

Max-Planck-Institut für Biochemie

Abtastende Nahfeldmikroskopie mit Infrarot- und Mikrowellen

Bernhard Knoll

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J. L. van Hemmen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. E. Sackmann
2. apl. Prof. Dr. W. Baumeister
3. Univ.-Prof. Dr. F. G. Parak

Die Dissertation wurde am 30. 03. 1999 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 13. 07. 1999 angenommen.

Berichte aus der Physik

Bernhard Knoll

**Abtastende Nahfeldmikroskopie
mit Infrarot- und Mikrowellen**

Shaker Verlag
Aachen 1999

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Knoll, Bernhard:

Abtastende Nahfeldmikroskopie mit Infrarot- und Mikrowellen/

Bernhard Knoll. - Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 1999

(Berichte aus der Physik)

Zugl.: München, Techn. Univ., Diss., 1999

ISBN 3-8265-6606-8

Copyright Shaker Verlag 1999

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-6606-8

ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Dank

Ich danke Herrn Prof. Dr. Wolfgang Baumeister für die Aufnahme in seine Abteilung am Max-Planck-Institut für Biochemie in Martinsried sowie für die Förderung dieser Arbeit.

Besonders möchte ich Herrn Dr. Fritz Keilmann für die Betreuung meiner Arbeit danken, für zahlreiche Ideen, motivierende Anregungen und kritische Diskussionen, vor allem aber auch für den herzlichen Umgang und das überaus angenehme Arbeitsklima. Ferner bin ich ihm verbunden für zahlreiche Begegnungen und Kontakte auf Konferenzen und Tagungen sowie für praktische Tips in der Präsentation der Forschungsergebnisse.

Gleichfalls danke ich Dr. Reinhard Guckenberger für seine stets prompte und wirksame Hilfe bei technischen Fragestellungen und elektronischen Problemen. Dankbar bin ich ebenso für viele weiterführende Anregungen und Diskussionen.

Besonderer Dank gebührt auch meinem Nahfeld-Kollegen Axel Kramer, der mir viele praktische Labortätigkeiten (Steuerung der Rastersondenmikroskope, Bedienung der Aufdampfanlage, Präparation von Proben u. v. m.) beigebracht und durch ausgiebige Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herr Rudolf Gatz hat den mechanischen Aufbau des IR-Nahfeldmikroskops entworfen und mit seinen Mitarbeitern aufgebaut. Dafür sei ihnen allen herzlich gedankt, ebenso für die zuverlässige Hilfsbereitschaft bei vielen kleinen Problemen.

Für Hilfe mit bisweilen widerspenstigen Computern danke ich Toni Hillebrand und Dr. Rainer Eschrich.

Allen Mitarbeitern im Tunnelverein, die mich in den letzten drei Jahren - durchgehend oder zeitweise - begleitet haben, sage ich herzlichen Dank für ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft, ebenso für das freundliche und daher motivierende Arbeitsklima.

Ich danke Dr. Arnulf Röseler (Institut für Spektroskopie und angewandte Spektroskopie, Berlin-Adlershof) für die Messung der Dielektrizitätszahlen von PS und PMMA, ebenso verbunden bin ich Dr. Heinz Sturm (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin) für die Präparation der Polymerproben.

Diskussionen mit Dr. M. Tutter (Garching) und Daniel v. d. Weide (Newark) möchte ich in meinen Dank einschließen.

Für moralische und finanzielle Unterstützung während meines Studiums und meiner Doktorarbeit danke ich meinen Eltern sehr herzlich.

Schließlich möchte ich auch meiner Freundin Barbara herzlich danken. Sie hat eine Relativierung meiner Arbeit bewirkt und dadurch neue Energien freigesetzt.

München im März 1999

Bernhard Knoll

Inhalt

	Kurzfassung	1
1	Einleitung	3
2	Optische Nahfeldmikroskopie im Überblick	7
3	Apertur-SNOM	11
3.1	Einleitende Bemerkungen	11
3.2	Apertur als lokale Sonde	13
3.3	Physik des cutoff-Wellenleiters	14
3.4	Konsequenzen für Infrarot und längere Wellen	19
4	Transmissions-SNOM mit Mikrowellen	21
4.1	Einleitung	21
4.2	Experiment	22
4.3	Ergebnisse	25
4.4	Eindimensionales Kondensatormodell	28
4.5	Einige Schlussfolgerungen	29
5	Theorie des Streulicht-SNOMs	33
5.1	Theorie der Streuung kleiner Teilchen	33
5.2	Streuung gekoppelter Dipole	35
5.3	Kopplung von Dipol und Spiegeldipol	38
5.4	Elliptische Sonden	42
5.5	Vorhersagen numerischer Theorien	45
6	Streulicht-SNOM im mittleren Infrarot	47
6.1	Allgemeiner Aufbau	47

6.2	Mechanik	47
6.3	Theorie der dynamischen Kraftmikroskopie	49
6.4	Optischer Aufbau	52
6.5	Zusammenspiel von Mechanik und Optik	54
6.6	Topographieinduzierte Artefakte	55
7	Messungen an Au/Si-Oberflächen	57
7.1	Kontrast	57
7.2	Polarisation	59
7.3	Nicht-lokale Effekte	62
7.4	Ergänzende Bemerkungen	63
8	Infrarot-Absorptionsmikroskopie an Polymeren	65
8.1	Vorhersagen des Spiegeldipolmodells	67
8.2	Abbildung mit Absorptionskontrast	70
8.3	Nanospektroskopie	73
	Resümee	77
	Literatur	79
	Anhang A	87
	Herleitung der Differentialgleichungen (3.5)	87
	Anhang B	89
	Physikalische Symbole und ihre Bedeutung	89
	Anhang C	91
	Software zur AFM-Steuerung unter LabVIEW™ 5.0	91
	Anhang D	95
	Energieäquivalente	95

Kurzfassung

Im mittleren Infrarot (MIR) können Moleküle durch Anregung charakteristischer Vibrationen chemisch identifiziert werden. Wegen der Beugung kann dies jedoch nicht mit räumlicher Auflösung unterhalb von ca. einer Wellenlänge geschehen. Da im sichtbaren Spektralbereich seit einiger Zeit mit Nahfeldmikroskopen (scanning near-field optical microscope: SNOM) eine Auflösung von 50 nm und besser erreicht wird, stellt sich die Frage, ob dies auch im mittleren Infrarot erreicht werden kann. Im Sichtbaren dienen meist sog. Apertursonden als lokale Lichtquelle oder als lokaler Detektor. Diese Sonden sind miniaturisierte im cutoff betriebene Wellenleiter. Die Transmission ist deshalb im Sichtbaren relativ gering (10^{-7} - 10^{-4} je nach Geometrie der Sonde). Für das MIR berechnete Werte sind jedoch mindestens 20 Größenordnungen geringer und schließen daher die Verwendung von Apertursonden aus [1].

Koaxialleitungen hingegen führen Wellen beliebig langer Wellenlänge. Da sie allerdings für den Einsatz im IR oder gar Sichtbaren wegen der notwendigen kleinen Dimensionierung noch nicht zur Verfügung stehen, wird ihre Brauchbarkeit mit wesentlich längeren Wellen (Mikrowellen mit $\lambda = 30$ cm) gezeigt. Der im Mikrowellen-SNOM (MW-SNOM) an strukturierten Pt/C-Filmen beobachtete Kontrast ist im Rahmen eines eindimensionalen Kondensatormodells erklärbar und hebt die Bedeutung von longitudinalen Feldern für die Kontrastbildung hervor. Die erzielte Auflösung von $200 \text{ nm} \approx \lambda / 10^6$ ist nicht durch die Eindringtiefe in das Sondenmaterial ($\delta = 1.6 \text{ }\mu\text{m}$) beschränkt [2].

Für Experimente im MIR (CO_2 -Laser, $\lambda = 9.2 - 10.8 \text{ }\mu\text{m}$) wird der Außenleiter der Koaxsonde gedanklich entfernt, die verbleibende metallische Spitze direkt bestrahlt und als Streusonde eingesetzt. Die an der Sonde gestreute oder absorbierte Leistung ist eine Funktion des komplexen Brechungsindex der Probenoberfläche. Berechnungen zeigen eine starke Kopplung von Sonde und „Spiegelsonde“ im lokalen Feld, d. h. bei kleinen Abständen von der Größenordnung eines Sondenradius. Da die Streusonde gleichzeitig als Spitze eines dynamisch betriebenen Rasterkraftmikroskops (AFM) fungiert, kann durch lock-in-Detektion gerade die Wechselwirkung im lokalen Feld nachgewiesen werden. Experimente an strukturierten Au-Filmen auf Silizium demonstrieren

Materialkontrast von bis zu 32 %, in Übereinstimmung mit den Vorhersagen des Spiegelsondenmodells. Zahlreiche Details, die im IR-SNOM sichtbar werden, aber keine Entsprechung im gleichzeitig aufgezeichneten Topographiebild haben, beweisen die Entkopplung zwischen optischem und topographischem Abbildungsmechanismus. Kontrast ist nur zu erzielen, wenn das eingestrahlte Licht wenigstens eine Komponente des elektrischen Feldes parallel zur Sondenachse hat [3]. Die Auflösung beträgt 35 nm.

Vibrationsabsorptionskontrast ermöglicht die Identifizierung von zwei Polymeren, Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS). Beide Materialien haben bei unterschiedlichen Wellenlängen im Bereich des CO₂-Lasers Absorptionslinien, die zu Kontrastumkehr an Polymermischproben führen, wenn zunächst bei der Absorptionslinie von PMMA und dann bei einer solchen von PS gemessen wird. Der mit einer Auflösung von 100 nm beobachtete Absorptionskontrast von 4 - 5 % wird in herkömmlichen Transmissionsexperimenten erst bei einer Filmdicke von 1.7 µm erreicht. Da die Wechselwirkungstiefe im IR-SNOM ungefähr mit der lateralen Auflösung übereinstimmt, erscheint der Kontrast im IR-SNOM 17-mal verstärkt. Die Kontrastverstärkung resultiert aus der Kopplung der optischen Eigenschaften von Sonde und Probe und macht eine Abbildung mit nm-Auflösung überhaupt erst möglich [4].

Damit sind in dieser Arbeit die Grundlagen für die Nahfeldmikroskopie im MIR geschaffen. Die Implementierung weiterer Laser mit vibrationspezifischen Wellenlängen ermöglicht erstmals hochauflösende „chemische“ Mikroskopie.