C. A. Walenta, A. Kartouzian, U. Heiz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17541–17544.
- [203] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4215–4221.
- [204] K. Kolwas, A. Derkachova, *Opto-Electron. Rev.* **2010**, *18*, 429–437.
- [205] X. Wang, K. Braun, D. Zhang, H. Peisert, H. Adler, T. Chassé, A. J. Meixner, *ACS Nano* **2015**, *9*, 8176–8183.
- [206] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F. R. Aussenegg, *Opt. Commun.* **2003**, *220*, 137–141.
- [207] G. Picardi, *Raman spectroscopy and light emission at metal surfaces enhanced by the optical near field of a scanning tunneling tip*, Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin, **2003**.
- [208] P. K. Aravind, H. Metiu, *Surf. Sci.* **1983**, *124*, 506–528.
- [209] S. Hayashi in *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, (Hrsg.: S. Kawata), Topics in Applied Physics, Springer, **2001**, S. 71–95.
- [210] P. Chu, D. L. Mills, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 045430.
- [211] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 113002.
- [212] V. Kravtsov, S. Berweger, J. M. Atkin, M. B. Raschke, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5270–5275.
- [213] N. F. van Hulst, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 775–777.
- [214] K. Meguro, K. Sakamoto, R. Arafune, M. Satoh, S. Ushioda, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 165405.
- [215] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9307–9318.
- [216] D. Jovanovic, *Rastertunnelmikroskopie-induzierte Lumineszenz von Ag- und Au-Proben*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2015**.
- [217] Y. Uehara, T. Fujita, S. Ushioda, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2445–2448.

B Abkürzungsverzeichnis

BP	Volumenplasmon (engl. bulk plasmon)
BR	Bremsstrahlung
CL	Kathodolumineszenz (engl. cathodoluminescence)
CR	Cherenkov-Strahlung (engl. cherenkov radiation)
E-Feld	elektrisches Feld
EM-Feld	elektromagnetisches Feld
FECL	feldverstärkte Kathodolumineszenz (engl. field-enhanced cathodoluminescence)
FIB	fokussierter Ionenstrahl (engl. focused ion beam)
GNR	Goldnanorod
GP	Gap-Plasmon
LSP	lokalisiertes Oberflächenplasmon (engl. localized surface plasmon)
NI-Karte	National Instruments PCI6251 DAQcard
NP	Nanopartikel
PM	Photon Map
PSP	propagierendes Oberflächenplasmon (engl. propagating surface plasmon)
RhB	Rhodamin B
SE	Sekundärelektronen
SEM	Rasterelektronenmikroskop (engl. scanning electron microscope)
SERS	Oberflächen-verstärkte Ramanspektroskopie (engl. surface-enhanced raman spectroscopy)
SNOM	optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie (engl. scanning near-field optical microscopy)
STM	Rastertunnelmikroskop (engl. scanning tunneling microscope)
STML	Rastertunnelmikroskopie-induzierte Lumineszenz (engl. scanning tunneling microscopy induced luminescence)
TERS	Spitzen-verstärkte Ramanspektroskopie (engl. tip-enhanced raman spectroscopy)
TR	Übergangsstrahlung (engl. transition radiation)

C Verwendete Materialien

Stoff	Reinheit; Durchmesser	Hersteller
Au-Draht	99,999 %; 0,25 mm	Wieland
Ag-Draht	99,9985 %; 0,25 mm	Alfa Aesar
W-Draht	>90 %; 0,2 mm	Osram
Ag-Folie	> 99 %	Wieland
HCl	37 %, p.A.	Roth
NaOH	99 %	Roth
HClO ₄	p.A.	Merck
NH ₃	p.A.	Merck
Aceton	p.A.	Merck
Ethanol	p.A.	Merck
LiCl	p.A.	Merck
Dimethylsulfoxid	Wassergehalt < 0,05 %	Merck
AuCl ₃	Au ≥ 64,4 %	Alfa Aesar
HAuCl ₄	1000 mg/l Au in 2 M HCl	Merck
Rhodamin B	–	RAL

Tabelle C.1: Liste der verwendeten Materialien und Chemikalien

D Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rolf Schuster, dessen Tür für mich jederzeit offen stand, sei es für anregende Diskussionen oder bei experimentellen Problemen. Seine Unterstützung und Motivation haben mich immer wieder bestärkt und somit maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

PD Dr. Andreas-Neil Unterreiner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe für Physikalische Chemie Kondensierter Materie Axel, Daniela, David, Detlef, Janet, Jeannette, Jens, Judith, Kai, Karin, Katrin, Marcel, Matthias, Raphael, Stefan, Vadym und Xinzhou danke ich für die vielen Diskussionen, Gespräche, gemeinsamen Unternehmungen und besonders die Hilfsbereitschaft in jeglicher Situation. Dank euch werden mir diese Jahre immer sehr gut in Erinnerung bleiben.

Ein großer Dank gilt auch den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von Dieter Waltz. Dank ihrer Arbeit mit höchster Präzision war die Verwirklichung des Aufbaus und die Umsetzung der Experimente überhaupt erst möglich. Sebastian Kleinhans, Clemens Heck und Klaus Stree danke ich für die Unterstützung bei IT und Elektronik.

Meinen Bachelor- und Vertiefungsstudenten Dejana, Christian, Fabian und Magdalena danke ich für die gemeinsame fokussierte Arbeit an einzelnen Themenschwerpunkten und für die Gesellschaft im Kellerlabor.

Prof. Jacek Lipkowski und Jeffrey Mirza danke ich für die Zurverfügungstellung der Goldnanorod-Proben und Moses Ender für die FIB-Strukturierung der Goldspitzen.

Meinen Freunden und dabei insbesondere Fabian, Janina, Mario, Markus, Patrick und Ursula möchte ich für die vielen gemeinsamen Erlebnisse und die gemeinsame Zeit danken, ohne die ich nicht derjenige wäre, der ich heute bin.

D Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Familie bedanken, die mir ein großer Rückhalt war und ist. Insbesondere meinen Eltern Franziska und Jürgen danke ich dafür, dass sie mich immer uneingeschränkt unterstützt haben, immer an mich geglaubt haben und immer für mich da sind.

E Publikationen

„Angular Dependence of Cathodoluminescence of Linear and Circular Au Gratings: Imaging the Coupling Angles between Surface Plasmon Polaritons and Light“, Xinzhou Ma, Martin Grüßer, Rolf Schuster *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 23247-23255.

„Plasmonic nanospheres with a handle – Local electrochemical deposition of Au or Ag at the apex of optically inactive W- or C-tips“, Xinzhou Ma, Martin Grüßer, Rolf Schuster *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 241103.

F Lebenslauf

Persönliche Daten

Martin Grüßer

Geboren am 27. November 1987 in Villingen

Staatsangehörigkeit: deutsch

Studium

18.12.2015

Promotion

seit 2012

Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Anfertigung der Dissertation am KIT, Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl Physikalische Chemie Kondensierter Materie (Prof. Dr. R. Schuster)

11/2011 – 5/2012

Anfertigung der Diplomarbeit am KIT, Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl Physikalische Chemie Kondensierter Materie (Prof. Dr. R. Schuster) zum Thema: „*Kathodolumineszenz von Gold- und Silbernanostrukturen*“

2007 – 2012

Studium der Chemie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Schulbildung

06/2007

Abitur

1998 – 2007

Gymnasium am Romäusring, Villingen

1994 – 1998

Grund- und Hauptschule Mönchweiler

Karlsruhe, den 15.02.2016