

Entwicklung eines optischen Nahfeld-Spektrometers im Terahertz-Bereich

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Stephan Mair
aus Augsburg

Hauptberichter: Prof. Dr. M. Dressel
Mitberichter: Prof. Dr. J. Wrachtrup
Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juni 2003

1. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

2003

Inhaltsverzeichnis

Abstract	5
1 Motivation	17
2 Stand der Forschung	21
3 Theorie	29
3.1 Das Abbe'sche Beugungslimit	29
3.2 Diffraktion an kleinen Löchern	33
3.2.1 Unendlich dünne, ideal leitende Blende	34
3.2.2 Ideal leitende Blende endlicher Dicke	40
3.2.3 Reale Blende	41
3.2.4 Zusammenfassung	43
4 Aufbau	45
4.1 Nahfeld-Sonde	47
4.2 Submillimeter-Spektrometer	49
4.2.1 Komponenten des Submillimeter-Spektrometers	49
4.2.2 Messgeometrien	53
4.3 Abstandsmessung	60
4.3.1 Funktionsprinzip	60
4.3.2 Aufbau	63
4.3.3 Datenerfassung und -auswertung	64

4.3.4	Messbeispiele	66
4.4	Tiefe Temperaturen	70
4.5	Steuerung der Apparatur	70
4.6	Referenzprobe	71
5	Messungen	73
5.1	Charakterisierungsmessungen	73
5.1.1	Auflösung	74
5.1.2	Abstandsabhängigkeit	76
5.2	Biologische Proben	78
5.2.1	Schwarzwälder Schinken	80
5.2.2	Hühnerknochen	83
5.2.3	Weisheitszahn	85
5.2.4	Zusammenfassung	87
6	Probleme bei den Tieftemperaturmessungen	89
6.1	Apparative Gründe	89
6.2	Probleme auf Grund der Proben	92
7	Zusammenfassung und Ausblick	97
A	Umrechnung Gauss–SI System	101
B	Teileliste	103
	Literaturverzeichnis	107
	Lebenslauf	112
	Danksagung	114

Abstract

Wide-range dielectric spectroscopy, i.e. the determination of the dielectric response function $\chi(\omega)$ is an important tool to investigate the electronic properties of solids. While for conventional metals and semiconductors the frequencies of the important excitations are in the optical range with energies of eV, many new materials with highly correlated electron systems show interesting low-energy excitations in the region of meV, for example:

- Heavy fermion systems:

In materials like UPd_2Al_3 or UPt_3 , electronic and magnetic excitations were found at energies of several meV, which are not completely understood yet [Dre98].

- One-dimensional organic conductors:

According to the model of Tomonaga and Luttinger substances like the Bechgaard salts $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ and $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{PF}_6; \text{ClO}_4$) should show a frequency dependence significantly different from conventional metals [Gia92, Dre96].

- Superconductors:

Spectroscopic measurements of organic (BEDT-TTF) and high temperature superconductors allow for the examination of single particle excitations and give informations about the symmetry of the order parameter [Dre00].

- Artificial nanostructures:

Also in artificial nanostructures such as arrays of quantum dots or one-dimensional chains of metal atoms interesting behavior at GHz frequencies were found [Seg99], but photoemission as method of measurement is contested [Sta02].

Many of the effects mentioned above are strongly temperature dependent and particularly interesting at low temperatures. Besides the exciting features at low temperatures, all these systems have in common that it is hardly possible to grow large single crystals or, for the nanostructures, to produce a large homogeneous area. But large samples are essential for optical experiments due to the fact that according to Abbe's diffraction limit [Abb73] it is not possible to focus an electromagnetic wave to less than 1.22 times the wavelength. The used wavelength in this energy range is in the order of millimeters - a size which is often not achievable for these new materials.

This fact motivated the development of a new near-field spectrometer, which overcomes Abbe's diffraction limit. Due to the desired tasks a "customer requirement specification" could be framed; the setup should combine the following characteristics:

- Wide frequency range from 30 GHz to 1.5 THz
- Non-resonant measuring method
- High spectral resolution
- Temperature dependent measurements down to 4.2 K
- Absolute determination of optical properties
- High spatial resolution
- Optical sample inspection

State of the art According to Abbe's diffraction limit the spatial resolution of optical instruments is limited to about half the wavelength of the used radiation. This limit applies for the far field only. Already in 1928 E.H. Synge discussed the idea to increase the resolution by using a small aperture which is scanned over the sample [Syn28]. As Synge was only thinking of visible radiation it was not possible to build such a microscope due to the fact that at that time it was neither possible to produce apertures with sizes less than 500 nm nor to move the sample on this scale. Only 1972 Ash and Nicholls were able to demonstrate the functionality of a near-field microscope with a spatial resolution of $\lambda/60$, not with visible light but at microwave frequencies [Ash72]. In this spectral range the problems of Synge got solved automatically since the larger wavelength permits larger dimensions of probe and sample. The first near-field setup working with light was developed by Pohl et al. [Poh84] after the construction of the scanning tunneling microscope including the development of motors for the nm scale. During recent years several new concepts were developed towards increasing spatial resolution such as using resonant slits [Gol96, Lan99], coaxial line probes [Vla98, Ste97] or abandoning the aperture completely [Zen95, Kno99]. Unfortunately these concepts are either not working at THz frequencies or using resonant methods which make broad band spectroscopy impossible. So a new concept has to be established using free-field wave propagation and a sub-wavelength circular aperture as probe.

Theory of diffraction on small holes In spite of straight forward assumptions and boundary conditions, the theoretical problem of the diffraction of an electromagnetic wave on a sub-wavelength hole is not completely solved, even for idealizations like perfect conducting screens and infinitesimal thin apertures. The first analytical results presented by H.A. Bethe [Bet44] are only valid for the far field (i.e. distances from the screen much larger than the wavelength) due to some oversimplified assumptions [Bou50]. Numerical solutions were given during the last two decades [Lev86, Rob87, Rob89, Rob93]. The result concerning the

electromagnetic wave behind a pinhole can be subsumed as follows:

- The spatial extension of the near field is limited to the diameter of the aperture.
- The overall intensity S_{tot} depends to the fourth power on the radius of the pinhole a times the wavevector k :

$$S_{\text{tot}} \propto (ka)^4 \quad (1)$$

- The power density P depends exponentially on the distance from the pinhole z and is approximately independent of the frequency:

$$P(0, 0, z) \propto \exp\left(-\frac{z}{ta}\right) \quad \text{with} \quad t = 1.126 \pm 0.045 \quad (2)$$

- Raising the thickness of the aperture lowers the transmission considerably.
- The skin effect causes an additional contribution to the transmission, which is not spatially resolved. To avoid this effect the pinhole has to be at least 25 times thicker than the skin depth d , given by

$$d = \sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu_0\nu}} \approx 50 \dots 380 \text{ nm}. \quad (3)$$

Setup The setup was developed for the specifications in the range mentioned above. Hence, the focus was on realizing spectroscopy in a wide frequency range and not on a fast image processing speed.

Figure 1 shows the schematic setup of the near-field spectrometer: The near-field unit (1) is incorporated into the optical cryostat (4) and can be rotated by 90 degrees towards the sub-millimeter spectrometer (2) and the confocal microscope (3) to perform the distance measurement.

The near-field unit is the core part of the new spectrometer. It contains the circular pinhole, which creates the evanescent wave. For these pinholes an optimum thickness of 10 μm was found. They were either bought with sizes down to 100 μm or home made by laser drilling with diameters down to 5 μm .

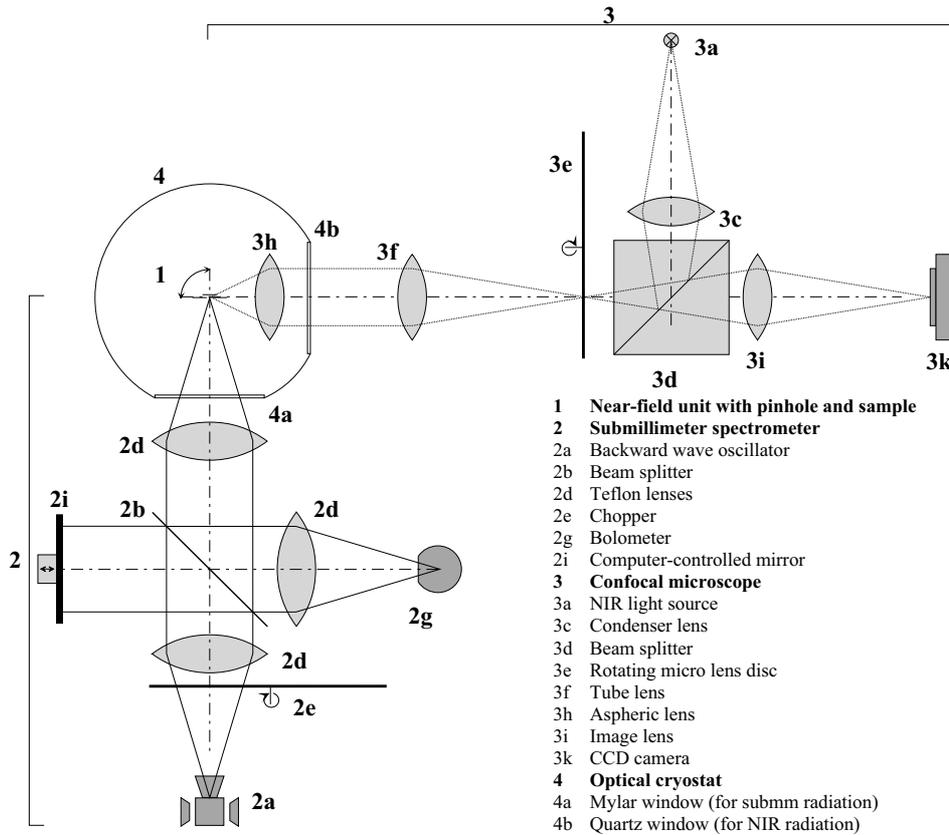


Abb. 1: Schematic setup of the near-field spectrometer.

The sample is located behind and close to the aperture, fixed on a sample holder which is equipped with an ohmic heater and a temperature sensor for temperature control. With three piezo motors, using stick-and-slip motion, the sample can be moved over a travel length of 5 mm with an accuracy of 20 nm. An additional piezo bender allows to modulate the distance between the pinhole and the sample with a frequency of some hundred Hertz and an amplitude of up to 75 μm . A fourth piezo motor moves the whole system of sample and pinhole, as is necessary for the confocal microscopy.

The near-field unit is incorporated into an optical cryostat, which enables measurements down to 4.2 K. The thermal coupling is done by helium as exchange gas. The cryostat is equipped with two different kinds of windows, made of Mylar for the sub-millimeter radiation and of quartz for the infrared radiation

for the distance control. To switch between the spectroscopic measurement and the distance control the whole near-field unit can be rotated by 90 degrees.

The sub-millimeter spectrometer is a modified “Epsilon” spectrometer developed by the General Physics Institute of the Academy of Science in Moscow. It uses backward wave oscillators as source of highly monochromatic, coherent and powerful radiation in the frequency range from 30 GHz to 1.5 THz. The radiation is detected by a silicon bolometer, cooled down to 1.3 K for better sensitivity. Further optical components such as lenses (made of teflon) and beamsplitters (free standing wire grids) are available.

There are several optical configurations possible: In the simplest case, the radiation is focused onto the near-field unit and the reflected power is measured by the detector. Because the bolometer is only working with modulated beams, a chopper has to be put into the beam path. This setup is excellent for aligning the optical components, but the low intensity of radiation coming from the sample can not be distinguished from the radiation reflected by the pinhole.

To overcome this problem, the distance between the pinhole and the sample is modulated, leading to modulation in the reflected sub-millimeter radiation. This modulation can be measured using the bolometer in combination with a lock-in amplifier. This way good measurements are possible with a signal-to-noise ratio better than 1000, depending on the pinhole diameter.

An additional problem is the strong constant power of the radiation reflected by the pinhole. While this radiation does not affect the measurement any longer directly, it still heats up the bolometer and reduces its sensitivity. To get rid of this effect the spectrometer can be extended with a computer-controlled Michelson-like reference arm delivering radiation that destructively interferes with the radiation mirrored by the pinhole and thus annihilating it. However the reference arm has to be adjusted for each frequency, which is easy to accomplish, but takes time and lowers the measuring speed. Another problem is the fact that this Michelson-compensated setup requires highly monochromatic light, which the sources can

supply, but normally this is avoided because otherwise standing waves in the setup are more pronounced and as a consequence it becomes more sensitive to mechanic vibrations.

In summary the standard reflection setup is good for aligning while the configuration with distance modulation is most convenient for frequency dependent measurements. The Michelson-compensated setup reaches the best signal to noise ratio, but it is difficult to handle for frequency-dependent measurements, whereas it is ideal for performing microscopy at one single frequency.

Another very important part of the setup is an accurate distance control. This is necessary because the sample has to be replaced by a reference sample with known optical properties to perform absolute measurements. Thereby the distance between pinhole and sample has to be the same as between pinhole and reference. To measure this distance, an image-processing confocal microscope, developed by the Institut für Technische Optik of Stuttgart University was modified to fulfill the required specifications and environmental conditions. In this microscope the pinhole typical for confocal microscopes is replaced by a rotating microlens array, and the single detector by a CCD camera. In this way no scanning of the sample is necessary and the image processing is much faster. In combination with a self made data acquisition the resolution in depth is about 200 nm. In the setup the microscope produces 3D images which show the aperture and the sample behind it. Thus the distance between aperture and sample can be measured as well as tilts. Additionally the sample area to be studied with the THz radiation can be inspected optically.

A crucial point of the measuring procedure is the reference sample. Due to setup-specific effects and the characteristic power output of the radiation sources it is essential to perform reference measurements to obtain the optical behavior of the sample. There are two possible choices for reference samples. Either a sample with known optical properties, for example a silver sample, can be used, or one part of the sample can be covered by a thin metallic layer, which is as good

as a bulk sample and furthermore offers the advantage of nearly same surface structure and no difference in height compared to the sample. Furthermore it is also possible to measure two different points on one sample and compare them to each other.

Measurements To check the functionality of the setup some test measurements were performed and compared to theoretical expectations: The measurement of the near-field signal as a function of the distance between pinhole and a silver mirror shows an exponential decay as anticipated. In accord with theory the decay width is frequency independent, but its absolute value is much smaller than theoretically predicted. This can be caused by the different arrangement (reflection setup, not infinitesimal thin pinhole).

To determine the spatial resolution of the spectrometer a line scan was performed over the junction of a silver layer and a microwave absorber. Here the near-field signal raises within 255 μm in an almost perfectly predicted way. The used pinhole had a diameter of 200 μm , the wavelength of the used radiation was 1.6 mm. Thus – apart from a small spreading due to the distance between pinhole and sample – the resolution is given by the pinhole diameter and is a factor of 7 better than the wavelength.

Furthermore spectroscopic measurements were performed at room temperature on biological samples. Aim of this study was to measure the absorption of biological matter in an as yet rather inaccessible frequency range. The used near-field method is most convenient for this task due to the direct measurement of the absorption with a high spatial resolution and a small penetration depth. The large amount of water in biological tissue causes a very high broad absorption in the frequency range from 60 GHz to 1 THz with a square root dependence on frequency [Thr95, Ron97]. The absolute values of the absorption coefficients are larger than 100 cm^{-1} from 200 GHz on. Therefore the water content should cause a strong, broad absorption line without any structure. In molecular spectroscopy

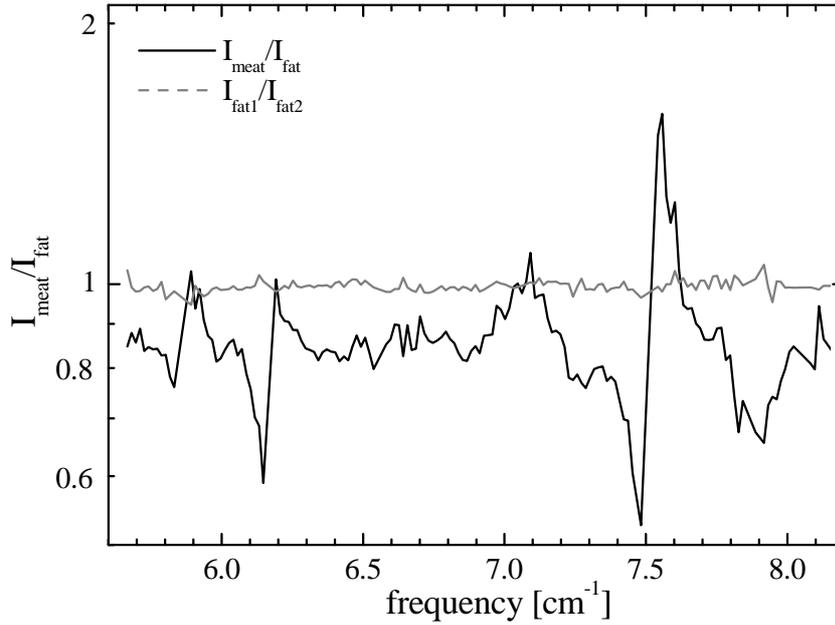


Abb. 2: Relative spectrum from the meat and fat part of black-forest ham.

narrow lines appear due to oscillations of the atoms with respect to each other. The frequencies of these lines are in the infrared spectral range due to the low masses leading to high resonance frequencies of the vibrations. In biological matter large molecules like proteins occur with complex folding structures. In these molecules big and heavy parts can vibrate producing absorption at low frequencies. These absorption lines called collective modes are theoretically predicted [You90, Zhu90, Fen91], but only rudimentally proved experimentally [Mar00].

Measurements were performed on several samples with each sample consisting of different types of tissue, the spectra of these different types were compared to each other. Figure 2 shows the relative spectrum of the meat and fat part of black-forest ham. One can see strong narrow lines. The shape of the lines could be due to an absorption line that is present at both tissues, but shifted. The baseline of the spectrum is at about 80% due to the larger water content of fat compared to meat. The reliability of the setup and the homogeneity of the tissues can be seen in the dashed line which represents the ratio of two spectra taken at different points of the fat part.

Similar measurements were performed on the knee joint of a chicken, where the bone part was compared to the cartilage part, and on a human wisdom tooth (enamel compared to dentine). In every system strong and narrow lines were found which are highly reproducible.

These results are completely new – up to now biological samples were not measured in this frequency range with a high frequency resolution. How are these lines generated? Which structures, biomolecules or matter are responsible for it? If these are collective modes, from which parts of the proteins do the lines stem? Many questions have to be answered by bio-physicists and theoreticians.

Problems with the measurements occurred at low temperatures: due to the use of a cold-plate cryostat the sub-millimeter radiation has to pass two windows in front of the near-field unit. Thereby standing waves arise which in principle are not problematical due to the relative measurements, provided they don't change between the measurements of the sample and the reference. This is not the case at the low temperature measurements, because the near-field unit has to be rotated for the distance control. This motion is not as accurate to produce reliable measurements. Detailed examination of this effect showed that movements as little as 10 μm result in a deviation of the 100% line on 50%.

Another problem of the low temperature measurements is caused by the reference film. For the desired samples – low dimensional organic conductors like the TMTSF or TMTTF salts – the thermal expansion coefficients are much larger than for any metal film that is convenient as a reference layer. The additional large anisotropy of the expansion coefficient leads to folding of the metal film when cooling down the sample. Thus the layer is not suitable for low temperature measurements. This problem can be avoided by using free standing thin metal film glued onto the crystal.

Summary and outlook The thesis dealt with the development, construction and characterization of a setup for optical spectroscopy on a frequency range

from 30 GHz to 1.5 THz with a sub-wavelength spatial resolution.

As near-field probe a circular aperture is used with a diameter much smaller than the wavelength. The power of the radiation reflected by the pinhole is modified by the absorption of the sample in the evanescent wave behind the aperture. For absolute measurements the sample has to be replaced by a reference sample with known optical properties. Due to the strong dependence of the near-field signal on the distance between pinhole and sample, the system is equipped with a confocal microscope for high-precision distance control.

Characterization measurements verified the theoretical predictions regarding the field behind a sub-wavelength aperture. A spatial resolution of $\lambda/7$ could be demonstrated. Spectroscopic examinations of biological systems showed not only the strong, broad water absorption but also sharp lines, which are supposed to be originated by collective modes of macromolecules.

There are two different possibilities to continue the work on this topic: due to the interesting and strong absorption lines found in biological samples, it should be possible to produce differential images of biological tissues. As the setup was designed for spectroscopy and not for microscopy, the image processing speed is very low – approximate 13 hours for one image. So an other positioning system has to be used, which is easy to find because it has to work only at or around room temperature.

The limited room in the cryostat is the major problem for low temperature application. To avoid the rotation of the near-field setup in the cryostat which causes the change of the standing waves, the objective lens and an additional mirror for the distance measurement has to be flapped into the sub-millimeter beam. The present cryostat is too small for this, a new cryostat has to be built.

Nevertheless the work has shown the principal functionality of spectroscopy in the sub-millimeter spectral range with a spatial resolution much better than the wavelength.

Kapitel 1

Motivation

Durch kein Mikroskop können Theile getrennt (oder die Merkmale einer real vorhandenen Structur wahrgenommen) werden, wenn dieselben einander so nahe stehen, dass auch der erste durch Beugung erzeugte Lichtbüschel nicht mehr gleichzeitig mit dem ungebeugten Lichtkegel in das Objectiv eintreten kann.

... so folgt, dass, wie auch das Mikroskop in Bezug auf die förderliche Vergrößerung noch weiter vervollkommenet werden möchte, die Unterscheidungsgrenze für centrale Beleuchtung doch niemals über den Betrag der ganzen, und für äusserste schiefe Beleuchtung niemals über den der halben Wellenlänge des blauen Lichtes um ein Nennenswertes hinausgehen wird.

E. Abbe, 1873 [Abb73].

Die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Entwicklung eines optischen Nahfeld-Spektrometers im Terahertz-Bereich“ beschäftigt sich mit der Planung, dem Aufbau und der Charakterisierung einer Apparatur, die es ermöglicht, die optischen Eigenschaften von Materialien in einem Frequenzbereich von 30 GHz bis 1.5 THz (entsprechend einer Wellenlänge von 10 mm bis 200 μm oder 1 bis 50 cm^{-1} oder ei-

ner Photonenenergie von 0.1 bis 6 meV) mit einer sub-wellenlängen Ortsauflösung zu messen.

Warum möchte man Spektroskopie in diesem Frequenzbereich machen? Die breitbandige dielektrische Spektroskopie, d.h. die Messung der dielektrischen Antwortfunktion $\chi(\omega)$ erlaubt unter anderem die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern. Während für konventionelle Metalle und Halbleiter die interessanten Anregungen im sichtbaren Spektralbereich, also bei Energien um 1 eV liegen, zeigen vor allem niederdimensionale Materialien oder hochkorrelierte Elektronensysteme oftmals niederenergetische Anregungen im Bereich von einigen meV, also in dem Bereich, in dem die neu entwickelte Apparatur arbeitet. Zu diesen Materialien gehören Systeme, bei denen in letzter Zeit verstärkt Fragen nach den Ursachen interessanter physikalischer Eigenschaften aufgekomen sind:

- *Schwere-Fermionen-Systeme*

Bei diesen Materialien, zu denen etwa CePd_2Al_3 oder UPt_3 gehören, wurden Anregungen bei einigen meV gefunden, die noch nicht völlig verstanden sind [Dre98].

- *Supraleiter*

Spektroskopische Messungen an organischen Supraleitern wie etwa BEDT-TTF und an Hochtemperatur-Supraleitern erlauben die Untersuchung von Einteilchen-Anregungen und geben Aufschluss über die Symmetrie des Ordnungsparameters [Dre00].

- *Eindimensionale organische Leiter*

Bei diesen Substanzen wie etwa $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ und $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ mit $\text{X}=\text{PF}_6$ oder ClO_4 wird nach dem Modell von Tomonaga und Luttinger ein deutlich unterschiedliches Frequenzverhalten im Vergleich zu gewöhnlichen Metallen erwartet [Gia92, Dre96].

- *Künstliche Nanostrukturen*

Auch bei künstlichen Nanostrukturen, wie etwa Feldern von Quantenpunkten sowie einatomaren Drähten wurden bereits interessante Eigenschaften im niederenergetischen Bereich gezeigt [Seg99], wobei jedoch die benutzte Messmethode der Photoemission für diese Strukturen umstritten ist [Sta02].

Viele der beschriebenen Eigenschaften sind stark temperaturabhängig und besonderes bei tiefen Temperaturen interessant.

Warum möchte man Spektroskopie im Nahfeld machen? All diese Systeme haben neben ihren interessanten Eigenschaften bei niedrigen Anregungsenergien leider auch gemeinsam, dass es sehr schwer ist, aus ihnen große Einkristalle zu züchten bzw. im Falle der künstlichen Nanostrukturen homogene Strukturen über eine größere Fläche herzustellen. Große Proben sind jedoch deswegen nötig, da es gemäß des Abbe'schen Beugungslimits [Abb73] nicht möglich ist, eine elektromagnetische Welle besser zu fokussieren als zum 1.22fachen der benutzten Wellenlänge. Diese liegt jedoch im Terahertz-Frequenzbereich in der Größenordnung von Millimetern – eine Größe, die die Probenhersteller bei neuartigen Materialien nur selten erreichen können. Diese Tatsache motivierte zur Entwicklung des hier beschriebenen Spektrometers, das das Abbe'sche Beugungslimit eben gerade umgeht.

Auf Grund der geschilderten Aufgabenstellung kann eine Art Pflichtenheft für die zu entwickelnde Apparatur zusammengestellt werden. So soll sie folgende Eigenschaften aufweisen:

- breiter Frequenzbereich von 30 GHz bis 1.5 THz
- keine resonante, schmalbandige Messmethode
- hohe spektrale Auflösung
- Möglichkeit der Messung bei tiefen Temperaturen bis 4.2 K
- absolute Messung der optischen Eigenschaften

- hohe räumliche Auflösung
- optische Probeninspektion.

Nachdem in diesem Kapitel zunächst die Arbeit motiviert und die entsprechenden Anforderungen an die Apparatur festgelegt wurden, beschreibt Kapitel 2 die Verfahren, die bisher bei Nahfeld-Mikroskopen angewandt wurden. Kapitel 3 geht dann auf die theoretischen Grundlagen der Beugung an einer sub-Wellenlängen großen Sonde ein. Im vierten Kapitel wird die eigentliche Apparatur beschrieben. Während das fünfte Kapitel die bisher erzielten Messergebnisse aufzeigt, wird im darauf folgenden Kapitel beschrieben, welche Probleme es aktuell mit der Messapparatur gibt. Den Abschluss bildet eine kurze Zusammenfassung und ein Ausblick, in welcher Richtung aufbauend auf die hier vorgelegte Arbeit an diesem Thema weitergearbeitet werden kann.

Die durchgeführte Doktorarbeit war sehr stark experimentell apparativ ausgelegt. Daher wurde auch bei der Niederschrift auf diese Abschnitte besonderer Wert gelegt, und insbesondere Kapitel 4, das den Aufbau der Apparatur behandelt, bewusst ausführlich und technisch gehalten.

Kapitel 2

Stand der Forschung

In diesem Kapitel sollen zunächst ausgewählte Konzepte vorgestellt werden, bei denen Nahfeld-optische Verfahren zum Einsatz kommen, und welche Vor- und Nachteile sie besitzen. Außerdem wird bei jeder Apparatur darauf eingegangen, ob sie für die im vorangegangenen Abschnitt spezifizierten Anforderungen modifiziert werden können. Für eine detailliertere Abhandlung über die bestehenden Nahfeld-Apparaturen im Spektralbereich unterhalb des Sichtbaren sei auf einen jüngst erschienenen Übersichtsartikel von Rosner et al. [Ros02] verwiesen.

Das erste Nahfeld-Spektrometer Bereits im Jahr 1928 wurde von E.H. Synge die Idee aufgebracht, dass mit Hilfe einer Blende, mit der man in sehr geringem Abstand eine Probe abrastert, eine Auflösung erzielt werden könnte, die besser ist als die eines Mikroskops. In seiner Veröffentlichung [Syn28] versucht Synge bereits Lösungsvorschläge für die vier bis heute noch gravierendsten Probleme in der Konstruktion von Nahfeld-optischen Apparaturen zu bieten:

- Es muss eine Lichtquelle gefunden werden, die eine enorm hohe Intensität besitzt.
- Die Probe muss eine Ebenheit aufweisen, die besser ist als die Wellenlänge.

- Eine Blende mit sub-Wellenlängen großem Durchmesser muss hergestellt werden.
- Schließlich benötigt man einen Verfahrmechanismus, der sehr exakte Positionierungen zulässt.

Da Syngé das Mikroskop mit sichtbarem Licht betreiben wollte, waren diese Anforderungen zu seiner Zeit nicht zu bewerkstelligen.

Zu demselben Schluss kommt knapp 30 Jahre später auch J.A. O’Keefe [Kee55] in einem Artikel, in dem er die Idee des optischen Nahfeldes wieder aufgreift.

Erst 1972 gelingt E.A. Ash und G. Nicholls [Ash72] der Bau einer Nahfeld-Apparatur, jedoch nicht im sichtbaren Spektralbereich, sondern bei einer Frequenz von 10 GHz (Wellenlänge 3 cm). Somit waren alle Probleme, die oben angesprochen wurden, umgehend gelöst, da natürlich die Herstellung von Blenden mit einem Durchmesser in der Größenordnung von einem Millimeter sowie eine Positionierungseinheit mit entsprechender Auflösung keine Probleme bereiten. Die entsprechenden leistungsstarken Mikrowellenquellen standen seit langem zur Verfügung. Mit ihrem Aufbau erreichten Ash und Nicholls eine Ortsauflösung von 0.5 mm oder $\lambda/60$ und konnten so erstmals die Idee eines Nahfeld-optischen Mikroskops umsetzen.

Optische Nahfeld-Mikroskope im sichtbaren Spektralbereich Das erste Mikroskop, das das Nahfeld von sichtbarem Licht ausnutzte, wurde 1984 von der Gruppe um D.W. Pohl aus dem IBM Research Laboratory in Rüschlikon (Schweiz) präsentiert [Poh84]. Nachdem in diesem Labor kurz zuvor das Rastertunnelmikroskop von Binning und Rohrer entwickelt wurde, war bereits sehr viel Erfahrung in der Positionierung auf sehr kleinen Maßstäben vorhanden. Gerade im und um den sichtbaren Spektralbereich wurde in den letzten Jahren konsequent weiterentwickelt, so dass inzwischen auch bereits kommerzielle Nahfeld-Mikroskope, die als SNOM (**S**canning **N**earfield **O**ptical **M**icroscope) bezeichnet

werden, erhältlich sind.

Zur Erzeugung des Nahfeldes werden im Wesentlichen Glasfasern benutzt. Diese werden entweder über Ätzverfahren [Jia92] oder durch Erhitzen und Ziehen [Yak93] angespitzt und im Anschluss derart metallisch bedampft, dass an der Spitze eine kleine Öffnung bleibt, die als Nahfeld-Sonde dient. Diese Sonde wird nun über die Probe bewegt; dabei wird sie gleichzeitig als Spitze eines Scherkraft-Mikroskops benutzt, um die Abstandsregelung durchzuführen. Zur Erzeugung des Nahfeld-Signals wird entweder in die Glasfaser Licht eingekoppelt und das durch die Probe transmittierte oder diffus gestreute Licht gemessen (illumination mode), oder die Probe wird diffus beleuchtet und die in die Glasfaser eingekoppelte Lichtintensität gemessen (collection mode). An Stelle der Glasfaser können auch gespaltene und entsprechend beschichtete Kristalle oder Gläser genutzt werden, die auf einer AFM-Spitze sitzen. Vorteil dieses Verfahrens ist die höhere Auflösung des AFM im Vergleich zum Scherkraft-Mikroskop. Jedoch ist das Einkoppeln des Lichtes in den Kristall deutlich aufwendiger als bei der Glasfaser [Hei01].

Obwohl die SNOMs im Sichtbaren sehr gut funktionieren, ist eine Übertragung auf THz-Strahlung unmöglich, da in diesem Frequenzbereich keine Materialien zur Verfügung stehen, aus denen entsprechende dielektrische Wellenleiter gebaut werden können.

Aperturloses SNOM Ebenfalls im sichtbaren Spektralbereich, jedoch mit einer anderen Wechselwirkung des Lichtes mit der Probe arbeitet das aperturlose SNOM, oder auch SIAM (**S**canning **I**nterferometric **A**pertureless **M**icroscope). Bei diesem Verfahren wird nicht die Wechselwirkung des schwachen Dipols der Strahlung mit der Polarisierbarkeit der Probe benutzt, wie bei den anderen hier angeführten Verfahren, sondern die Wechselwirkung zwischen zwei durch das Licht extern getriebenen Dipolen, zum einen in der Probe und zum anderen in einer AFM-Nadel, deren Abstand über der Probe moduliert wird. Das Nahfeld-Signal erhält man, indem man das von der Wechselwirkungsstelle ge-

streute Licht mittels eines LockIn-Verstärkers mit der doppelten Schwingungsfrequenz der AFM-Nadel demoduliert. Solche Versuche wurden sowohl in Transmission [Zen95] als auch in Reflexion [Kno99] durchgeführt. Hierbei wurden erstaunlich hohe Auflösungen von bis zu 1 nm, also $\lambda/500$, erreicht. Durch den nichtresonanten Aufbau des Systems sind auch spektroskopische Untersuchungen möglich. So konnten Differenzbilder aufgenommen werden, die chemischen Kontrast zeigen [Kno99]. Durch das AFM als Nahfeld-Sonde ist auch eine extrem genaue Abstandsmessung möglich, wodurch topologische Informationen deutlich von optischen getrennt werden können.

Größter Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die enorm hohe Strahlungsleistung, die man benötigt, um noch annehmbar detektierbare Nahfeld-Signale zu erhalten. Während dies im Sichtbaren durch die Benutzung von Lasern kein zu großes Problem darstellt, existieren im Submillimeter-Wellen Bereich diese starken Quellen nicht. Auch stellt es sich als sehr schwer – wenn nicht gar unmöglich – dar, quantitative Informationen über die dielektrischen Eigenschaften der Probe zu bekommen.

Koaxiale Nahfeld-Mikroskope Möchte man die Idee der Glasfaser-Sonde auf niedrigere Frequenzen anwenden, so benötigt man einen entsprechenden Wellenleiter. Im Mikrowellenbereich, also bis 50 GHz, kann hierfür eine Koaxialleitung benutzt werden [Vla96]. Dabei dient als Nahfeld-Sonde der Innenleiter des Koaxialkabels. Dies wirkt wie ein offenes Ende. Nähert man die Sonde an eine Oberfläche an, so verändert sich die Abschlussimpedanz der als Resonator dienenden Leitung und somit deren Resonanzfrequenz, was mittels einer Mikrowellenbrücke gemessen werden kann. Rastert man die Spitze über die Probe, so entsteht ein Bild. Je nach Fragestellung kann man so entweder topographische Bilder aufnehmen [Vla98] oder räumliche Inhomogenitäten in physikalischen Eigenschaften der Oberfläche, wie etwa im Oberflächenwiderstand [Ste97], bestimmen. Die erreichten Auflösungen liegen bei bis zu 30 μm , was bei einer Frequenz von etwa 10 GHz

einem Verhältnis von $\lambda/1000$ entspricht.

Leider ist auch dieses Messverfahren nicht in den THz-Bereich zu transferieren, da die erhältlichen Koaxialleitungen für Frequenzen ab maximal 50 GHz nicht benutzbar sind. Da der Koaxialleiter außerdem als Resonator dient, sind Messungen nur bei einer Frequenz möglich.

Resonanter Schlitz Diese Methode arbeitet ebenso wie die letztgenannte im Mikrowellenbereich, nur dass hier an Stelle des Koaxialleiters ein Rechteck-Wellenleiter benutzt wird. Zur Erzeugung des Nahfeldes dient eine schlitzförmige Blende am Ende des Hohlleiters. Solch eine Blende erreicht eine Transmission von 100%, falls die Resonanzbedingung

$$\frac{a}{b} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2} = \frac{a'}{b'} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2a'}\right)^2} \quad (2.1)$$

gilt, wobei a und b die Abmessungen des Hohlleiters, a' und b' die Abmessungen des Schlitzes und λ die Wellenlänge ist [Wak48].

Durch den Schlitz wird die elektromagnetische Welle in einer Dimension auf eine sub-Wellenlängen Größe eingeschränkt, weshalb auch mit dieser Sonde gut aufgelöste Bilder produziert werden können, jedoch mit entsprechender Auflösung nur in eine Richtung. Durch Drehen der Apertur um 90° läßt sich dies jedoch auch auf die zweite Bildrichtung erweitern.

Zur Erzeugung und zur Messung der reflektierten Strahlung wird eine gewöhnliche Mikrowellenbrücke benutzt [Gol96]. Mit solchen Apparaturen konnten Auflösungen von $\lambda/50$ bei Frequenzen von 80 GHz erreicht werden. Außerdem wurden Messungen auch bei tiefen Temperaturen von bis zu 80 K durchgeführt [Lan99].

Leider kann auch diese Methode nicht für die vorgegebenen Anforderungen modifiziert werden. Zwar können Wellenleiter bis zu einer Frequenz von immerhin 300 GHz benutzt werden, jedoch steht die für die Transmission durch den Wellenleiter nötige Resonanzbedingung im deutlichen Widerspruch zur spektroskopischen Auslegung der geforderten Apparatur.

Hier sei explizit darauf hingewiesen, dass es sich bei dieser Methode um kein echtes Nahfeld-Verfahren handelt, da hinter der Blende wiederum eine propagierende Welle entsteht, und nicht wie im echten Nahfeld eine evaneszente Welle. Vielmehr kann man die Blende als eine sub-wellenlängen große Antenne ansehen.

Nahfeldverfahren im THz-Bereich Erste Messverfahren existieren auch für Messungen im Nahfeld mit THz-Strahlung. Diese Verfahren benutzen jedoch Terahertz-Pulse, die in der Zeitdomäne in gewissem Rahmen Spektroskopie erlauben. Meist werden jedoch sehr breitbandige Signale erzeugt, bei denen der größte Teil der durch die Apertur propagierenden Strahlung der kurzwellige Anteil des Pulses ist, während die langwelligen Komponenten reflektiert werden.

Außerdem bewirken die schwachen Strahlungsleistungen, dass keine gewöhnlichen Blenden oder Detektoren verwendet werden können. So wurden bisher Ansätze verfolgt, bei denen entweder die Probe direkt hinter der Blende selbst als Detektor wiederbenutzt wurde [Mit01] oder optisch induzierte Blenden [Che00] eingesetzt wurden. Insgesamt ist die Forschung mit auf der Zeitdomäne basierenden Nahfeld-Spektrometern noch nicht so weit fortgeschritten, als dass „gewöhnliche“ Proben untersucht werden können. Außerdem ist die spektrale Auflösung mit etwa 1 cm^{-1} relativ gering.

Zusammenfassung Fasst man dieses Kapitel zusammen, so kommt man zu dem Schluss, dass die bestehenden Verfahren zur Nahfeld-Mikroskopie nicht derart modifiziert werden können, um THz-Spektroskopie im Nahfeld zu betreiben. Darüber hinaus befinden sich all diese Verfahren in einem experimentellen Stadium, wobei neben ersten Testmessungen keine physikalisch relevanten Messungen existieren. Weiterhin liefern sie meist keine quantitativen Daten der Materialeigenschaften. Auch Messungen bei sehr tiefen Temperaturen im Bereich flüssigen Heliums wurden bisher nicht durchgeführt.

Daher musste ein gänzlich neues Verfahren entwickelt werden, bei dem die

oben aufgezeigten Probleme wie folgt umgangen werden:

- Die Wellenausbreitung zur Blende mit Hilfe von Wellenleitern ist im THz-Bereich nicht möglich, da entsprechende Wellenleiter nicht existieren oder eine zu hohe Dämpfung aufweisen würden. Daher wurde bei der Apparatur auf Wellenleiter ganz verzichtet und statt dessen eine freie Wellenausbreitung in Luft gewählt.
- Als Nahfeld-Sonde muss auf resonante Methoden verzichtet werden. Hier bietet sich als Apertur eine kreisrunde Blende an, die zwar eine sehr geringe Transmission aufweist, jedoch keine Resonanzeffekte. Die Theorie der Transmission durch solch eine Blende wird im nächsten Kapitel beschrieben.

Kapitel 3

Theorie

Bereits 1873 formulierte Ernst Abbe in seinen „Beiträgen zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung“ [Abb73] die wesentliche Theorie über das Auflösungsvermögen von Mikroskopen. Die von ihm aufgestellte Theorie zur Beschränkung der Auflösung eines optischen Gerätes auf die halbe Wellenlänge ist prinzipiell gültig, jedoch umgehen viele moderne Mikroskope dieses Limit, indem sie Nahfeld-Verfahren – wie bei dem hier vorgestellten Mikroskop – oder nichtlineare Methoden, etwa Zwei-Photonen-Anregungen oder den Raman-Effekt, nutzen. Dadurch kann die Auflösung erheblich verbessert werden.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst kurz auf das von Abbe aufgestellte Beugungslimit eingegangen und im Anschluss daran die Theorie der optischen Nahfeld-Mikroskopie dargestellt.

3.1 Das Abbe'sche Beugungslimit

Das Abbe'sche Beugungslimit stellt die wichtigste Einschränkung bei der Spektroskopie von kleinen Proben dar. Dabei ist das Hauptproblem, dass die Strahlung, mit der die Probe untersucht werden soll, so fokussiert werden muss, dass nur die Probe und nicht das Umfeld der Probe, also etwa der Probenhalter, beleuchtet wird. Abbe konnte bereits 1873 eine Theorie entwickeln, wie stark man

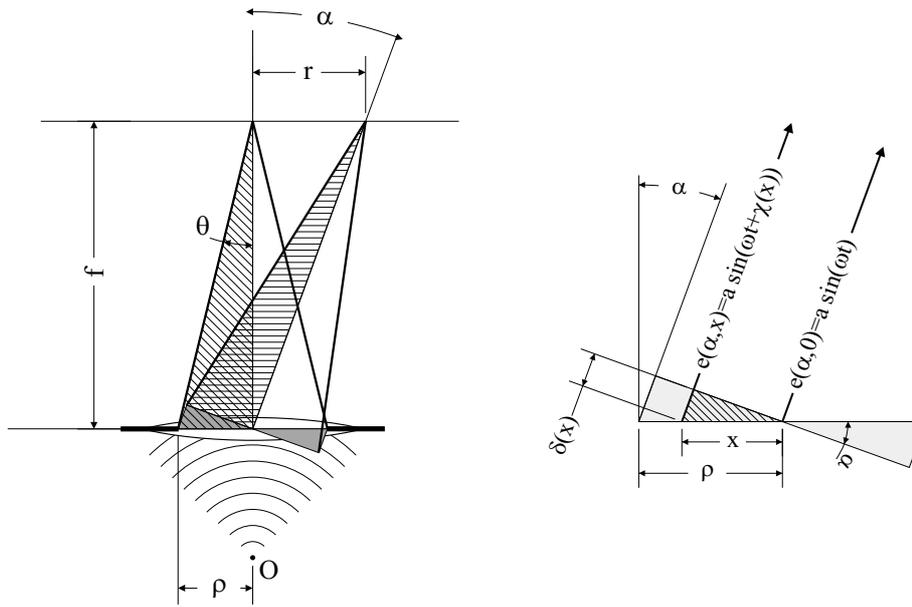


Abb. 3.1: Beugung von elektromagnetischer Strahlung einer punktförmigen Quelle an einer Linse. In der rechten Abbildung ist der relevante Teil nochmals größer herausgezeichnet.

einen Lichtstrahl fokussieren kann. Diese Herleitung soll im Folgenden aufgezeigt werden. Dabei wird das Huygens'sche Prinzip verwendet, nach dem jeder Punkt einer beliebigen Wellenfront als Ausgangspunkt einer neuen Kugel- oder Elementarwelle angesehen werden kann.

Im Folgenden soll die Abbildung eines selbstleuchtenden Punktes – also einer ideal punktförmigen Strahlungsquelle – durch eine Linse betrachtet werden. Diese Betrachtungen gelten nur für den Fall des Fernfeldes einer Lichtquelle – also nur, falls alle Längen und Abstände wesentlich größer als die Wellenlänge sind. Zur Vereinfachung sei hier zunächst der 2-dimensionale Fall behandelt, wie er in Abbildung 3.1 dargestellt ist: Eine vom Ursprung ausgehende Kugelwelle trifft auf die untere Grenzfläche der Linse und wird in eine ebene Welle umgewandelt. Durch die begrenzte Öffnung der Linse wird diese ebene Welle räumlich auf eine Breite von 2ρ eingeschränkt. Der obere Teil der Linse, der die Welle wieder konvergent macht, hat auf die Beugung ebensowenig Einfluss wie der untere Teil der Linse. Die gemäß dem Huygens'schen Prinzip von der in der Linsenöffnung liegen-

den Wellenfront ausgehenden Elementarwellen treffen auf den gesamten Schirm in der Fokalebene der Linse und interferieren zu einem Beugungsbild. Für einen bestimmten Winkel α kann die Intensität des Beugungsbildes wie folgt berechnet werden: Der Gangunterschied zwischen der Welle, die vom Mittelpunkt der Linse ausgeht, und der Welle, die um einen Abstand x weiter links ausgeht, beträgt

$$\delta(x) = x \cdot \sin \alpha, \quad (3.1)$$

die entsprechende Phasenverschiebung

$$\chi(x) = 2\pi \frac{\delta(x)}{\lambda}, \quad (3.2)$$

wobei λ die Wellenlänge der benutzten Strahlung ist. Die Wellengleichung der Welle mit der Amplitude a und der Kreisfrequenz ω , die in den Winkel α von dem Punkt x gestreut wird, lautet folglich

$$e(\alpha, x) = a \cdot \sin(\omega t + \chi(x)). \quad (3.3)$$

Integriert man nun die einzelnen Elementarwellen, die in den Winkel α gestreut werden, auf, so erhält man das Feld $E(\alpha)$:

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= \int_{-\rho}^{\rho} e(\alpha, x) dx = \\ &= \int_{-\rho}^{\rho} \sin\left(\omega t + 2\pi \frac{x \cdot \sin \alpha}{\lambda}\right) dx = \\ &= 2a\rho \frac{\sin\left(2\pi \frac{\rho \sin \alpha}{\lambda}\right)}{2\pi \frac{\rho \sin \alpha}{\lambda}} \cdot \sin(\omega t) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Einfache geometrische Überlegungen ergeben

$$f = \frac{\rho}{\sin \theta} = \frac{r}{\sin \alpha}. \quad (3.5)$$

Daraus folgt mit (3.4) die Feldverteilung in der Fokalebene

$$E(r) = 2a\rho \frac{\sin\left(2\pi \frac{r \sin \theta}{\lambda}\right)}{2\pi \frac{r \sin \theta}{\lambda}} \cdot \sin(\omega t). \quad (3.6)$$

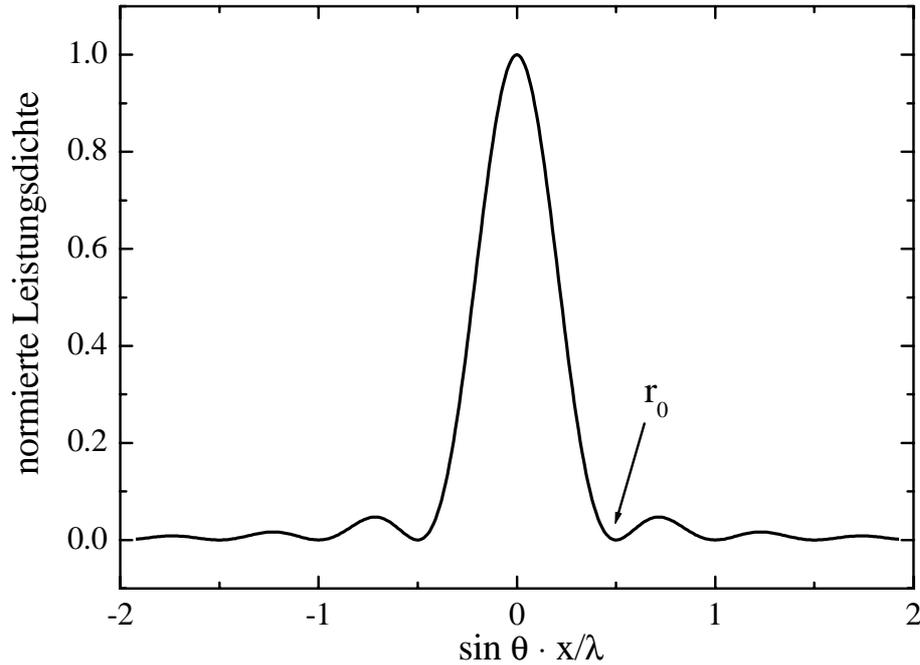


Abb. 3.2: Beugungsbild eines punktförmigen Strahlers hinter einer Linse mit numerischer Apertur $N.A. = \sin \theta$.

Abbildung 3.2 zeigt die Verteilung der Intensität $I(r) = (E(r))^2$ in der Fokalebene. Hierbei fällt auf, dass die Abbildung einer ursprünglich punktförmigen Lichtquelle unter Vernachlässigung der Maxima höherer Ordnung zu einem Beugungsscheibchen der Breite

$$r_0 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.7)$$

geworden ist.

Die entsprechende Rechnung für den 3-dimensionalen Fall [Mic64] ergibt als Breite für das Maximum

$$r_0 = 1.22 \cdot \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.8)$$

Nimmt man nun den Extremfall eines Öffnungswinkels der Linse von $2\theta = 180^\circ$ an, so erkennt man aus obiger Gleichung, dass der Strahldurchmesser im Fokus höchstens so groß werden kann wie die 1.22fache Wellenlänge, das heißt, eine elektromagnetische Welle kann prinzipiell nicht besser fokussiert werden als zu einem Beugungsscheibchen mit dem Durchmesser von 1.22 mal der Wellenlänge.

Die Auflösung, also die Fähigkeit, zwei voneinander getrennte Strahlungsquellen noch getrennt darstellen zu können, beträgt gerade die Hälfte davon, da bei kleinerer Entfernung der Lichtquellen die beiden Beugungsscheibchen sich so überlagern, dass nur noch ein Maximum erkennbar ist.

3.2 Diffraction an kleinen Löchern

Nachdem im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, dass mittels gewöhnlicher optischer Geräte die Auflösung nicht über $\lambda/2$ verbessert werden kann, soll nun im Folgenden die Transmission von elektromagnetischer Strahlung durch eine Blende, die wesentlich kleiner als die Wellenlänge ist, theoretisch beschrieben werden.

In Abbildung 3.3 werden die im Folgenden benutzten Größen eingeführt: Eine elektromagnetische Welle mit dem elektrischen und magnetischen Feld $\mathbf{E}_0 \parallel \mathbf{e}_x$ bzw. $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{e}_y$ und dem Wellenvektor $\mathbf{k}_0 = +k_0 \cdot \mathbf{e}_z$ trifft auf eine kreisrunde Blende mit einem Lochdurchmesser $2a$ und einer Dicke h . Die Blendenebene liege in der xy -Ebene, das Zentrum des Loches befinde sich im Ursprung.

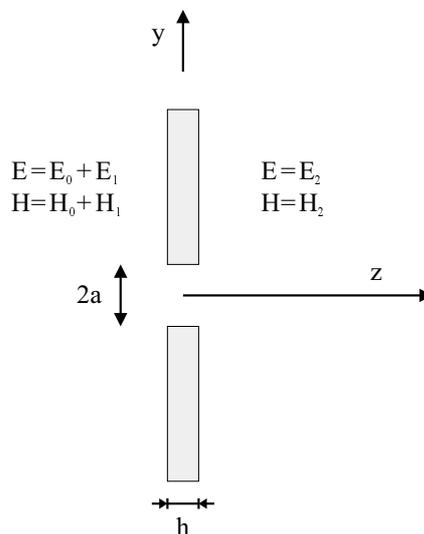


Abb. 3.3: Darstellung des theoretischen Problems.

So einfach strukturierbar dieses Problem auch erscheint, so kompliziert – wenn

nicht gar unmöglich – ist eine analytische theoretische Beschreibung. Daher soll das Problem zunächst vereinfacht werden:

3.2.1 Unendlich dünne, ideal leitende Blende

Die größte Vereinfachung stellt ein Loch in einem unendlich dünnen, ideal leitenden Metallfilm dar. Dieses Problem wurde 1944 von H.A. Bethe [Bet44] behandelt, dessen Lösung hier kurz skizziert werden soll:

Zunächst sei \mathbf{E}_0 und \mathbf{H}_0 das elektrische und magnetische Feld für den Fall, dass es kein Loch in der Blende gibt. Dadurch wird die Randbedingung

$$E_{0, \text{tan}} = 0 \quad (3.9)$$

erfüllt, was auch direkt zu

$$\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (3.10)$$

führt, wobei \mathbf{n} der Normalenvektor auf die Blende ist. $H_{0, \text{tan}}$ und $E_{0, \text{n}}$ sind in der Regel ungleich Null. Auf der positiven z-Seite verschwinden die elektrischen und magnetischen Felder.

Betrachtet man nun den Fall mit Loch, so stellt man fest, dass diese Näherung nullter Ordnung die Randbedingungen überall erfüllt bis auf den Bereich im Loch. Hier tritt in \mathbf{H} und in der Normalkomponente von \mathbf{E} ein Sprung auf. Dieses Problem kann durch Einführung weiterer elektrischer und magnetischer Felder gelöst werden, wobei für das Gesamtfeld \mathbf{E} – und entsprechend für \mathbf{H} – gilt:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 & \text{für } z < 0 \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E}_2 & \text{für } z > 0 \end{aligned} \quad (3.11)$$

Daraus resultieren folgende Randbedingungen:

$$\begin{aligned} E_{1, \text{tan}} &= E_{2, \text{tan}} & \text{für } z = 0; |x|, |y| \leq a & \text{ im Loch} \\ E_{1, \text{tan}} &= E_{2, \text{tan}} = 0 & \text{für } z = 0; |x|, |y| \geq a & \text{ außerhalb des Loches} \\ H_{2, \text{tan}} - H_{1, \text{tan}} &= H_{0, \text{tan}} & \text{für } z = 0; |x|, |y| \leq a & \text{ im Loch} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Diese können einfach erfüllt werden, wenn \mathbf{E}_2 die Randbedingungen erfüllt und für alle $z > 0$ und alle x, y die Felder \mathbf{E}_1 und \mathbf{H}_1 wie folgt gesetzt werden:

$$E_{1,x}(-x, y, z) = E_{2,x}(x, y, z), \quad (3.13)$$

$$H_{1,x}(-x, y, z) = -H_{2,x}(x, y, z), \quad (3.14)$$

und entsprechend für die y-Komponenten. Dies ist konsistent zu den Maxwell-Gleichungen, die außerdem folgende Aussagen über die z-Komponenten erlauben:

$$\begin{aligned} E_{1,z}(-x, y, z) &= -E_{2,z}(x, y, z), \\ H_{1,z}(-x, y, z) &= H_{2,z}(x, y, z). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Durch einfaches Einsetzen von (3.13) in (3.12) erhält man:

$$H_{2,\tan} = \frac{1}{2}H_{0,\tan} \quad \text{im Loch}, \quad (3.16)$$

und analog

$$E_{2,z} = \frac{1}{2}E_{0,z} \quad \text{im Loch}. \quad (3.17)$$

Somit wurde das anfängliche Problem auf die Berechnung von E_2 und H_2 bei vorgegebener eingestrahelter Welle E_0 und H_0 unter den Randbedingungen (3.12), (3.16) und (3.17) reduziert.

Im Weiteren wird nun angenommen, dass das Blendenloch klein gegenüber der Wellenlänge ist, wodurch $E_{0,z}$ sowie $H_{0,x}$ und $H_{0,y}$ als konstant über das Loch hinweg angesehen werden können.

Um dieses Problem zu lösen, bediente sich Bethe einer Theorie, die von Stratton und Chu [Str39] eingeführt wurde. Dabei wird eine magnetische Stromdichte \mathbf{J}^* und eine magnetische Ladungsdichte ρ^* so eingeführt, dass die Randbedingungen (3.16) und (3.17) erfüllt werden.

Diese beiden neuen Größen werden wie die entsprechenden elektrischen Größen definiert:

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \rho^* \quad (3.18)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = -\mathbf{J}^*, \quad (3.19)$$

die zugehörige Kontinuitätsgleichung lautet

$$\operatorname{div} \mathbf{J}^* + \frac{\partial \rho^*}{\partial t} = 0. \quad (3.20)$$

Desweiteren wird angenommen, dass alle Größen der zeitlichen Abhängigkeit

$$e^{-i\omega t} \quad (3.21)$$

gehörchen. Somit lässt sich (3.20) vereinfachen zu

$$\operatorname{div} \mathbf{J}^* = i\omega \rho^*. \quad (3.22)$$

Da desweiteren von einer unendlich dünnen Blende ausgegangen wird, können die magnetische Ladungsdichte und Stromdichte nicht auf ein Volumen bezogen werden, sondern müssen – ähnlich einer Oberflächenladung – auf eine Fläche bezogen werden. Daher wird ρ^* durch die magnetische Oberflächenladungsdichte η und \mathbf{J}^* durch die magnetische Oberflächenstromdichte \mathbf{K} ersetzt. Somit bewirkt η die Diskontinuität der Normalkomponente $H_{\mathbf{n}}$ des magnetischen Feldes in der Blendenebene, und \mathbf{K} den Sprung der tangentialen Komponente E_{tan} des elektrischen Feldes. Auch diese Größen gehorchen wie ρ^* und \mathbf{J}^* einer Kontinuitätsgleichung:

$$\operatorname{div} \mathbf{K} = i\omega \eta \quad (3.23)$$

Um nun das elektrische und magnetische Feld mit Hilfe von η und \mathbf{K} ausdrücken zu können, wird ein elektrisches Vektorpotential \mathbf{F} sowie ein magnetisches Skalarpotential ψ eingeführt, wobei gilt:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \operatorname{rot} \mathbf{F} \quad (3.24)$$

$$\mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} - \operatorname{grad} \psi \quad (3.25)$$

Für den Fall, dass nur magnetische Oberflächenladungen präsent sind, können die eben dargestellten Gleichungen zusammengeführt werden und die Felder berechnet werden. Es ergibt sich

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_S \mathbf{K} \times \operatorname{grad} \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \, dS \quad (3.26)$$

und

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\mu_0} \int_S \left(i\frac{\omega}{c^2} \mathbf{K} \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - \eta \operatorname{grad} \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \right) dS \quad (3.27)$$

wobei die Integration über die Blendenfläche S ausgeführt wird und ϕ die Greensfunktion

$$\phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.28)$$

darstellt.

Zur weiteren Lösung des Problems, das nun im wesentlichen auf die Berechnung von $\eta(\mathbf{r})$ und $\mathbf{K}(\mathbf{r})$ eingeschränkt wurde, wird wiederum benutzt, dass das Loch in der Blende sehr klein im Vergleich zur Wellenlänge ist ($a \ll c/\omega$). Aus (3.23) kann man abschätzen, dass \mathbf{K} in der Größenordnung $i\eta\omega a$ ist, $\operatorname{grad} \phi$ in der Größenordnung ϕ/a , so dass der erste Term in (3.27) etwa einen Faktor $(\omega a/c)^2$ kleiner ist als der zweite Term und somit vernachlässigt werden kann. Somit vereinfacht sich auch (3.25) zu

$$\mathbf{H} = -\operatorname{grad} \psi, \quad (3.29)$$

was dann mit (3.16) zu einem magnetischen Skalarpotential von

$$\psi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{r} \quad (3.30)$$

führt. Betrachtet man nun parallel dazu die Definition des magnetischen Skalarpotentials

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \eta(\mathbf{r}') \frac{dr}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.31)$$

so erhält man ein wohl definiertes Problem, das mathematisch – wenn auch in völlig anderem Kontext – bereits 1881 von H. Hertz gelöst wurde [Her81]. Auf die genauere Herleitung der Lösung sei daher an dieser Stelle verzichtet, als Ergebnis für die magnetische Oberflächenladungsdichte η erhält man

$$\eta(\mathbf{r}) = -\frac{4\mu_0}{\pi\sqrt{a^2 - r^2}} \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{r}. \quad (3.32)$$

Die magnetische Oberflächenstromdichte \mathbf{K} erhält man durch Einsetzen von η in die Kontinuitätsgleichung (3.23):

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}) = \frac{4i\omega\mu_0}{\pi} \sqrt{a^2 - r^2} \mathbf{H}_0 + K_E, \quad (3.33)$$

wobei \mathbf{K}_E quellenfrei ist ($\text{div } K_E = 0$). Die hier gewonnene Variable \mathbf{K}_E kann nun so gewählt werden, dass die Randbedingungen für \mathbf{E}_n erfüllt werden:

$$\mathbf{K}_E = \frac{2}{\pi\sqrt{a^2 - r^2}} \mathbf{r} \times \mathbf{E}_0 \quad (3.34)$$

Somit erhält man nochmals zusammengefasst für die gesamte magnetischen Ladungsdichte und Stromdichte:

$$\eta(\mathbf{r}) = -\frac{4\mu_0}{\pi\sqrt{a^2 - r^2}} \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{r} \quad (3.35)$$

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi\sqrt{a^2 - r^2}} \left(2i\omega\mu_0 (a^2 - r^2) \mathbf{H}_0 + \mathbf{r} \times \mathbf{E}_0 \right) \quad (3.36)$$

Diese beiden Größen können in die elektrische und magnetische Feldgleichungen (3.26) und (3.27) eingesetzt werden. Im Fernfeld ($k\mathbf{r} \gg 1$) für $z > 0$ lässt sich die Integration ausführen, und man erhält schließlich für die Felder:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{3\pi} \frac{k^2 a^3}{r} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{e}_r \times (2Z_0 \mathbf{H}_0 + \mathbf{E}_0 \times \mathbf{e}_r) \quad (3.37)$$

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{3\pi} \frac{k^2 a^3}{Z_0 r} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{e}_r \times (2Z_0 \mathbf{H}_0 \times \mathbf{e}_r - \mathbf{E}_0), \quad (3.38)$$

wobei $Z_0 = 377 \Omega$ die Vakuumimpedanz ist.

Der daraus resultierende Poynting-Vektor $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ lautet:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{9\pi^2} \frac{k^4 a^6}{Z_0 r^2} \mathbf{e}_r (2\mathbf{e}_r \times \mathbf{H}_0 - \mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_r \mathbf{E}_0)^2 \quad (3.39)$$

Integriert man dies nun über den gesamten Halbraum $z > 0$, so gelangt man letztendlich zur gesamten transmittierten Leistung:

$$S_{\text{tot}} = \frac{64}{27\pi^2} (ka)^4 \cdot \frac{a^2 \pi}{16Z_0} (4Z_0^2 H_0^2 + E_0^2) \quad (3.40)$$

Während hier der hintere Teil des Ausdrucks im Wesentlichen die auf die Blendenfläche auftreffende Leistung der einfallenden Welle darstellt, ist diese nach der Blende durch den vorderen Teil um den Faktor proportional $(ka)^4 \ll 1$ reduziert.

Die eben dargestellten Ergebnisse gelten nur für das Fernfeld, das heißt für $kr \gg 1$. Zwar hat Bethe in seinem Artikel auch Feldgleichungen für das Nahfeld aufgestellt, jedoch konnte C.J. Bouwkamp [Bou50] zeigen, dass die Näherungen, die Bethe zur Vereinfachung von (3.27) benutzt hatte, zu grob sind. So berechnete er, dass durch diese Näherung ein Sprung in der tangentialen Komponente des elektrischen Feldes proportional zu ka entsteht, der somit dieselbe Proportionalität besitzt wie das elektrische Feld selbst. Somit stellt diese Näherung eine signifikante Verletzung von (3.12) dar. Bouwkamp konnte zwar im Folgenden die zugehörigen Integrodifferentialgleichungen aufstellen, hat jedoch lediglich für den Transmissionskoeffizient folgende Reihenentwicklung angeben können [Bou54]:

$$t = \frac{64}{27\pi^2} (ka)^4 \left[1 + \frac{22}{25} (ka)^2 + \frac{7312}{18375} (ka)^4 + \dots \right] \quad (3.41)$$

Die vollständige numerische Lösung dieses Problems der unendlich dünnen, ideal leitenden Blende gelang erst 1986 Y. Leviatan [Lev86]: Auch dieser bediente sich dem Äquivalenzprinzip, indem er das ursprüngliche Problem von Abbildung 3.3 in zwei separate Probleme zerlegte: Zum einen berechnete er bei einem durchgehenden Schirm ohne Blende die magnetischen Ströme und Ladungen, die sich an der Stelle des – hier nicht vorhandenen – Loches bilden. In einem zweiten Schritt berechnete er die Felder im rechten Halbraum so, dass durch diese die Ströme und Ladungen wieder aufgehoben werden. Somit konnte er die Feldverteilung im Nahfeld bestimmen.

Abbildung 3.4 zeigt die Intensität des elektrischen Feldes in Abhängigkeit des Abstandes von der Blende und der x-Position für zwei verschiedene Blendendurchmesser $2a = \lambda/5$ und $\lambda/10$. Hier erkennt man, dass das Feld parallel zur Blende sehr stark auf einen Bereich eingeschränkt ist, der in etwa dem Durchmesser der Blende entspricht.

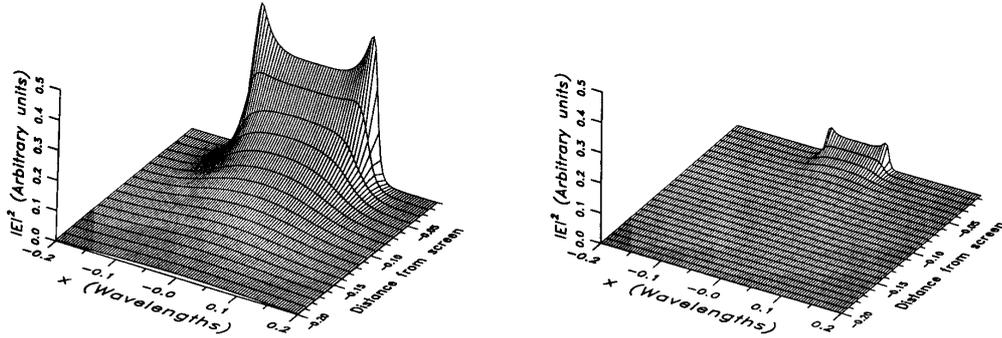


Abb. 3.4: Intensität des elektrischen Feldes hinter einer Blende mit den Durchmessern $2a = \lambda/5$ (links) und $\lambda/10$ (rechts) [Rob93]. Die Größen auf den beiden Ordinaten sind in Vielfachen der Wellenlänge angegeben.

Desweiteren fällt auf, dass die Intensität stark mit dem Abstand von der Blende abfällt. Um dies stärker zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 3.5 die normierte Leistungsdichte entlang der z -Achse aufgetragen. In der logarithmischen Auftragung findet man eindeutig einen annähernd exponentiellen Verlauf im Abstand, der gut mit Hilfe der empirischen Formel

$$\frac{P(0, 0, z)}{P(0, 0, z \rightarrow +0)} = \exp\left(-\frac{z}{ta}\right) \quad \text{mit } t = 1.126 \pm 0.045 \quad (3.42)$$

angepasst werden kann. In Berechnungen mit verschiedenen Verhältnissen $a/\lambda \ll 1$ konnte Leviatan zeigen, dass, solange die Nahfeldnäherung gilt, die Leistungsdichte in guter Näherung nur von dem Abstand zur Blende z und nicht von der Wellenlänge λ der benutzten Strahlung abhängt.

3.2.2 Ideal leitende Blende endlicher Dicke

Gibt man die Annahme der unendlich dünnen Blende auf, so verkompliziert sich das Problem noch weiter, da neben den eigentlichen Transmissions- und Reflexionseffekten an den Oberflächen auch noch die Transmission durch einen sub-Wellenlängen Wellenleiter mitberücksichtigt werden muss. Der theoretischen Lösung dieser Fragestellung hat sich erstmals A. Roberts [Rob87, Rob89] gewid-

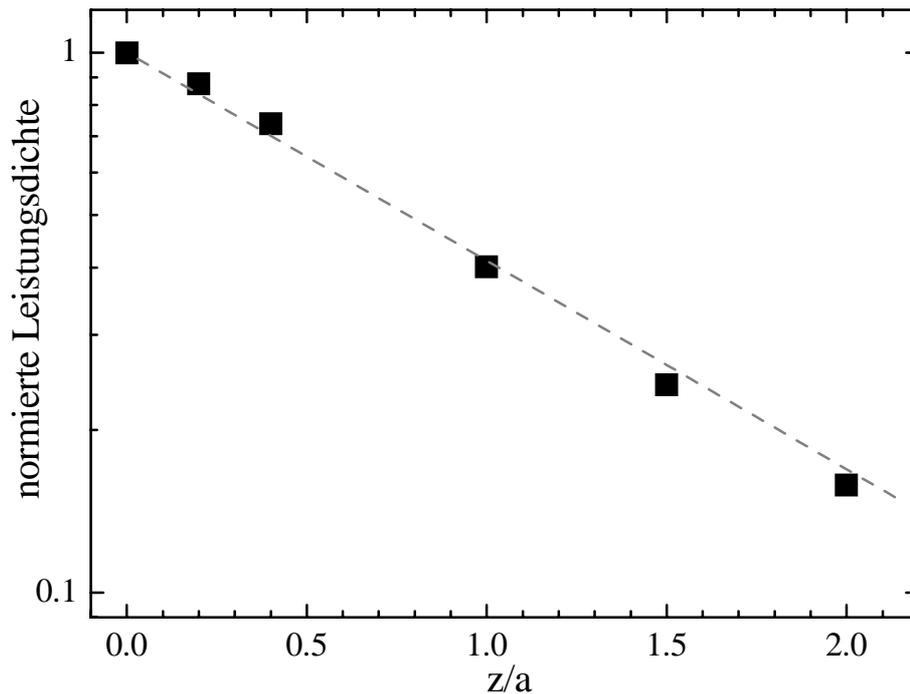


Abb. 3.5: Abhängigkeit der normierten Leistungsdichte vom Abstand zur Blende entlang der z -Achse für $a = \lambda/150$. Die gestrichelte Linie stellt einen exponentiellen Fit dar (Daten von [Lev86]).

met. Dabei betrachtete er das Blendenloch selbst als runden Wellenleiter, für den er die Modentheorie anwendet, und die er wegen der unendlichen Anzahl der Moden nicht analytisch behandelbaren Gleichungen numerisch löst. Für die genaue Vorgehensweise sei hier auf [Rob87] verwiesen. Abbildung 3.6 zeigt das Ergebnis für eine Blende mit einer Dicke von $\lambda/40$. Wie man erkennt, ist die Transmission deutlich gegenüber dem Fall einer unendlich dünnen Blende (Abb. 3.4) verringert.

3.2.3 Reale Blende

Die im Experiment benutzten Blenden bestehen zumeist aus Kupfer, das mit einem spezifischen Widerstand von $1.7 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ bei Raumtemperatur eine endliche Leitfähigkeit besitzt. Daher kann die elektromagnetische Strahlung zusätzlich zu den oben behandelten Effekten auch noch in das Blendenmaterial selbst eindrin-

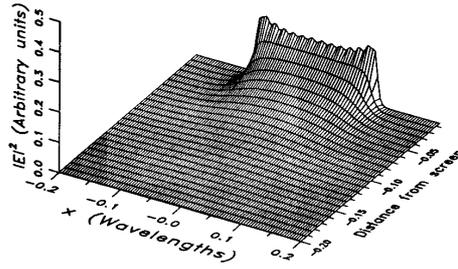


Abb. 3.6: Intensität des elektrischen Feldes hinter einer Blende mit Durchmesser $2a = \lambda/5$ und einer Dicke $h = \lambda/40$ [Rob93].

gen und dies sogar durchdringen, was den Nahfeld-Effekt und somit die gute Ortsauflösung der Methode stört. Die Eindringtiefe, bis zu der das elektrische Feld auf $1/e$ abfällt, wird als Skintiefe bezeichnet und kann mit Hilfe der Formel

$$d = \sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu_0\nu}}, \quad (3.43)$$

berechnet werden, wobei ν die Frequenz der benutzten Strahlung und ρ der spezifische Widerstand ist. Somit ergibt sich für Kupfer in dem Frequenzbereich von 30 GHz bis 1.5 THz eine Skintiefe von 379 nm bis 54 nm. Schätzt man weiterhin das Verhältnis zwischen der an der Blende auftreffenden Strahlung und der durch das Blendenloch transmittierte Strahlung ab, so erhält man je nach Blendengröße und -dicke Werte in der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-8} . Dies entspricht einer Transmission durch eine geschlossene Kupferfolie mit der Dicke der 13 bis 18-fachen Skintiefe, also bis zu $7 \mu\text{m}$. Daher ist im Experiment bei niedrigen Frequenzen eine Blendendicke von mindestens $25 \cdot d \approx 10 \mu\text{m}$ nötig, um die durch das Blendenmaterial transmittierte Strahlung effektiv zu unterdrücken und echte Nahfeld-Effekte zu erhalten.

Die Unterschiede im Nahfeld einer nicht ideal leitenden dicken Blende im Vergleich zu einer ideal leitenden konnten bisher noch nicht theoretisch behandelt werden, wobei es vermutlich auf Grund des niedrigen spezifischen Widerstandes von Kupfer zu keinen nennenswerten Abweichungen von dem idealen Fall kommen wird.

3.2.4 Zusammenfassung

In den vorherigen Abschnitten wurden die theoretischen Konzepte aufgezeigt, die bei einer Messung im Nahfeld einer kreisrunden, kleinen Blende zu beachten sind. Hier sollen nochmals die wichtigsten Punkte zusammengefasst werden:

- Die räumliche Auflösung des Nahfeldes entspricht etwa dem Blendendurchmesser.
- Die Intensität der Leistung, die durch die Blende im Fernfeld transmittiert wird, hängt annähernd von der vierten Potenz des Verhältnisses von Blendendurchmesser und Wellenlänge ab.

$$S_{\text{tot}} \propto (ka)^4. \quad (3.44)$$

- Die Leistungsdichte in Abhängigkeit vom Abstand von der Blende folgt im Nahfeld einem exponentiellen Abfall und ist im Wesentlichen unabhängig von der Wellenlänge

$$P(0, 0, z) \propto \exp\left(-\frac{z}{ta}\right). \quad (3.45)$$

- Bei Zunahme der Dicke der Blende erniedrigt sich die Transmission deutlich.
- Der Skineffekt auf Grund des endlichen Widerstandes des Blendenmaterials führt zu einem zusätzlichen, nicht orts aufgelösten Beitrag zur Transmission, der exponentiell mit der Blendendicke abnimmt. Die Skintiefe ($1/e$ -Abfall) beträgt im hier relevanten Frequenzbereich

$$d = \sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu_0\nu}} \approx 50 \dots 380 \text{ nm}. \quad (3.46)$$

Um diesen Beitrag unter den Beitrag des Nahfeldes zu drücken, ist eine Blendendicke von mehr als $25 \cdot d$ nötig.

Kapitel 4

Aufbau

Um bestmögliche Forschungsergebnisse zu erzielen, wurde bereits bei der Konzeption des Nahfeld-Spektrometers besonderer Wert auf die Einsatzgebiete, die im Kapitel 1 aufgezeigt wurden, gelegt. Da die dort beschriebenen Effekte stark temperaturabhängig sind oder erst bei sehr tiefen Temperaturen auftreten, soll die Proben temperatur über einen weiten Bereich hinweg und insbesondere zu niedrigen Temperaturen hin variiert werden können. Außerdem sollen absolute Messungen der dielektrischen Funktion möglich sein, wofür zum einen die zu messende Probe mit einer Referenzprobe verglichen werden muss, zum anderen eine genaue Abstandsmessung zwischen der Probe und der Blende nötig ist, um die Referenzprobe im gleichen Abstand wie die eigentliche Probe zu positionieren.

Die Apparatur sollte zunächst ausschließlich für spektroskopische Zwecke benutzt werden und nicht wie die meisten anderen Nahfeld-Aufbauten bildgebend sein. Daher wurde auf die nötige Breitbandigkeit für die Spektroskopie sowie die Tieftemperatur-Kompatibilität geachtet und dafür andere Eigenschaften wie etwa die Möglichkeit einer schnellen Bildaufnahme für mikroskopische Zwecke vernachlässigt.

Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau des Spektrometers: Die Nahfeld-Einheit (1), die das Herzstück der Apparatur bildet, und die die Probe und die Blende einschließlich aller Positioniereinrichtungen und der Temperaturrege-

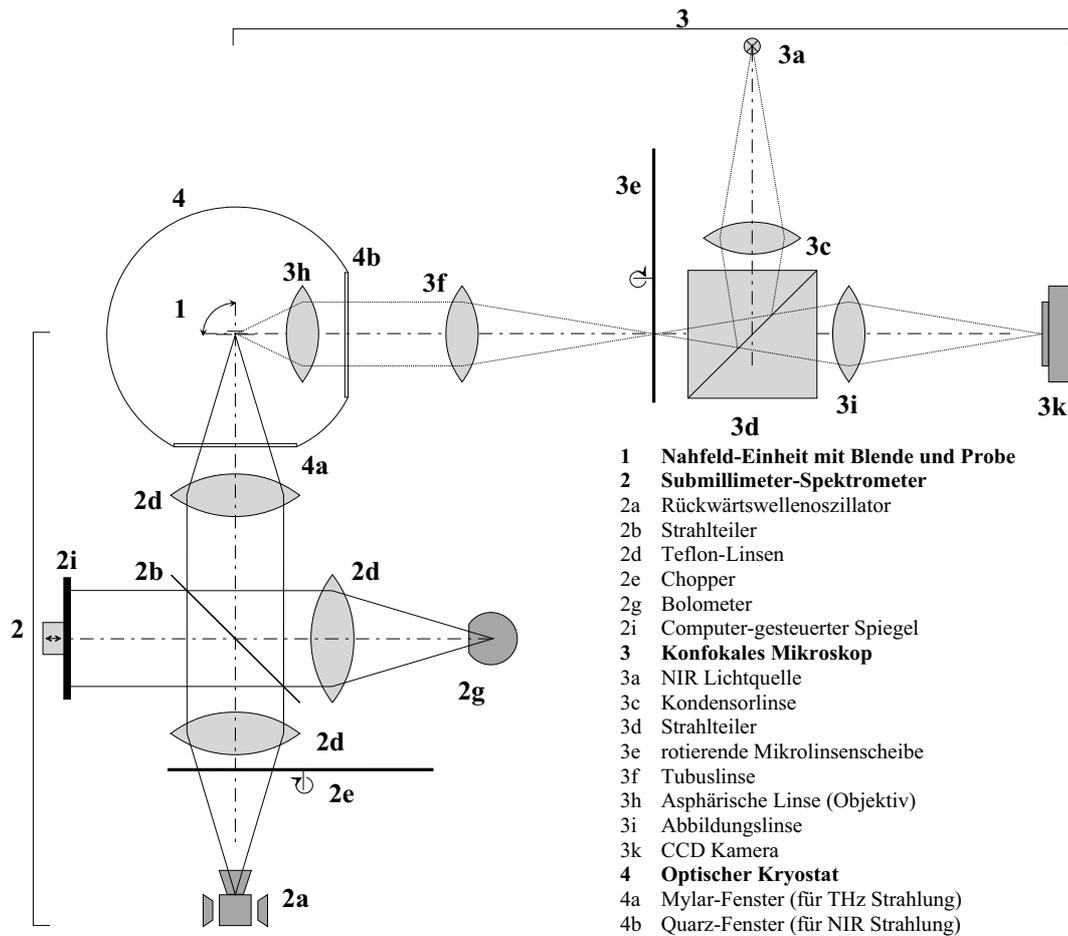


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau des Nahfeld-Spektrometers.

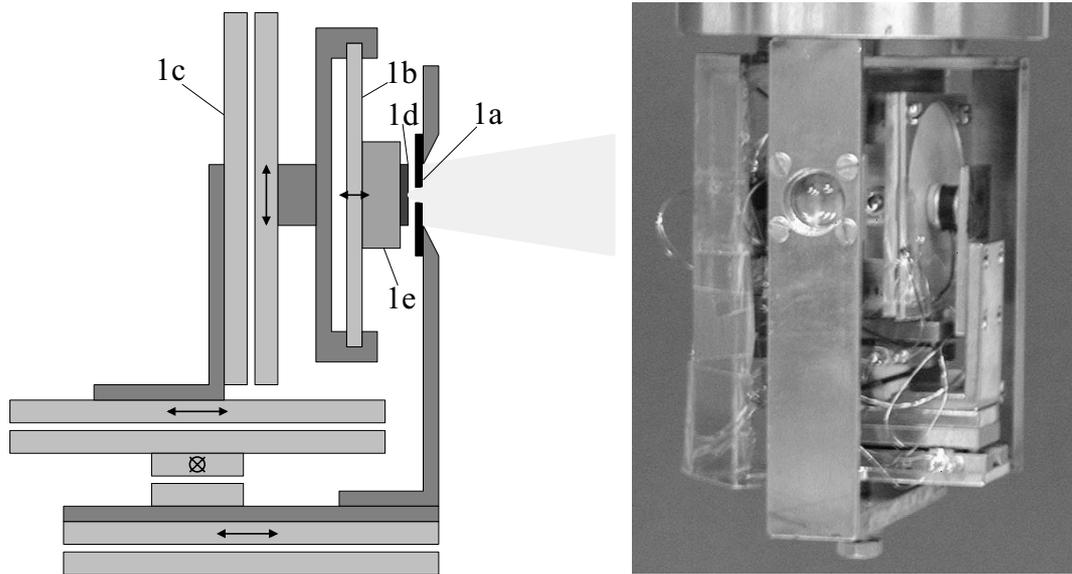


Abb. 4.2: Schematischer Aufbau und Bild der Nahfeld-Einheit.

lung enthält, befindet sich um 90° drehbar in einem optischen Kryostaten (4). Auf den beiden optischen Achsen des Kryostaten sitzen im Winkel von 90° zueinander zum einen das eigentliche cw-Submillimeter Spektrometer (2), zum anderen ein konfokales Mikroskop (3) zur Abstandsmessung.

Im Folgenden sollen die einzelnen Bestandteile der Apparatur diskutiert werden.

4.1 Nahfeld-Sonde

Das Herzstück der Apparatur bildet die Nahfeld-Einheit, die sich in einem optischen Kryostat befindet. Abbildung 4.2 zeigt ihren schematischen Aufbau. Als Nahfeld-Sonde, die die orts aufgelöste Spektroskopie überhaupt erst ermöglicht, benutzt die Apparatur eine kreisrunde Metallblende (1a). Diese erzeugt das evaneszente Feld, in dem sich die Probe (1d) befindet. Da gemäß Abschnitt 3.2.2 die Transmission der Blende entscheidend von ihrer Dicke abhängt, müssen Blenden benutzt werden, die einerseits dick genug sind, dass die Strahlung das Blendenmaterial auf Grund des Skin效ekts nicht durchdringen kann, andererseits möglichst

dünn sind, um eine maximale Transmission durch das Blendenloch zu erreichen. Kommerziell erhältlich sind solche Blenden, die üblicherweise für die Elektronenmikroskopie benutzt werden, mit einer Dicke von 10 μm und mit Blendendurchmessern von minimal 100 μm aus Kupfer, Nickel, Gold oder Platin [Pla01], die auf den Blendenhalter mit Hilfe eines Tieftemperaturklebers aufgeklebt werden.

Für andere Dicken und Lochdurchmesser können die Blenden selbst hergestellt werden. Hierzu wird auf den Blendenhalter eine dünne Kupferfolie aufgebracht, aus der anschließend mit Hilfe eines fokussierten Nd-YAG Lasers und einer Schrittmotorpositionierung beliebige Lochformen und -größen herausgebrannt werden können. Somit sind Durchmesser bis zu 5 μm (gegeben durch den kleinsten Fokus des Lasers) und Dicken bis zu 1 μm möglich. Jedoch sollten – gerade bei größeren Lochdurchmessern – nicht zu geringe Blendendicken benutzt werden, da die Vibration der Probe, die für die LockIn-Technik nötig ist, auch die Blende in Schwingung versetzen kann und somit die Messung erheblich verfälscht werden kann.

Hinter der Blende sitzt die Probe (1d), die auf dem Probenhalter (1e) mit Hilfe von Tieftemperaturkleber oder Vakuumfett befestigt wird. Während der Tieftemperaturklebstoff bei höheren Temperaturen eine sicherere Befestigungsmöglichkeit darstellt, kann er jedoch gerade organische Proben durch das in ihm enthaltene Lösungsmittel stark angreifen, was bei Vakuumfett nicht beobachtet wurde.

Außerdem ist der Probenhalter mit einem CernoxTM-Temperatursensor und einem Widerstandsheizler ausgestattet. Damit können Messungen in einem weiten Temperaturbereich gemessen werden, ohne die Temperatur der Blende zu sehr zu variieren, und somit deren Reflexionseigenschaften zu verändern.

Der Probenhalter sitzt im Zentrum einer Scheibe aus einem Piezobimorph (1b). Durch Anlegen einer Wechselspannung kann der Abstand zwischen der Probe und der Blende um bis zu 75 μm moduliert werden, was bei der spektroskopischen Messung die Benutzung der LockIn-Technik erlaubt.

Durch drei Linearmotoren der Firma Omikron (1c), die auf der Basis eines

„stick-and-slip“ Antriebs mit Hilfe von piezoelektrischen Aktuatoren funktionieren, kann die Probe hinter der Blende positioniert werden. Ein vierter Motor verschiebt die Probe einschließlich der Blende, was für die konfokale Mikroskopie nötig ist.

4.2 Submillimeter-Spektrometer

Die eigentlichen spektroskopischen Messungen wurden durchgeführt mit Hilfe eines modifizierten „Epsilon“-Spektrometers, das am General Physics Institute der Russischen Akademie der Wissenschaften in Moskau entwickelt wurde. Dabei wird die Probe durch die oben beschriebene Nahfeld-Einheit ersetzt. Auf Grund des geringen Signals, das durch die Probe hervorgerufen wird, und der immensen Reflexion der Blende kann auf diese einfache Art keine Spektroskopie durchgeführt werden. Im Folgenden soll auf die daher nötigen Veränderungen am Strahlengang des Spektrometers eingegangen werden, nachdem zunächst die Hauptkomponenten des Spektrometers vorgestellt wurden.

4.2.1 Komponenten des Submillimeter-Spektrometers

Quellen Bei den Strahlungsquellen handelt es sich um Rückwärtswellenoszillatoren (**B**ackward **W**ave **O**scillator, BWO). Sie arbeiten mit Hilfe eines modulierten Elektronenstrahls und produzieren dadurch Bremsstrahlung. Abbildung 4.3 zeigt den schematischen Aufbau eines BWOs:

Mit Hilfe einer Glühkathode (1,2) wird ein Elektronenstrahl (3) erzeugt und mit einer Beschleunigungsspannung von bis zu 6.5 kV auf die Anode (4) beschleunigt. Das externe, konstante Magnetfeld (5) dient dabei zur Fokussierung des Elektronenstrahls. Die Elektronen fliegen über eine kammartige Struktur, durch die sie periodisch abgebremst und beschleunigt werden. Die dabei entstehende Strahlung (7) wird mittels eines überdimensionierten Hohlleiters ausgekoppelt. Durch Variation der Hochspannung und somit der Geschwindigkeit der Elektro-

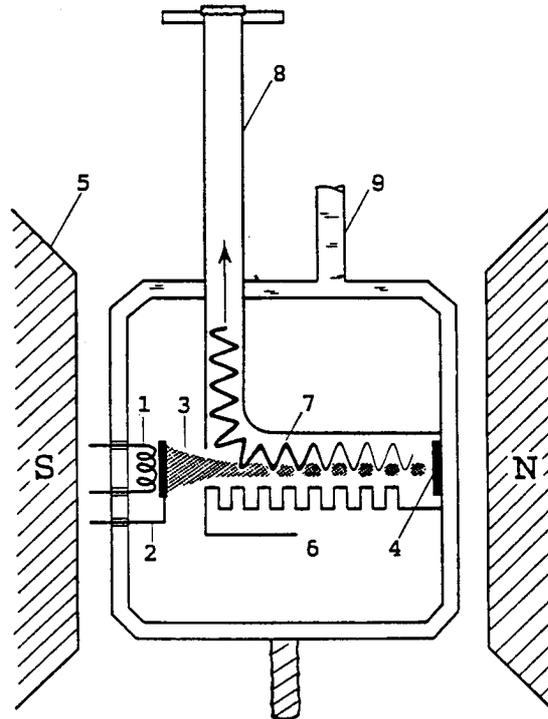


Abb. 4.3: Schematischer Aufbau eines Backward Wave Oscillators [Koz98].

nen kann die Frequenz der erzeugten Strahlung über einen Frequenzbereich von etwa einer Quart variiert werden. Die Frequenz folgt dabei in guter Näherung einem Wurzelgesetz in der Spannung: $\nu \propto U^{1/2}$. Die Intensität über der Frequenz hat jedoch einen nicht monotonen Verlauf und hängt auf Grund von Stehwellen und Resonanzen sehr stark von der individuellen Beschaffenheit der einzelnen Quelle ab. Jedoch ist der Verlauf sehr gut reproduzierbar, was entsprechende Referenzmessungen erlaubt. Hierbei muss allerdings sichergestellt sein, dass bei der Referenzmessung und bei der eigentlichen Messung auch genau bei derselben Frequenz gemessen wird, was sehr hohe Anforderungen an die Spannungsstabilität und -reproduzierbarkeit der Hochspannungsversorgung für die Quellen stellt. Das benutzte Gerät hat eine spezifizierte Spannungsstabilität von $\Delta U/U \leq 2 \cdot 10^{-5}$, was in den BWOs eine Frequenzstabilität von $6 \cdot 10^{-4}$ bewirkt.

Um den gesamten Frequenzraum von 30 GHz bis 1.5 THz abdecken zu können, stehen derzeit 13 verschiedene Quellen zur Verfügung. Abbildung 4.4 zeigt die

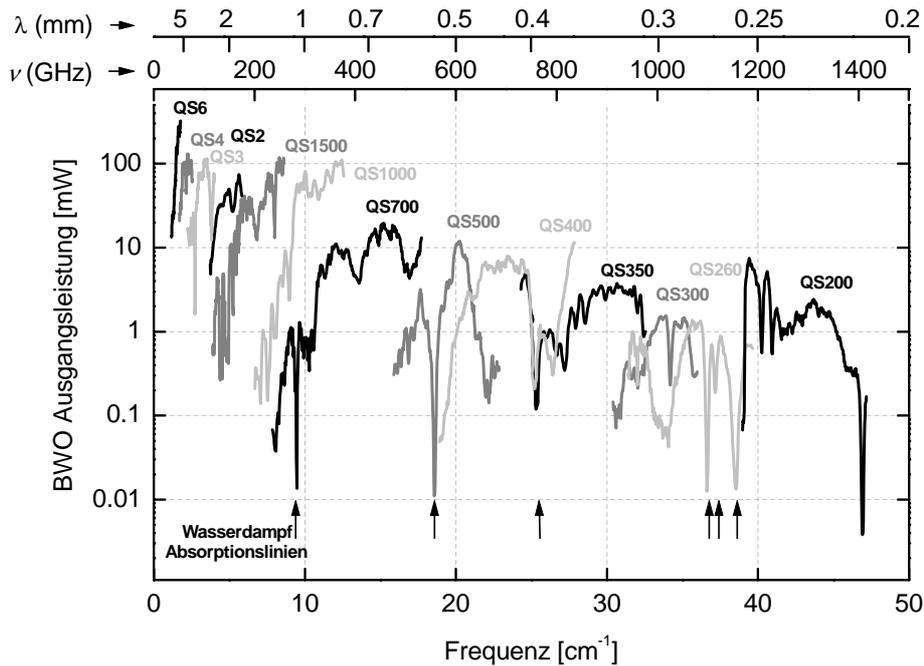


Abb. 4.4: Abgegebene Strahlungsleistung der BWOs in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Quellen.

Frequenzbereiche der einzelnen Quellen und deren Intensität in Abhängigkeit von der Frequenz.

Detektoren In den verschiedenen Aufbauten werden zwei Arten von Detektoren verwendet. Zum einen eine bei Raumtemperatur arbeitende opto-akustische Golay-Zelle, zum anderen ein hoch empfindliches Helium-gekühltes Silizium-Bolometer mit einer Betriebstemperatur von 1.3 K. Beide Detektoren arbeiten thermisch, d.h. durch die eingestrahelte Leistung wird ein Gas (bei der Golay-Zelle) bzw. ein Halbleiter (bei dem Bolometer) erwärmt, was deren physikalische Eigenschaften ändert. Somit sind diese Detektoren nicht frequenzselektiv und können in dem gesamten zur Verfügung stehenden Frequenzbereich benutzt werden. Da auch die Umgebungstemperatur, Streulicht und der Betriebszustand der Detektoren ein variables Untergrundsignal hervorrufen können, können die thermischen Detektoren nur Änderungen in der eingestrahelten Leistung messen. Daher ist ei-

ne Benutzung nur in LockIn-Technik möglich, wobei das Messsignal – gewöhnlich durch einen Strahlzerhacker (Chopper) – moduliert wird und diese Modulation gemessen wird. Typische Modulationsfrequenzen liegen hierbei in der Größenordnung von 10 bis 100 Hz.

Weitere optische Elemente Zur Strahlfokussierung werden Teflon- oder Polyethylenlinsen benutzt. Für sie gelten die gewöhnlichen Gesetze für dicke Linsen im optischen Bereich. Dabei bietet Teflon ($\tilde{n} = 1.44 + 0.0015i$ bei 300 GHz, [Vol85]) einen höheren Brechungsindex, wodurch kurzbrennweitigere Linsen gebaut werden können, Polyethylen hingegen ($\tilde{n} = 1.41 + 0.0006i$) schwächt durch die niedrigere Extinktion die Strahlung weniger ab.

Freistehende Drahtgitter dienen als Strahlteiler und als Polarisatoren. Während bei den Polarisatoren die Drahtstärke und der Abstand der Drähte annähernd gleich groß sind, liegen sie bei den Gittern, die als Strahlteiler eingesetzt werden, deutlich weiter auseinander. Mit Silber oder Aluminium bedampfte Glasplatten können als Spiegel eingesetzt werden.

Alle benutzten Elemente reflektieren einen Teil der Strahlung. Durch die hohe Kohärenz der Strahlung treten im Messaufbau daher verstärkt stehende Wellen auf, die die Spektroskopie auf Grund ihrer Frequenzabhängigkeit stark stören. Um diese etwas zu reduzieren, wird auf die an die Quellen angelegte Beschleunigungsspannung eine variable Wechselspannung (0.5 - 50 Volt, 1 kHz) angelegt, die zu einer geringen Frequenzmodulation führt und den Einfluss der Stehwellen auf die Messung teilweise aufhebt.

Mechanischer Aufbau Zwar spielen die Einflüsse von Vibrationen auf den Messaufbau auf Grund der großen Wellenlängen keine so große Rolle als etwa bei optischen oder Infrarot-Aufbauten, jedoch können sie Veränderungen in den stehenden Wellenfeldern hervorrufen, was somit doch erheblichen Einfluss auf die Messung haben kann. Daher ist der gesamte Messaufbau auf einem massiven

Stahltisch aufgebaut, der zum Boden hin schwingungsarm gelagert ist.

Auf dem Tisch sind optische Schienen (Zeiss-System) angebracht, auf denen die Komponenten leicht mit Hilfe von Reitern verstellt werden können. Diejenigen Elemente, die sehr genau positioniert werden müssen, wie etwa die Linsen, sind zusätzlich noch in den anderen beiden Dimensionen durch Positionierschrauben verstellbar.

4.2.2 Messgeometrien

Nachdem die einzelnen Komponenten dargestellt wurden, sollen im folgenden Abschnitt die verschiedenen Geometrien beschrieben werden, die zur Messung dienen.

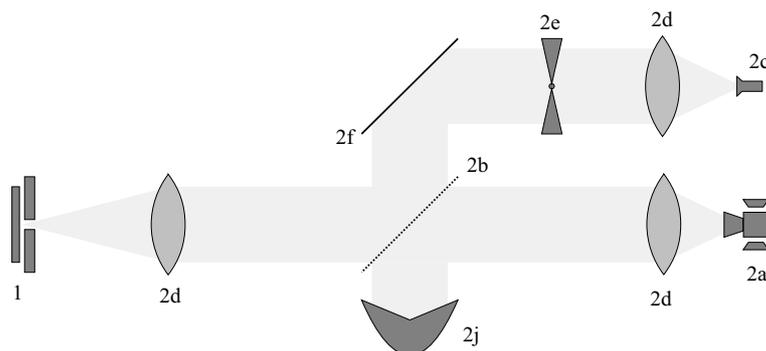


Abb. 4.5: Einfacher Reflexionsaufbau, der zur Justage dient. Bezeichnungen siehe Text.

Einfache Reflexionsgeometrie / Justage Der in Abbildung 4.5 gezeigte Messaufbau dient im Wesentlichen zum Einjustieren der Nahfeld-Einheit und der sonstigen optischen Komponenten: Die in dem BWO (2a) erzeugte Terahertz-Strahlung wird durch eine Linse (2d) kollimiert und auf einen Strahlteiler (2b) geleitet. Während die eine Hälfte des Strahls von einem Strahlsumpf (2j) absorbiert wird, wird der andere Teil auf die Nahfeld-Einheit (1) fokussiert. Die reflektierte Strahlung trifft wiederum auf den Strahlteiler und wird über einen

weiteren Spiegel (2f) auf den Chopper (2e) geleitet. Dieser zerhackt den Strahl mit einer Frequenz von etwa 70 Hz und einem Hell-Dunkel-Verhältnis von 50:50. So moduliert wird das Strahlenbündel auf die Golay-Zelle (2c) fokussiert und dort detektiert. Ein Maß für die Intensität der am Detektor ankommenden Strahlung erhält man aus der phasenrichtigen Gleichrichtung des Messsignals mittels LockIn-Technik mit der Chopperfrequenz als Referenz.

Dieser Aufbau hat als wesentlichen Vorteil die hohe Strahlungsintensität und die so verbundene schnelle Signalerfassung, was zum einen die nötige Ausrichtung der BWO in ihrem Magneten ermöglicht, zum anderen auch eine schnelle Justage der benutzten optischen Komponenten, insbesondere des Strahlteilers, der Linsen und der Nahfeld-Einheit erlaubt. Gerade die Justage der Nahfeld-Einheit stellt ein besonderes Problem dar, da sie auch bei Änderung der Messtemperatur korrigiert werden muss auf Grund der thermischen Expansion des inneren Einsatzes des Kryostaten.

Eine eigentliche spektroskopische Vermessung der Probe ist in dieser Geometrie nicht möglich, da das von der Probe reflektierte Signal um 6 bis 8 Größenordnungen kleiner ist als das an der Blende reflektierte Signal und somit nicht von diesem getrennt werden kann.

Reflexionsgeometrie mit Abstandsmodulation Um eine spektroskopische Messung zu ermöglichen, muss der von der Probe reflektierte Anteil der Strahlung eindeutig von dem von der Blende kommenden Anteil separiert werden können. Hierzu wird, wie in Abbildung 4.6 gezeigt, der Aufbau im Wesentlichen beibehalten, jedoch wird nicht mehr das ganze Messsignal durch einen Chopper moduliert, sondern der Abstand zwischen Probe und Blende mit Hilfe des in der Nahfeld-Einheit vorhandenen Piezobenders moduliert (1b), was im Messsignal zu einer Modulation ausschließlich des aus dem Nahfeld resultierenden Anteils führt. Der von der Blende reflektierte konstante Untergrund wird elektronisch durch einen Hochpass herausgefiltert beziehungsweise bei der anschließenden LockIn-

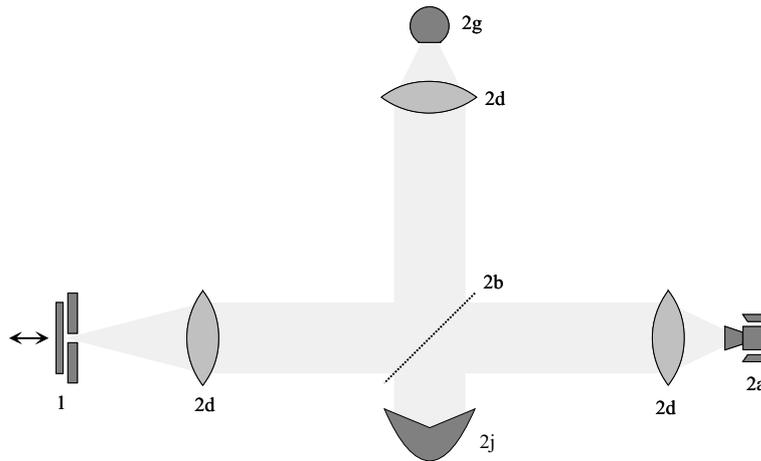


Abb. 4.6: Reflexionsaufbau zur spektralen Messung im Nahfeld. Bezeichnungen siehe Text.

Verstärkung unterdrückt.

Um die geringen Signalstärken detektieren zu können, wird an Stelle der Golay-Zelle das empfindlichere auf 1.3 K gekühlte Si-Bolometer (2g) benutzt.

Mit diesem Aufbau sind spektroskopische Messungen gerade bei Raumtemperatur möglich, das erreichte Signal-zu-Rausch-Verhältnis beträgt abhängig vom Blendendurchmesser bis zu 1000.

Reflexionsaufbau mit Michelson-Kompensation Die starke von der Blende reflektierte Leistung hat sich bei den Messungen als nennenswerte Beschränkung herausgestellt. Dies hat mehrere Gründe:

- Bei einem Frequenzwechsel ändert sich die Leistung der Quellen gemäß Abbildung 4.4 um bis zu eine Größenordnung. Dies führt zu einem Sprung in der Untergrundstrahlung am Bolometer, wodurch dieses bis zu 20 Sekunden benötigt, um wieder in ein thermisches Gleichgewicht zu gelangen. Dieser Effekt bewirkt die relativ lange Messzeit von etwa 30 Sekunden pro Messpunkt, wodurch eine Messung mit typischerweise 100 Messpunkten bis zu 45 Minuten dauert. Zwar ist die Apparatur sowohl mechanisch als auch elektronisch sehr stabil, jedoch müssen, um absolute Reflektivitäten

zu erhalten, neben der eigentlichen Probe auch noch die Referenzprobe unter vergleichbaren Bedingungen gemessen werden, was gerade bei Tieftemperaturmessungen einige Schwierigkeiten auf Grund der nötigen hohen Temperaturstabilität darstellt.

- Die frequenzabhängige Untergrundstrahlung führt zu verschiedenen hohen Arbeitstemperaturen im Bolometer. Da die Empfindlichkeit des Bolometers jedoch von der Basistemperatur abhängt, variiert diese auch mit der Frequenz, was die Messungen verfälschen kann.

Es hat sich gezeigt, dass eine Unterdrückung der Untergrundstrahlung die Messung erheblich verbessern kann. Daher wurde der Aufbau wie in Abbildung 4.7 erweitert:

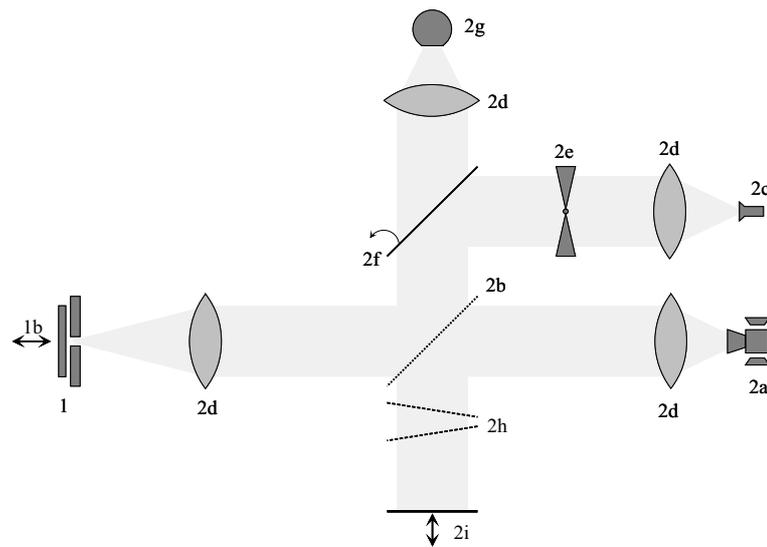


Abb. 4.7: Reflexionsaufbau mit Michelson-Kompensation zur Untergrundunterdrückung. Bezeichnungen siehe Text.

Der bisherige Strahlsumpf (2j) wird durch einen Referenzarm ersetzt, der durch einen computergesteuerten Spiegel (2i) abgeschlossen wird. Dieser Strahl, dessen Phase durch die Spiegelposition eingestellt werden kann, interferiert nun wie bei einem Michelson-Interferometer mit dem von der Blende reflektierten

Strahl. Stellt man nun einen Gangunterschied von einem halbzahligem Vielfachen der Wellenlänge ein, und reguliert durch die beiden Polarisatoren (2h) die Intensität des Referenzarmes so, dass sie der des Messarmes entspricht, so kann man nahezu perfekte destruktive Interferenz im Detektionsarm erzeugen und somit den von der Blende erzeugten Untergrund wirkungsvoll neutralisieren. Um das Interferometer entsprechend abzugleichen wird als Detektor die Golay-Zelle mit dem vorgeschalteten Chopper benutzt, indem der Spiegel (2f) in den Strahlengang geklappt wird. Nach dem Abgleich wird dieser wieder entfernt und die eigentliche Messung mit dem Bolometer durchgeführt.

Abbildung 4.8 zeigt die Wirkungsweise der Untergrundunterdrückung. Hier wurde die Spiegelposition verändert und gleichzeitig das Signal an der Golay-Zelle aufgenommen. Die Messung ergibt den erwarteten Verlauf und kann gut mit

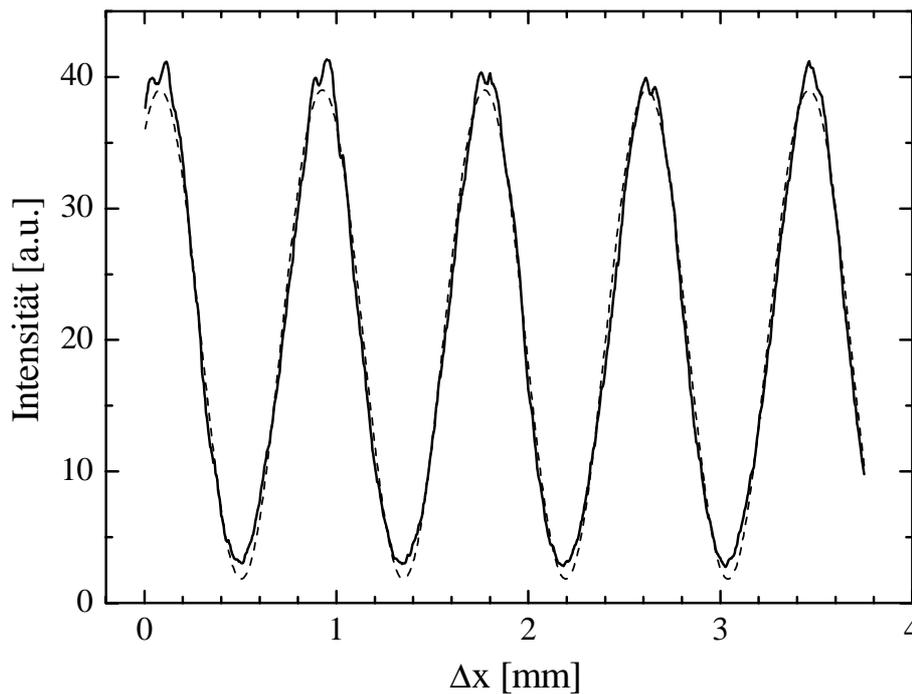


Abb. 4.8: Abhängigkeit der detektierten Intensität in Abhängigkeit des Verfahrweges des Referenzspiegels bei einer Wellenzahl von 7 cm^{-1} . Die durchgezogene Linie zeigt die Messwerte, die gestrichelte eine Anpassung mit Gleichung (4.1).

Hilfe der theoretisch aus einer Überlagerung zweier ebener Wellen resultierenden Gleichung für die Intensität angepasst werden:

$$I(\Delta x) = \bar{a} \cdot \left(1 + b \cdot \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2(\Delta x + \Delta x_0) \right) \right), \quad (4.1)$$

wobei \bar{a} die gemittelte Amplitude aus den beiden Armen und b das Auslöschungsverhältnis ist. Der Parameter Δx_0 dient lediglich zur Anpassung eines Offsets, λ ist die Wellenlänge.

Der Fit ergibt ein Auslöschungsverhältnis von $91.1\% \pm 0.3\%$, wodurch eine effektive Unterdrückung des Untergrundsignals um eine Größenordnung gewährleistet wird. Die aus dem Fit resultierende Wellenlänge von (1.6906 ± 0.0007) mm stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit der eingestellten Wellenlänge von 1.6900 mm überein. Somit kann diese Methode auch zur Eichung der Frequenzen der BWOs benutzt werden.

Allerdings ergeben sich auch bei dieser Methode zwei Nachteile: Zum einen muss das Interferometer für jede einzelne Frequenz neu abgestimmt werden, was jedoch auf Grund des computergesteuerten Schrittmotors des Referenzspiegels einfach und schnell bewerkstelligt werden kann. Zum anderen kann in dieser Geometrie die Frequenzmodulation der Quelle und die damit verbundene Reduzierung der stehenden Wellen nicht benutzt werden. Dies erweist sich gerade bei den Tieftemperaturmessungen als Problem.

Zusammenfassung Die drei hier vorgestellten Messgeometrien können leicht ineinander umgebaut werden, insbesondere müssen hierbei keine aufwendig zu justierenden Elemente wie Quellen, Detektoren Linsen oder Strahlteiler bewegt werden. Somit kann bei Bedarf leicht von einer Messanordnung in die andere umgeschaltet werden. Abbildung 4.9 zeigt eine Abbildung des Submillimeter-Spektrometers.

Allgemein sind die Strahlengänge, abgesehen von stehenden Wellen, nicht sehr sensitiv auf Dejustage und sind deshalb relativ einfach zu justieren, wobei eine erste grobe Justage mit einem sichtbaren Laserstrahl sinnvoll ist.

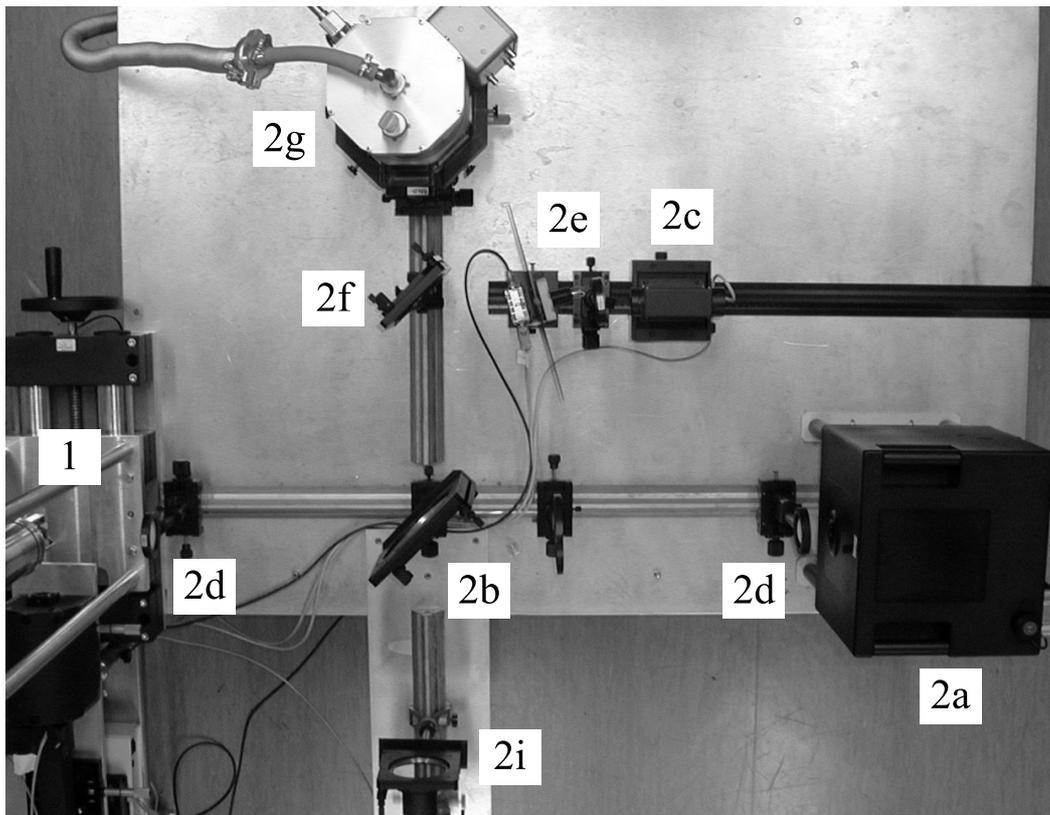


Abb. 4.9: Foto des Submillimeter-Spektrometers.

4.3 Abstandsmessung

Da der Abstand zwischen Probe und Blende gemäß Gleichung (3.42) exponentiell in das Messsignal eingeht, bedarf es bei der Messapparatur einer exakten Abstandsmessung. Hier wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für technische Optik an der Universität Stuttgart ein konfokales Mikroskop entwickelt, das die Aufnahme quantitativ dreidimensionaler Bilder mit einer Auflösung von etwa 200 nm gestattet. Im Folgenden soll nun zunächst auf das allgemeine Funktionsprinzip eines konfokalen Mikroskops eingegangen werden, im Anschluss wird der Aufbau des benutzten, massiv parallelen, konfokalen Mikroskops erläutert und schließlich noch auf die Problematik der Datenerfassung und -analyse eingegangen.

4.3.1 Funktionsprinzip

Das konfokale Mikroskop unterscheidet sich grundlegend von einem konventionellen optischen Mikroskop. Während ein konventionelles Mikroskop als Messergebnis die Reflexion bzw. Transmission als Funktion eines Punktes auf die Projektion der Objektoberfläche auf eine Ebene liefert, erhält man beim konfokalen Mikroskop das quantitative dreidimensionale Relief der Probenoberfläche.

Dabei kann jedoch das Bild nicht, wie bei einem konventionellen Mikroskop, auf einmal betrachtet werden, sondern es wird jeder Bildpunkt einzeln gemessen. Um dennoch ein Relief zu erhalten, muss die Probe abgerastert werden. Das tatsächliche Relief entsteht dabei erst im Rechner. Somit lässt sich das konfokale Mikroskop in die Klasse der Rastermikroskope eingliedern.

Abbildung 4.10 zeigt ein vereinfachtes Schema eines konfokalen Mikroskops: Das Licht einer – um chromatische Fehler zu vermeiden – möglichst monochromatischen Lichtquelle passiert zunächst eine kleine Blende und wird anschließend mit Hilfe einer Linse mit möglichst hoher numerischer Apertur auf das Objekt fokussiert. Die Größe des Lichtpunktes in der Brennebene ist dabei idealerweise

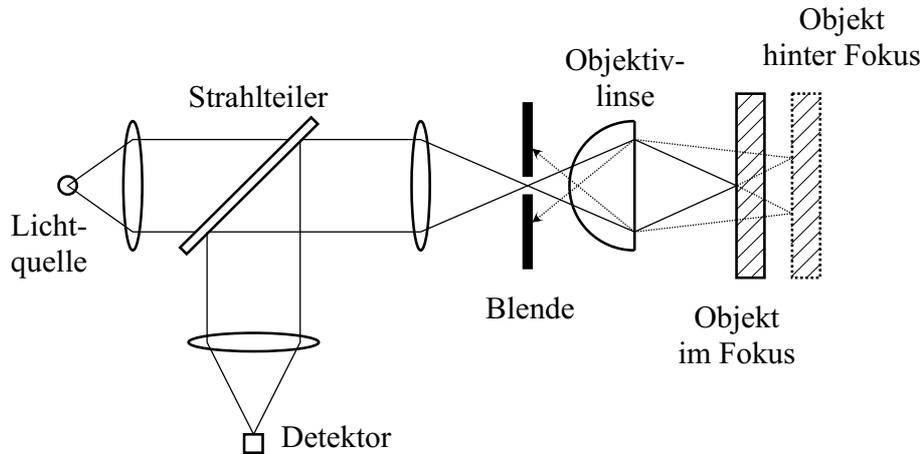


Abb. 4.10: Schematischer Aufbau eines konfokalen Mikroskops. Befindet sich das Objekt im Fokus der Objektivlinse, so trifft auf den Detektor die maximale Intensität, ansonsten trifft ein Großteil des Lichtes die Blende.

nur durch Beugung begrenzt.

Das vom Objekt reflektierte Licht wird über dieselbe Objektivlinse wieder gesammelt – daher die Bezeichnung „konfokales Mikroskop“ – und kann nur dann die Blende wieder passieren, wenn es exakt im Fokus der Objektivlinse reflektiert wurde. Nach der Blende wird das Licht durch einen Strahlteiler ausgekoppelt und seine Intensität mit einem Detektor gemessen. Licht, das abseits des Brennpunktes des Objektivs reflektiert wurde, wird größtenteils durch die Blende abgehalten.

Bewegt man als Objekt einen Spiegel durch den Fokus der Objektivlinse in z -Richtung, so kann man zeigen, dass die Intensität $I(z)$ am Detektor der Abhängigkeit [Cor96]

$$I(d) = \left| \frac{\sin [nkd(1 - \cos \theta_0)]}{nkd(1 - \cos \theta_0)} \right|^2 \quad (4.2)$$

gehört, wobei n den Brechungsindex des umgebenden Mediums (hier in Luft $n = 1$), $k = 2\pi/\lambda$ den Wellenvektor des Lichtes, λ die Wellenlänge, d den Abstand von der Brennebene und θ_0 den halben Öffnungswinkel des Strahlenbündels im Brennpunkt der Linse darstellt, für den gilt: $N.A. = n \sin \theta_0$ mit $N.A.$ als der

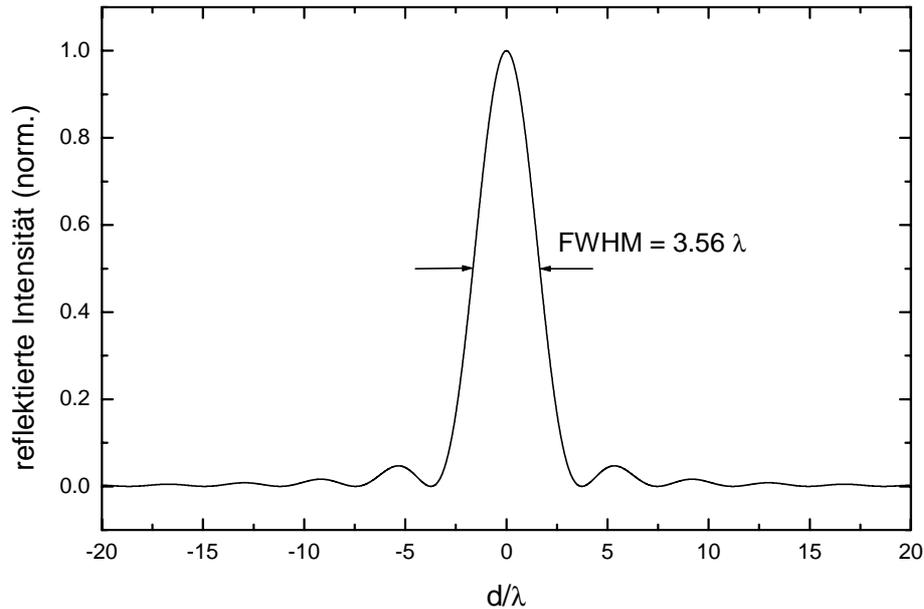


Abb. 4.11: Abhängigkeit der normierten reflektierten Intensität vom Abstand zur Brennebene für ein konfokales Mikroskop mit einer numerischen Apertur von 0.5.

numerischen Apertur der Linse.

Abbildung 4.11 zeigt diese quadrierte Spaltfunktion mit der im Experiment benutzten numerischen Apertur von 0.5. Man erkennt, dass die Halbwertsbreite¹ der Linie und somit das axiale Auflösungsvermögen in diesem Fall bei etwa der 3.6fachen Wellenlänge liegt. Allgemein gilt als Halbwertsbreite

$$FWHM = \frac{0.89\lambda}{(N.A.)^2}, \quad (4.3)$$

was bei Linsen mit hoher numerischer Apertur ein Auflösungsvermögen von bis zu $0.89 \cdot \lambda$ ermöglicht.

Neben der quantitativen Messmöglichkeit in axialer Richtung ist bei einem konfokalen Mikroskop auch die laterale Auflösung um bis zu 38% besser als bei einem konventionellen optischen Mikroskop [Cor96].

Ein entscheidender Nachteil des konfokalen Mikroskops ist jedoch, wie bereits

¹Full Width Half Maximum (FWHM) oder 3dB-Breite

oben erwähnt, die serielle Aufnahme der einzelnen Bildpunkte, was zu wesentlich längeren Messzeiten führt. Ein Ansatz, dies zu umgehen, ist die Verwendung einer sogenannten Nipkow-Scheibe. Hier wird statt der Blende eine rotierende Scheibe mit spiralförmig angeordneten Löchern benutzt. Den Detektor ersetzt ein ortsempfindlicher Detektor, etwa eine CCD-Kamera. Dreht sich nun die Scheibe, so werden abwechselnd verschiedene Punkte auf der Probe beleuchtet, und im zugehörigen Pixel der Kamera detektiert. Durch die hohe Rotationsfrequenz der Scheibe von typischerweise einigen zehn Hertz wird jeder Punkt während der Integrationszeit der Kamera mehrmals beleuchtet. Somit entsteht ein zweidimensionales Bild der Reflektivität in der Fokusebene der Objektivlinse. Durch Verfahren des Objektes in axialer Richtung erhält man für jedes einzelne Pixel ein konfokales Signal, so dass anschließend aus den Bildern die Topographie des Objektes errechnet werden kann. Ein Vorteil dieser Methode liegt neben der Zeitersparnis auch darin, dass die Probe nur in axialer Richtung bewegt werden muss, und somit auf Translationselemente in lateraler Richtung verzichtet werden kann.

4.3.2 Aufbau

Im Wesentlichen handelt es sich bei dem benutzten konfokalen Mikroskop um ein paralleles konfokales Mikroskop, wie es oben beschrieben wurde, wobei jedoch die Nipkow-Scheibe durch ein rotierendes Mikrolinsenarray ersetzt wurde. Der Vorteil dieses Aufbaus liegt darin, dass durch das Mikrolinsenarray nahezu die gesamte Intensität der Lichtquelle ausgenutzt werden kann, indem sie auf einzelne Punkte auf der Probe fokussiert wird, und nicht wie bei der Nipkow-Scheibe einfach ausgeblendet wird. Somit kann der üblich benutzte Laser als Lichtquelle durch eine billigere und einfacher zu handhabende Nahinfrarot(NIR)-LED ersetzt werden.

Abbildung 4.12 zeigt den Aufbau des benutzten konfokalen Mikroskops: Das von der NIR-LED (3a) erzeugte monochromatische Licht mit einer Wellenlänge

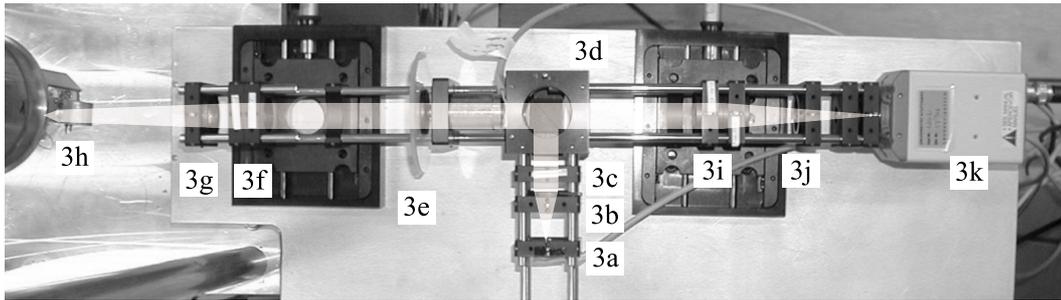


Abb. 4.12: Konfokales Mikroskop mit eingezeichnetem Strahlengang. Bezeichnungen siehe Text.

von 760 nm wird zunächst polarisiert (3b), durch eine Linse (3c) zu einem parallelen Strahl ausgerichtet und so auf einen Polarisations-Strahlteiler (3d) geführt, dass der Strahl zu 100% Richtung Probe geleitet wird. Das Lichtbündel passiert das rotierende Mikrolinsenarray (3e) und wird schließlich durch zwei weitere Linsen (3f) und eine asphärische Objektivlinse (3h) auf die Probe gerichtet. Der reflektierte Strahl trifft auf dem gleichen Weg wieder den Strahlteiler, seine Polarisation ist nun aber auf Grund des zweimaligen Durchgangs durch eine $\lambda/4$ -Platte (3g) um 90° gedreht und kann so den Strahlteiler gerade durchlaufen und durch zwei Tubuslinsen (3i) auf eine CCD-Kamera (3k) fokussiert werden. Ein weiterer Polarisator (3j) reduziert das auf die Kamera treffende Streulicht.

Die Translation in z-Richtung erfolgt durch einen Omikron Piezoslide mit einer Auflösung von bis zu 20 nm. Die Datenerfassung geschieht mit Hilfe einer Matrix PCImage Framegrabber-Karte.

4.3.3 Datenerfassung und -auswertung

Auf Grund der nötigen hohen Messgenauigkeit in z-Richtung ist es nicht möglich, für jeden einzelnen Punkt die Intensität für alle z-Schritte aufzunehmen: Jedes Bild der CCD-Kamera mit 768x512 Pixel / 256 Graustufen benötigt unkomprimiert einen Speicherplatz von 384 kByte, eine Messung mit 1 mm Messbereich und 50 nm Auflösung etwa 7.3 GByte. Daher müssen die Daten bereits während

der Messung ausgewertet werden. Hierzu werden als Speicherarchitektur für jeden Punkt zwei verschränkte Ringspeicher benutzt. In dem einen Speicher werden stets die letzten 30 Helligkeitswerte des zugehörigen Punktes gespeichert. Ist der aktuelle Messwert ein absolutes Maximum, so wird der Ringspeicher zu 60 Werten erweitert und die nächsten Werte so in ihn geschrieben, dass nach dem absoluten Maximum 30 weitere Werte stehen. Die darauf folgenden Werte werden in den zweiten Ringspeicher, der nun 30 Elemente enthalten kann, fortgeschrieben, bis wieder ein absolutes Maximum auftritt.

Auf diese Weise wird erreicht, dass am Ende der Messung für jeden Punkt 60 Messwerte symmetrisch um das absolute Maximum liegen und somit der konfokale Peak zumindest in der vollen Halbwertsbreite darin liegt. Zur weiteren Auswertung wird als absolute z-Position des Punktes die Position in der so erhaltenen Spaltkurve ermittelt, der die Fläche des Peaks zur halben Höhe hin halbiert. Somit wurden optimale Ergebnisse auch bei Streulicht oder stark kontrastreichen Objekten erhalten.

Das Verfahren führt im allgemeinen zu sehr guten Ergebnissen. Da bei der Datenaufnahme zusätzlich noch kontrolliert wird, ob die Kurve für jeden Punkt auch schmal genug ist, werden alle Punkte, die kein konfokales Signal liefern, automatisch als ungültiger Punkt erklärt. Dies geschieht etwa immer dann, wenn die Probe sehr stark reflektiert und nicht parallel zur Linse ausgerichtet ist, wenn die Probe sehr stark absorbiert, oder wenn die Probe – wie bei den hier angewendeten Abstandsmessungen – sehr scharfe Höhenmodulationen aufweist. Hierbei wird durch die große numerische Apertur der Objektivlinse ein Teil des Lichtes abgeschattet, was die Messung stark verfälscht.

Allgemein ist das Messverfahren jedoch sehr zuverlässig, fehlerhaft gemessene Punkte werden zuverlässig erkannt und können so eliminiert werden. Die Messung ist auch relativ unempfindlich gegenüber Kontrastunterschieden.

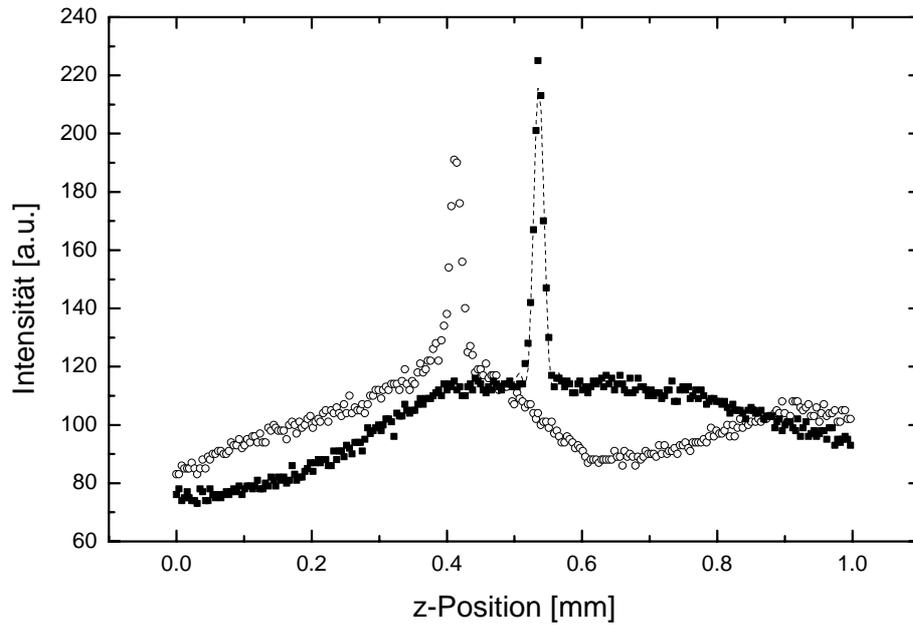


Abb. 4.13: Intensität in Abhängigkeit der Position der Probe für 2 verschiedene Probenstellen

4.3.4 Messbeispiele

Exemplarisch soll hier eine Abstandsbestimmung gezeigt werden. Abbildung 4.13 zeigt die an zwei verschiedenen Pixeln der CCD-Kamera gemessene Intensität in Abhängigkeit von der Position der Probe. Es sind dabei klar die Maxima zu erkennen. Der breite Untergrund rührt von Streustrahlung her. Der Peak lässt sich gut mit Hilfe der quadrierten Spaltfunktion (4.2) anpassen. Somit erhält man die absolute Höhe des Punktes. Die Breite der einzelnen Peaks beträgt etwa 12-15 μm und ist somit etwa um einen Faktor 4 größer als der für ein Standard-konfokales Mikroskop mit der hier verwendeten numerischen Apertur erwartete Wert von 3.56. Dies rührt von folgenden Gründen her:

- Es wird bei dem Mikroskop nicht, wie in den theoretischen Berechnungen, ein infinitesimal kleines Pinhole als Blende benutzt, sondern eine rotierende Mikrolinsenscheibe. Diese Linsen besitzen auf Grund ihrer Herstellung starke Linsenfehler. Außerdem wird ein Punkt über viele verschiedene Linsen

auf dem Array beleuchtet, die jedoch auch leicht unterschiedliche Brennweiten besitzen, was zu einer Verbreiterung der Linie führt.

- Ein weiteres Problem stellt die Objektivlinse dar. Während hier gewöhnlich normale Mikroskop-Objektive benutzt werden, die hinsichtlich Linsenfehlern optimiert wurden, ist das beim vorliegenden Aufbau nicht möglich, da die letzte Linse auf Grund der möglichst hohen numerischen Apertur sehr nah am Objekt liegen muss, was jedoch bedeutet, dass sie sich innerhalb des Kryostaten befinden muss. Da gewöhnliche Objektive allerdings aus verschiedensten Materialien bestehen, die verschiedene Wärmeausdehnungen besitzen, würden sie beim Einsatz in tiefkalter Umgebung wohl zerstört werden. Daher wird im vorliegenden Aufbau eine einzelne asphärische Linse benutzt. Diese zeigt trotz Optimierungen teilweise große Linsenfehler, die zur Verbreiterung der Linie beitragen. Außerdem stellt die starke Bildfeldwölbung dieser Linsen ein Problem hinsichtlich absoluter Messungen dar. Sie führt zu fehlerhaften Messwerten in den Randbereichen des Bildes, die jedoch gut reproduzierbar sind und in der Software automatisch mitberücksichtigt werden.
- Trotz großem Aufwand in der Schwingungsisolierung kommt es dennoch zu mechanischen Schwingungen des gesamten Aufbaus durch die nötigen Vakuumpumpen, Chopper und auch durch Unwuchten an der Mikrolinsenscheibe selbst. Dies bewirkt ebenso eine Verbreiterung der Linie.

Für die Genauigkeit des Reliefs der Probe ist jedoch nicht die Breite der Linie von so großer Bedeutung; diese würde nur interessant sein, wenn man zwei Punkte, die entlang der z -Richtung liegen, trennen wollte, wie dies etwa in der Fluoreszenz-Mikroskopie angewendet wird. Für die Erstellung des Reliefs ist lediglich die Genauigkeit von Interesse, mit der die Lage des Peaks bestimmt werden kann. Hier geht neben der Linienbreite aber auch stark die Anzahl der Punkte in z -Richtung ein. Für das vorliegende Mikroskop liegt die Messgenauigkeit bei etwa

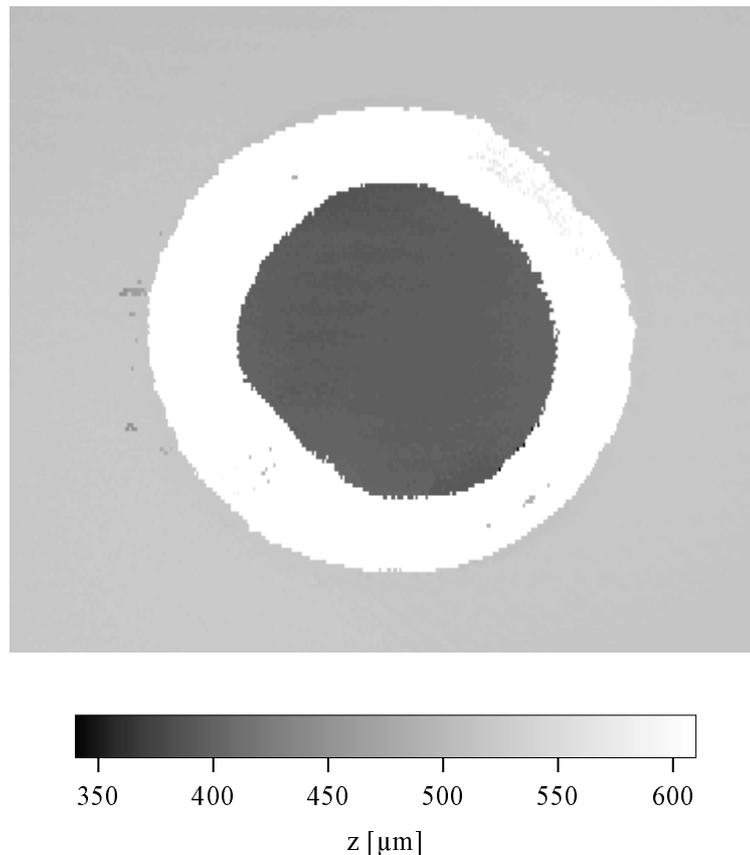


Abb. 4.14: Bild des konfokalen Mikroskops: Es blickt durch die Blende auf die Probe. In Graustufen ist die Höhe kodiert. Die Größe des gezeigten Ausschnittes beträgt $400 \times 300 \mu\text{m}$.

200 nm.

Abbildung 4.14 zeigt eine Messung des konfokalen Mikroskops. Dabei ist außen die Oberfläche der Blende zu erkennen, durch deren Loch man auf die Probe blickt. Dieses Bild enthält vollständige dreidimensionale Informationen, die Höheninformation ist in Graustufen dargestellt. Die durch die asphärische Linse entstehende Bildfeldwölbung für zentrumsferne Punkte wurde bereits korrigiert. Der weiße Kreis, der zwischen Probe und Blende liegt, resultiert aus ungültigen Messungen, die wie oben beschrieben von der großen numerischen Apertur der Objektivlinse und die dadurch entstehenden Abschattungseffekte herrühren.

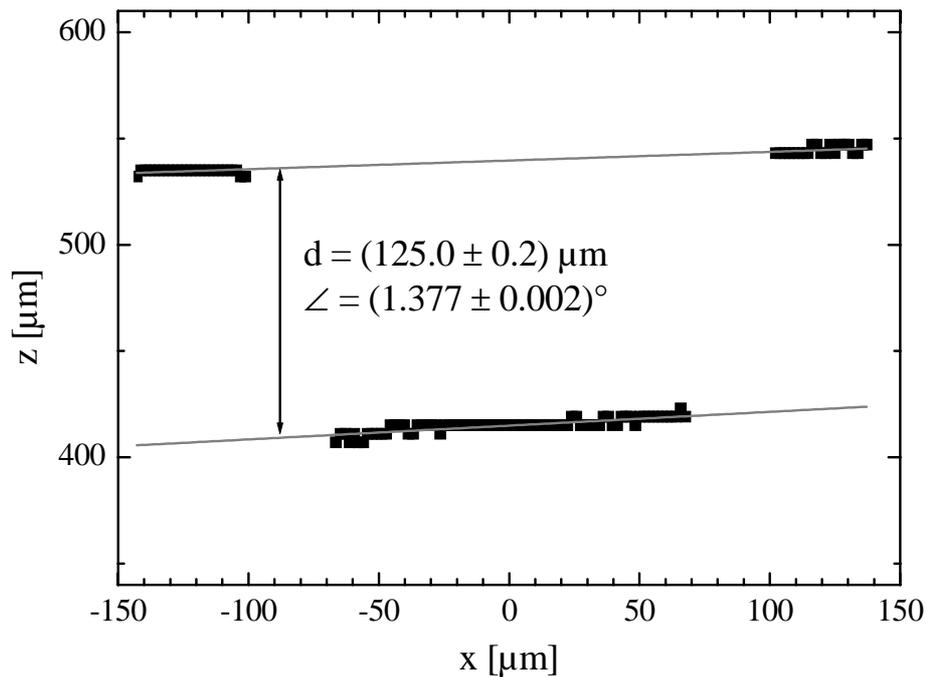


Abb. 4.15: Querschnitt durch das in Abbildung 4.14 dargestellte Bild.

Abbildung 4.15 zeigt einen Schnitt durch das Bild. Die obere Linie stellt dabei die Blendenoberfläche dar, die untere Linie die Probe. Der Abstand der beiden Linien stellt direkt den Abstand zwischen Probe und Blende dar, in diesem Fall $125\ \mu\text{m}$. Die gegenseitige Verkippung der Linien zueinander signalisiert, dass die Probe nicht ideal parallel zur Blende ist, sondern – in dieser Richtung – um 1.4° verkantet ist.

Somit gibt diese Messmethode nicht nur Aufschluss über den mittleren Abstand der Probe zur Blende wie die meisten anderen für diesen Einsatz möglichen Messverfahren (etwa kapazitive Abstandsmessung ect.), sondern liefert außerdem Daten zur Verkippung und zur Oberflächenstruktur der Probe. Da in dem Blendenloch auch exakt die Stelle der Probe zu sehen ist, die auch später mit der spektroskopischen Messung untersucht wird, ist auch eine zusätzliche optische Probeninspektion möglich.

4.4 Tiefe Temperaturen

Um die Probe abzukühlen, wurde ein Einsatz für einen optischen Kryostaten konstruiert, an den die Nahfeld-Einheit montiert werden kann. Dabei befindet sich diese auf einem um 90° drehbaren Rahmen, der unter einem mit flüssigem Helium gefüllten Tank hängt. Die thermische Ankopplung der Probe geschieht mit Hilfe von gasförmigem Helium als Austauschgas. Desweiteren ist der Kryostat mit einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Strahlungsschild ausgestattet, um eine möglichst lange Standzeit zu erreichen.

Wie in Abbildung 4.1 gezeigt, wird die Submillimeter-Strahlung über Teflonfenster in den Kryostat geleitet, wobei sich ein Fenster zwischen Umgebungsluft und Isoliervakuum befindet und ein zweites das Isoliervakuum gegen das Austauschgas begrenzt. Durch zwei weitere Fenster, jedoch aus Quarzglas, geschehen die konfokalen Abstandsmessungen. Die Fenster sind dabei mit Indium gedichtet, die zwei Fensterpaare liegen im rechten Winkel zueinander, so dass durch Drehen der Nahfeld-Einheit um diesen Winkel in der einen Stellung die Submillimeter-Messung, in der anderen Stellung die konfokale Abstandsmessung durchgeführt werden kann.

Die Temperaturmessung erfolgt über einen CernoxTM-Sensor, der sich direkt am Probenhalter befindet. Zum Heizen der Probe dient ein Widerstandsheizler. Die Temperaturregelung übernimmt ein Lakeshore[®] 340 Temperature Controller.

4.5 Steuerung der Apparatur

Die gesamte Apparatur wird über einen PC gesteuert. Abbildung 4.16 zeigt das Steuerschema, im Anhang ist eine genauere Beschreibung der einzelnen Geräte zu finden.

Die Programmierung erfolgte größtenteils mit Hilfe von LabviewTM von Natio-

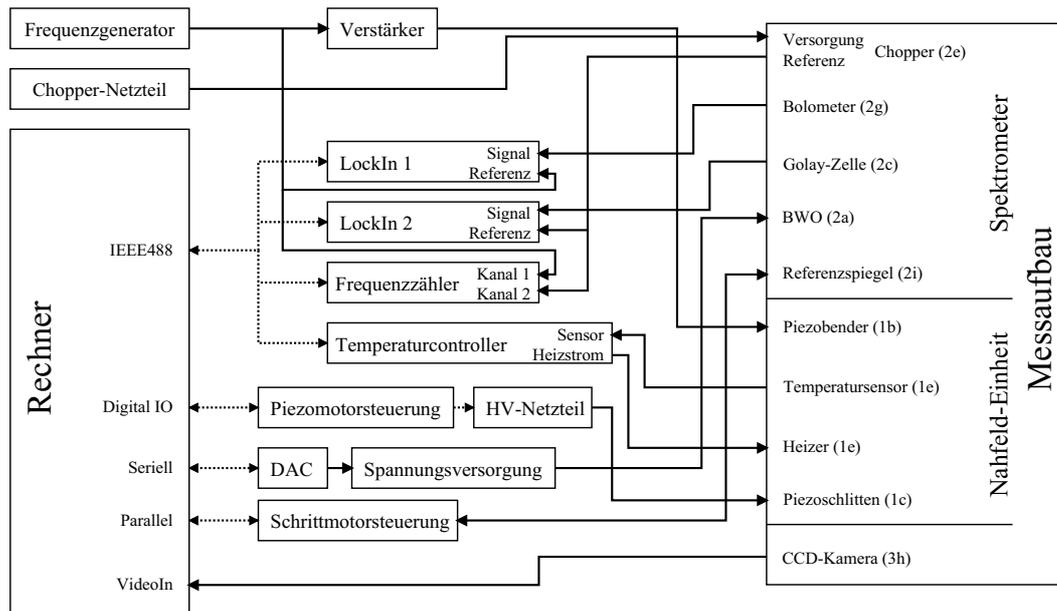


Abb. 4.16: Schema für die Steuerung der Messapparatur. Analoge Leitungen sind hierbei durchgezogen, digitale gestrichelt dargestellt.

nal InstrumentsTM, wobei die Teile, bei denen eine hohe Verarbeitungsgeschwindigkeit benötigt wurde, wie etwa die Bildverarbeitung des konfokalen Mikroskops, in Visual C++ von Microsoft implementiert wurden und als dynamic link library (dll) in die LabviewTM-Steuerung eingebunden wurden. Die entstehenden Daten können im Steuerprogramm bereits während der Messung ausgewertet werden oder als Rohdaten gespeichert werden und mit konventionellen Datenauswertesystemen wie etwa Origin[®] von Microcal oder TransformTM von Research Systems Inc. weiterverarbeitet werden. Mit Hilfe von Protokolldateien werden automatisch die verschiedenen Einstellungen der Geräte, wie etwa Messbereiche, Zeitkonstanten, mitprotokolliert, so dass sich ein lückenloses Messprotokoll ergibt.

4.6 Referenzprobe

Mit dem vorliegenden Aufbau können prinzipiell nur relative Messungen durchgeführt werden, da die am Detektor auftreffende Leistung nicht nur von der Ei-

genschaft der Probe, sondern von vielen weiteren Elementen wie etwa der emittierten Leistung der Quelle, der Transmissionen durch die optischen Elemente, der gebildeten Stehwellen, der Chopperfrequenz, dem Abstand zwischen Probe und Blende abhängt. Diese Liste ließe sich beliebig fortsetzen. Um all diese instrumentellen Faktoren zu eliminieren, sind stets zwei Messungen nötig, wobei die beiden Spektren im Anschluss durcheinander geteilt werden können, und sich somit ein relatives Spektrum ergibt.

Um dennoch absolute Messungen zu ermöglichen, kann in der zweiten Messung eine Probe benutzt werden, deren Reflektivität bekannt ist. Hierbei bieten sich gute Metalle an, die eine Reflektivität von annähernd 100% aufweisen. An diese Referenzproben sind jedoch weitere Anforderungen gestellt. Ein Austausch von Probe und Referenz ist nicht möglich, da dadurch die Stehwellen in der Apparatur verändert würden; deshalb müssen Probe und Referenz gemeinsam auf dem Probenhalter platziert werden, der Austausch geschieht dann lediglich durch Verschieben des Probenhalters mit Hilfe der Piezomotoren. Dies impliziert jedoch, dass die Probe und die Referenz annähernd – d.h. in der Größenordnung von einigen μm – dieselben Dicken aufweisen müssen, um nicht an der Blende anzustoßen. Da dies mit getrennten Proben schwer möglich ist, hat sich als beste Möglichkeit ergeben, eine Probe zu benutzen, die in zwei Teile aufgeteilt ist, von denen einer die zu messende Substanz, der andere eine bekannte Referenz aufweist. Dies kann bewerkstelligt werden, indem auf einen Teil der eigentlichen Probe ein dünner Metallfilm aufgebracht wird, der dann als Referenz benutzt wird. Die Probleme, die sich hierdurch gerade bei tiefen Temperaturen ergeben können, werden in Kapitel 6.2 beschrieben.

Kapitel 5

Messungen

In diesem Kapitel sollen erste Messungen mit dem entwickelten Nahfeld-Spektrometer gezeigt werden. Da es sich um ein völlig neues Messkonzept handelt, wurden zunächst Messungen durchgeführt, um die Apparatur zu charakterisieren und deren Einsatzmöglichkeiten zu spezifizieren. Im zweiten Teil des Kapitels werden dann Messungen bei Raumtemperatur an biologischen Systemen gezeigt. Tieftemperaturmessungen konnten bisher noch nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Gründe hierfür werden im nächsten Kapitel aufgezeigt.

5.1 Charakterisierungsmessungen

In Kapitel 3 wurden die theoretischen Grundlagen der Beugung an einer runden Blende hergeleitet. Hier sollen diese nun mit experimentellen Daten verglichen werden. Dies bietet zum einen die Möglichkeit, die Funktionsfähigkeit des Spektrometers zu beweisen, zum anderen stellen diese Messungen auch einen Test an die Korrektheit der theoretischen Überlegungen und Simulationen dar. Hierbei sei besonders zu erwähnen, dass die benutzte Messanordnung nahezu den theoretischen Annahmen entspricht. Derartige Messungen wurden bisher nicht durchgeführt, da, wie in Kapitel 2 beschrieben wurde, die bisher eingesetzten Nahfeld-Mikroskope entweder anstelle der freien Wellenausbreitung Wellenleiter

bzw. Glasfasern benutzt, oder anders geartete Blende verwendet wurden.

5.1.1 Auflösung

Zunächst soll auf die räumliche Auflösung des Mikroskops eingegangen werden. Dazu wurde eine Probe hergestellt, wie sie schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Auf einer Glasplatte wurde zunächst eine Schicht Aluminium mit einer Schichtdicke von 1000 nm aufgedampft, deren Reflektivität als 100% angenommen werden kann. Anschließend wurde die Hälfte der Platte derart mit einem Mikrowellenabsorber beschichtet, dass sich ein scharfer Übergang zwischen dem Aluminium-Teil und dem Absorber-Teil ergab. Diese Probe wurde in die Nahfeld-Einheit eingebaut. Als Apertur wurde eine Silber-Blende mit einem Lochdurchmesser von 200 μm und einer Dicke von 10 μm benutzt. Nun wurde die Blende im Abstand von 7 μm über dieses Interface bewegt und für jeden Punkt die Reflexion der Probe bei einer Frequenz von 180 GHz, was einer Wellenlänge von 1.67 mm entspricht, gemessen.

Abbildung 5.2 zeigt die so erhaltenen Daten. Die gestrichelte Linie stellt dabei eine Anpassung dar. Hierzu wurde die relative Fläche $A(x)$ der Aluminiumschicht, die sich unter dem Loch befindet, in Abhängigkeit der Position berechnet. Es gilt für $|x| \leq a$:

$$A(x) = \int_{-a}^x 2 \sqrt{a^2 - x'^2} dx =$$

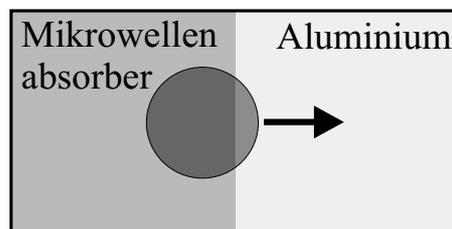


Abb. 5.1: Probe zur Messung der räumlichen Auflösung. Der Kreis deutet die Blende an.

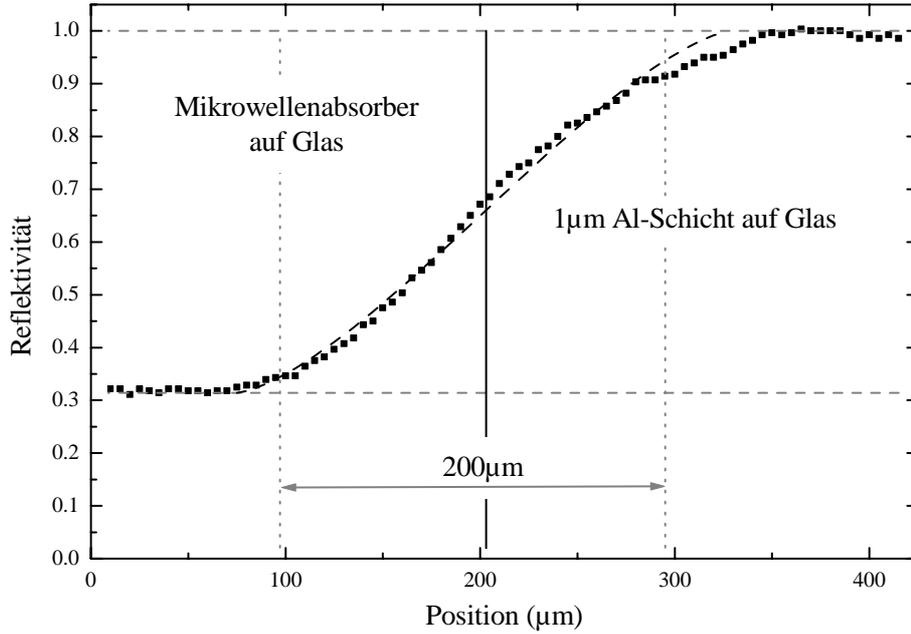


Abb. 5.2: Linescan über die in Abbildung 5.1 gezeigte Probe. Die Punkte stellen die Messwerte mit einem Blendendurchmesser von $200\ \mu\text{m}$ und einer Frequenz von $180\ \text{GHz}$ ($\lambda = 1.67\ \text{mm}$) dar; die gestrichelte Linie stellt den theoretischen Verlauf gemäß (5.2) dar.

$$= x\sqrt{a^2 - x^2} + a^2 \arcsin \frac{x}{a} - \pi \quad (5.1)$$

Nimmt man nun eine konstante Strahlungsleistung hinter dem Loch an, so kann man die resultierende Reflektivität berechnen zu:

$$R(x) = (R_{\text{Aluminium}} - R_{\text{Absorber}}) \cdot \frac{1}{a^2\pi} \left((x - x_0)\sqrt{a^2 - (x - x_0)^2} + a^2 \arcsin \frac{x - x_0}{a} - \pi \right) + R_{\text{Absorber}} \quad (5.2)$$

Hierbei stellt $R_{\text{Aluminium}}$ bzw. R_{Absorber} die Reflektivitäten des Aluminiums und des Absorbermaterials dar, die als 1 angenommen bzw. als 0.314 aus dem konstanten Anteil bestimmt wurden. Eine numerische Anpassung an die Messdaten liefert den effektiven Blendendurchmesser $2a = (255 \pm 4)\ \mu\text{m}$. Diese Abweichung von dem tatsächlichen Blendendurchmesser von $200\ \mu\text{m}$ lässt sich durch den Abstand zwischen der Probe und der Blende erklären, in dem sich die evaneszente

elektromagnetische Welle aufweitet. Für die Abweichungen der Anpassung von den Messwerten lassen sich verschiedene Argumente anführen: Eine nicht homogene Feldverteilung hinter der Blende, die auch in Abbildung 3.4 erkennbar ist, sollte zu einer allerdings nur symmetrischen Abweichung führen. Die Asymmetrie kann von den beiden benutzten Materialien – einem Leiter und einem Absorber – herrühren, die das Nahfeld unterschiedlich beeinflussen, wodurch der resultierende tatsächliche Blendendurchmesser auf den beiden Seiten verschieden sein kann.

Die obige Messung zeigt jedoch, dass die elektromagnetische Strahlung in den Bereich hinter dem Loch eindringen kann und dass diese Strahlung auch auf den Bereich hinter der Blende beschränkt ist. Somit konnte gezeigt werden, dass durch den Aufbau tatsächlich die räumliche Auflösung von der beugungsbeschränkten Auflösung, die bei 1.22λ oder hier 2 mm liegt, auf $255 \mu\text{m}$ oder etwa $\lambda/7$ verbessert werden konnte. Mittels mathematischer Verfahren, wie Entfaltung, ist die Auflösung in speziellen Fällen weiter zu verbessern. Weiterhin lässt sich durch Benutzung von noch kleineren Blenden eine Auflösung bis mindestens $\lambda/15$ erreichen. Jedoch muss hierbei beachtet werden, dass die Transmission durch die Blende gemäß Gleichung (3.42) mit a^4 geringer wird und somit das Signal-zu-Rausch Verhältnis schlechter wird.

5.1.2 Abstandsabhängigkeit

Eine weitere theoretische Vorhersage stellte die exponentielle Abhängigkeit des von der Probe reflektierten Signals von dem Abstand zwischen Probe und Blende dar. Daher wurden Messungen durchgeführt, bei denen der Abstand zwischen der Blende mit einer Dicke von $10 \mu\text{m}$ und einem Lochdurchmesser von $200 \mu\text{m}$ und einem in diesem Wellenlängenbereich ideal reflektierenden Silberspiegel sukzessive vergrößert wurde. Die entsprechenden Daten sind in einfach logarithmischer Auftragung in Abbildung 5.3 dargestellt.

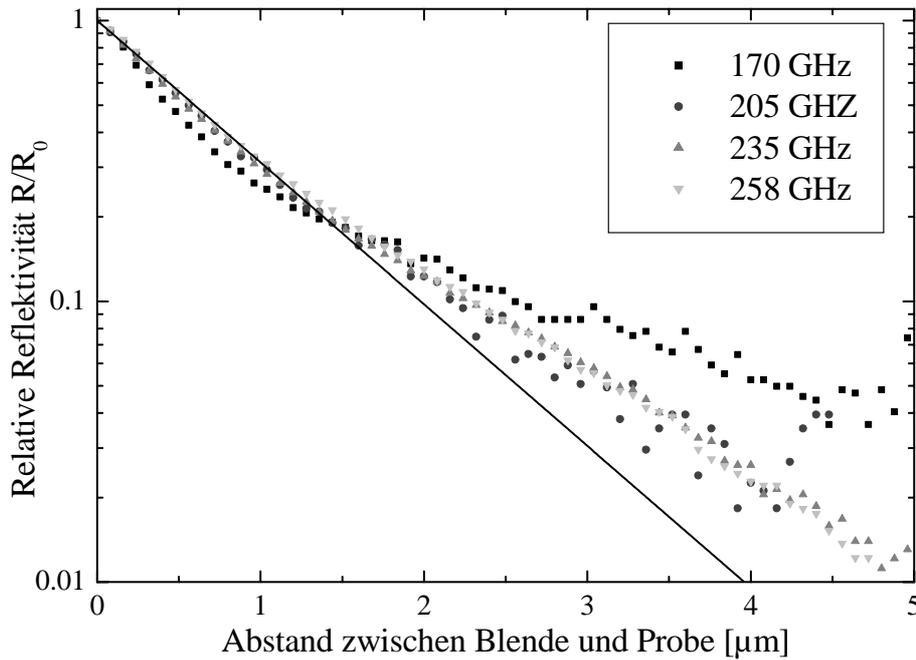


Abb. 5.3: Abhängigkeit der Reflektivität vom Abstand zwischen Probe und Blende für verschiedene Frequenzen. Die gestrichelte Linie zeigt den theoretisch erwarteten exponentiellen Verlauf.

Wie man aus der Abbildung erkennt, folgt die von dem Silberspiegel im Nahfeld reflektierte Leistung in Abhängigkeit vom Abstand zwischen der Blende und dem Spiegel sehr gut einem exponentiellen Verlauf, es gilt also gemäß Gleichung (3.42):

$$\frac{P(0, 0, z)}{P(0, 0, z \rightarrow +0)} = \exp\left(-\frac{z}{ta}\right) \quad (5.3)$$

Hierbei sei jedoch darauf hingewiesen, dass das Signal wesentlich schneller abfällt als von der Theorie vorhergesagt. Während die Theorie einen Wert für t von 1.126 vorhergesagt, sind die Werte aus der Messung um etwa einen Faktor 250 kleiner. In Tabelle 5.1 sind die einzelnen Werte dargestellt. Die Abweichungen lassen sich dadurch erklären, dass im benutzten Aufbau in Reflexion gemessen wird und somit die Strahlung zweimal die Blende passieren muss, wodurch der Abstand zwischen Probe und Blende wesentlich stärker in die Messung mit eingeht. Außerdem nimmt die Theorie eine unendlich dünne Blende an, was auch

Frequenz	t
170 GHz	0.0039 ± 0.0002
205 GHz	0.0043 ± 0.0001
235 GHz	0.0043 ± 0.0001
258 GHz	0.0046 ± 0.0001

Tabelle 5.1: Fitparameter t aus Gleichung (5.3) für verschiedene Frequenzen.

die Abweichungen vom exponentiellen Verlauf erklären kann.

Desweiteren kann man aus der Grafik und der Tabelle erkennen, dass die Abstandsabhängigkeit wenn überhaupt nur sehr schwach von der benutzten Frequenz abhängt. Die Abweichungen insbesondere bei der Messung mit 170 GHz bei großen Abständen sind in der niedrigen Intensität der Strahlung begründet, die zum einen auf Grund der Quellen bei dieser Frequenz niedriger ist, zum anderen aber auch das Nahfeld-Signal bei größeren Wellenlängen und konstantem Blendendurchmesser mit λ^4 abnimmt.

Insgesamt konnte durch diese Probemessungen gezeigt werden, dass die Apparatur im Nahfeld-Regime arbeitet und die an die Konstruktion gestellten Anforderungen in Hinblick auf Breitbandigkeit und räumliche Auflösung erfüllt.

5.2 Biologische Proben

Nachdem mit den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Charakterisierungsmessungen die Funktionalität der Apparatur demonstriert werden konnte, wurden zunächst spektroskopische Untersuchungen an biologischen Proben durchgeführt. Idee dieser Messungen war es, in einem bisher recht unzugänglichen Messbereich Aussagen über die verschiedenen Absorptionseigenschaften unterschiedlicher Gewebesorten zu treffen. Dies ist in zweierlei Hinsicht von Bedeutung. So kann durch entsprechende unterschiedliche Absorptionen innerhalb einer Probe die Möglichkeit bestehen, ein bildgebendes Verfahren in diesem Frequenzbereich

zu etablieren, wodurch unter Umständen nicht nur verschiedene Gewebesorten, sondern auch beispielsweise defekte bzw. karziogene Stellen von gesundem Gewebe unterschieden werden könnten. Hierbei stellt die benutzte reflektive Nahfeld-Spektroskopie eine wichtige Methode für eine derartige Entwicklung dar: Die organischen Proben zeichnen sich oftmals durch eine sehr hohe Absorption aus, was Messungen in Transmission nahezu unmöglich macht, es sei denn, es liegen sehr dünne Proben vor. Auch Reflexion ist durch die geringe reflektierte Intensität kaum möglich. Die hier benutzte Nahfeld-Spektroskopie misst direkt die Absorption, da die evaneszente Welle durch die Probe abgeschwächt wird und somit die an der Blende reflektierte Strahlung durch das Feld hinter der Blende modifiziert wird. Durch die exponentielle Abhängigkeit des Signals vom Abstand zur Blende wird die Methode sehr oberflächensensitiv, weshalb auch die Messung von stark absorbierenden Materialien möglich wird.

Die hohe Absorption der biologischen und medizinischen Proben rührt hauptsächlich von dem hohen Wasseranteil her. Messungen an flüssigem, ungebundenem Wasser bei Raumtemperatur haben gezeigt, dass die Absorption im Frequenzbereich von 60 GHz bis 1 THz sehr gut einem Wurzelgesetz $P_{\text{abs}} \propto \nu^{1/2}$ folgt, wobei die absoluten Werte bereits ab einer Frequenz von 200 GHz über 100 cm^{-1} liegen [Thr95, Ron97]. Das Wasser sollte demnach eine hohe, aber recht breitbandige Absorption zeigen, schmale Linien erwartet man nicht.

In der Molekülspektroskopie hingegen beobachtet man schmale Linien, die von Schwingungen der einzelnen Atome gegeneinander herrühren. Die Frequenzen dieser Schwingungen liegen jedoch typischerweise im infraroten Spektralbereich. Bei den Makromolekülen, wie sie in biologischen Systemen etwa in Form von Proteinen vorkommen, gibt es jedoch nicht nur diese einfachen chemischen Bindungen, sondern diese Moleküle falten sich in bis zu 3 weiteren Ordnungen. Dadurch kann es zu Schwingungen größerer – und somit schwererer – Teile des Moleküls kommen, deren Frequenz im untersuchten Messbereich liegen kann. Solche als kollektive Moden bezeichneten Schwingungen sind zwar theoretisch vor-

hergesagt [You90, Zhu90, Fen91], jedoch konnten sie bisher wenn überhaupt nur ansatzweise nachgewiesen werden [Mar00]. Grund hierfür stellt die Messmethode der Time-Domain-Spektroskopie dar, die für die bisherigen Messungen benutzt wurde. Hierbei wird ein wenige Femtosekunden langer Laserstrahl auf eine elektrisch vorgespannte Halbleiterstruktur fokussiert, wodurch in dieser kurzzeitig Elektron-Loch-Paare erzeugt werden. Der damit verbundene kurzzeitige Stromfluss generiert sehr breitbandige THz-Strahlung von einigen 10 GHz bis etwa 4 THz. Dieser Strahl wird auf die Probe gebracht, und anschließend mit entweder einer gleichartigen Halbleiterstruktur [Nus98] oder optisch mit Hilfe eines elektrooptischen Kristalls [Jia03] detektiert. Diese Art von Submillimeter-Spektrometer hat zwar den Vorteil, dass zeitabhängige Messungen möglich sind, sogar zu höheren Frequenzen als mit den BWOs, jedoch ist die spektrale Auflösung schlechter als 1 cm^{-1} , weshalb sehr scharfe Linien nicht aufgelöst werden können. Das hier benutzte Spektrometer hingegen besitzt eine Frequenzauflösung von $6 \cdot 10^{-4}$, also bis zu 0.001 cm^{-1} .

Mit dem Nahfeld-Spektrometer sind zunächst nur relative Messungen möglich. Daher können nur zwei verschiedene Proben miteinander verglichen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung einer Probe, bei der an zwei verschiedenen Stellen gemessen wird. Dies wurde bei den folgenden Messungen angewendet, indem bei den vorliegenden Proben zwei verschiedene Gewebesorten innerhalb derselben Probe vermessen wurden. Im Folgenden sollen die unterschiedlichen Systeme vorgestellt und die Messergebnisse dargestellt werden:

5.2.1 Schwarzwälder Schinken

Als erstes System wurde Schwarzwälder Schinken gewählt, bei dem die beiden benutzten Gewebesorten – der rosafarbene Fleischanteil und der weiße Fettanteil – auch gut im Sichtbaren voneinander getrennt werden konnten. Aus einer etwa $700 \mu\text{m}$ dicken Scheibe wurde eine quadratische Probe herausgeschnitten, die je

zur Hälfte aus Fett und Fleisch bestand. Als Blende wurde eine kommerzielle Blende gewählt mit einer Dicke von 10 μm und einem Durchmesser von 200 μm . Der Abstand zwischen Probe und Blende betrug 3 μm . Es wurden daraufhin 6 Messungen in einem Spektralbereich von 5.6 bis 8.2 cm^{-1} durchgeführt, davon jeweils 3 Messungen auf dem Fettanteil und 3 Messungen auf dem Fleischanteil. Im oberen Teil von Abbildung 5.4 sind die Rohdaten der 6 Messungen aufgetragen. Die gestrichelten Linien sind dabei die Daten des Fettanteils, die durchgezogenen die des Fleischanteils.

Zunächst erkennt man einen relativ ähnlichen Verlauf der einzelnen Kurven sowie ausgeprägte Minima. Diese rühren zum einen von stehenden Wellen in der Apparatur her, zum anderen spiegelt sich in ihnen die von den Quellen abgegebene Leistung wieder, die wie in Abbildung 4.4 stark nicht-monoton ist. Betrachtet man die Linien jedoch genauer, so erkennt man zunächst, dass jeweils die Linien der verschiedenen Gewebesorten für sich nah zusammen liegen. Insgesamt liegen die Linien des Fettanteils über denen des Fleischanteils. Bei einigen markanten Frequenzen, hier besonders gut bei etwa 7.5 cm^{-1} zu erkennen, weichen die vom Fett und vom Fleisch herrührenden Daten stärker voneinander ab.

Um die Unterschiede besser deutlich zu machen, wurden die Datenreihen durcheinander geteilt. Das Ergebnis ist im unteren Teil von Abbildung 5.4 dargestellt: Zunächst wurden die Werte zweier Datensätze durcheinander geteilt, die jedoch beide an verschiedenen Stellen im Fettanteil des Schinkens aufgenommen wurden. Die daraus resultierende gestrichelte Linie liegt in sehr guter Näherung konstant beim Wert 1. Dies zeigt zwei Dinge gleichzeitig: Zunächst sind die einzelnen Messungen höchst reproduzierbar, die Verschiebung der Probe sowie das Rotieren der Nahfeldeinheit, das zum Wiedereinstellen des Abstandes zwischen Probe und Blende nötig ist, hat keinen Einfluss auf die Messung. Desweiteren kann so gezeigt werden, dass der Fettbereich sehr gut homogen ist. Dies gilt ebenso für den Fleischanteil.

Die durchgezogene Linie zeigt hingegen das Resultat, das man erhält, wenn

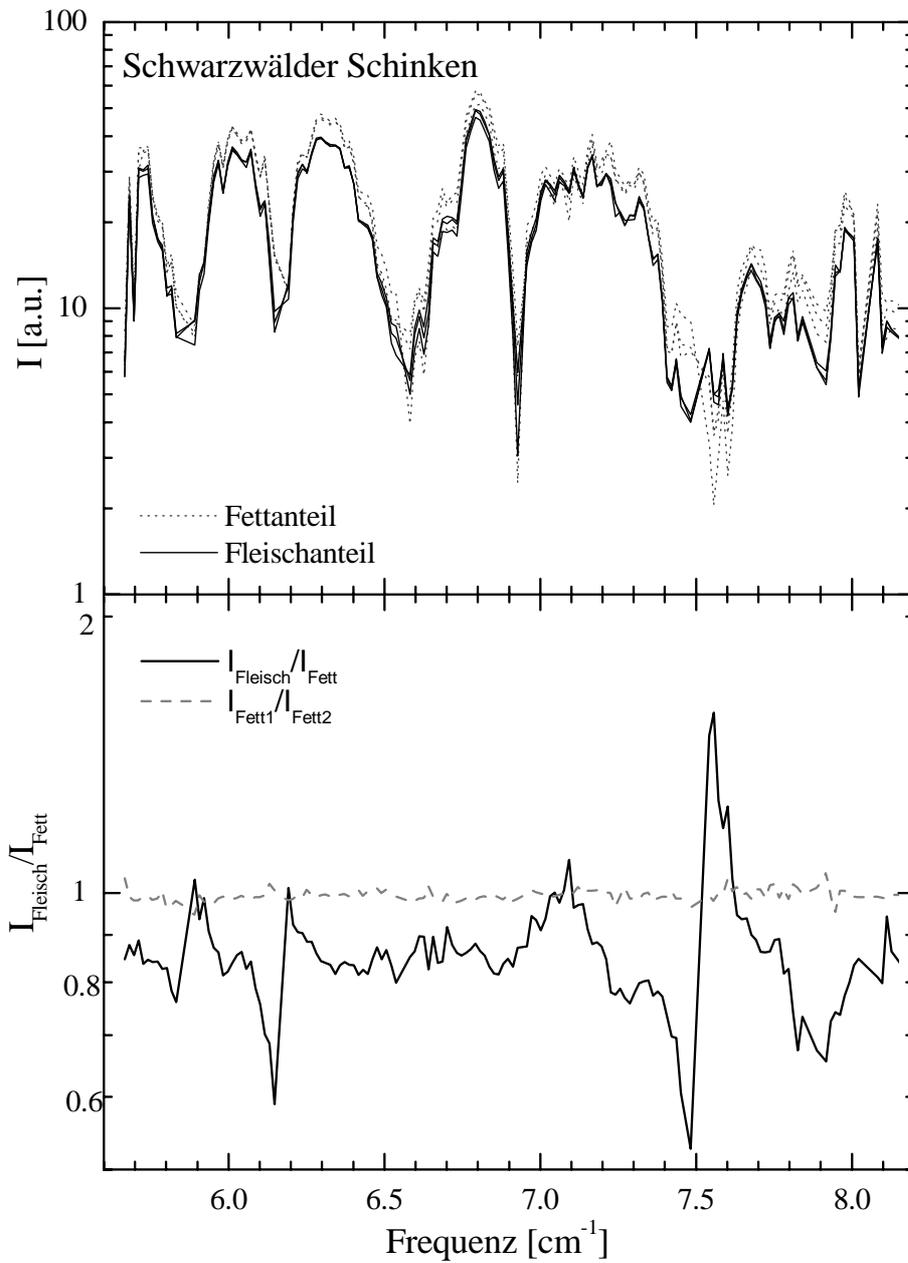


Abb. 5.4: Daten aus Messungen an Schwarzwälder Schinken. Durchgeführt wurden je 3 Messungen über dem Fleisch- und dem Fettanteil. Der obere Teil der Abbildung zeigt die erhaltenen Rohdaten, der untere Teil zum einen die Division einer Datenreihe des Fleisch- und des Fettanteils (durchgezogene Linie) sowie die Division von zwei Datenreihen des Fettanteils an unterschiedlichen Punkten (gestrichelte Linie).

man einen Datensatz des Fleischanteils durch einen des Fettanteils dividiert. Die entstandene Linie ist auch sehr gut reproduzierbar – Divisionen der Datensätze an den anderen Stellen führen zu nahezu identischen Kurven. Zunächst erkennt man, dass – wie auch schon aus den Rohdaten ersichtlich – die Kurve größtenteils unter 1 liegt, was mit der durch den höheren Wassergehalt im Fett höheren Absorption erklärt werden kann. Besonders markant sind jedoch die sehr ausgeprägten schmalen Linien bei etwa 6 cm^{-1} und 7.5 cm^{-1} . Diese sind in der Lage sehr gut reproduzierbar, können jedoch bisher nicht völlig erklärt werden. Gerade die Struktur bei 7.5 cm^{-1} deutet darauf hin, dass eine Absorptionslinie – womöglich hervorgerufen durch kollektive Anregungen von Makromolekülen – sowohl im Fett- als auch im Fleischanteil vorhanden ist, die jedoch in den beiden Gewebesorten leicht verschoben ist, und somit zu dieser Struktur der Linie führt. Diese Frage könnte eine absolute Messung klären, die jedoch mangels einer geeigneten bekannten Referenzprobe bisher nicht möglich war (siehe Kapitel 4.6).

5.2.2 Hühnerknochen

Als weiteres System, an dem Messungen durchgeführt wurden, wurde ein Hühnerknochen, genauer gesagt ein Schnitt durch das Kniegelenk eines Hühnerbeins gemessen. Damit sollten nach dem sehr wasserhaltigen Schinken die Messmöglichkeiten für trockenere Proben mit niedrigerer Absorption ausgelotet werden. Hierzu wurde mittels einer Drahtsäge ein Schnitt durch das Gelenk mit einer Dicke von etwa 1 mm so angefertigt, dass dieser sowohl Bereiche mit Knochen als auch mit Knorpelgewebe aufwies. Wiederum wurden jeweils drei Messungen an verschiedenen Punkten auf jeder Gewebesorte durchgeführt. Der obere Teil in Abbildung 5.5 zeigt die erhaltenen Rohdaten.

Hier sei nochmals darauf hingewiesen, dass jeweils die 3 Messungen auf einer Gewebesorte sehr dicht zusammenliegen – teilweise sind die 3 übereinanderliegenden Linien kaum voneinander zu trennen. Zwischen den Messungen der un-

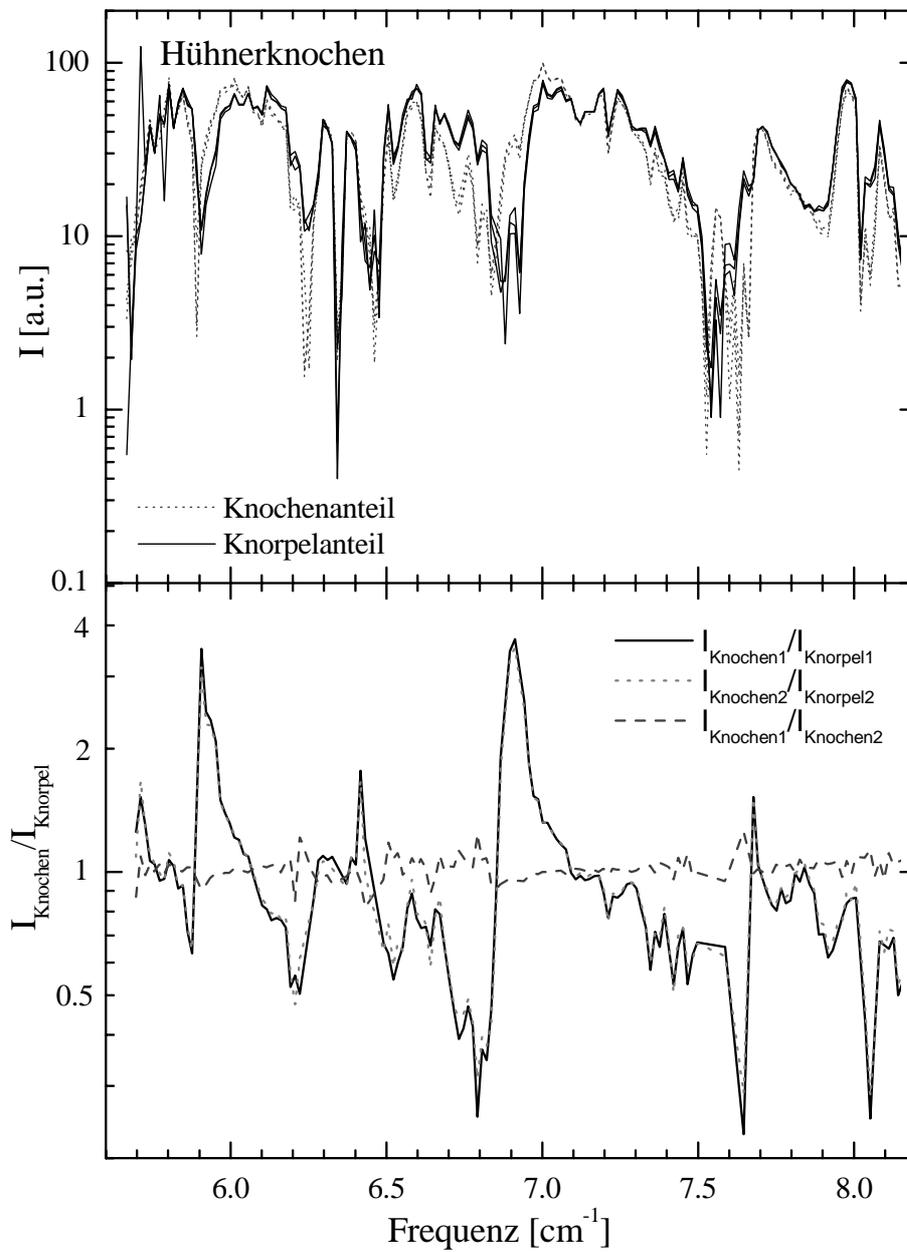


Abb. 5.5: Messungen an einem Schnitt durch ein Kniegelenk eines Hühnerknochens, wobei zum einen der Knochenanteil, zum anderen der Knorpelanteil gemessen wurden. Der obere Teil der Abbildung zeigt wiederum die erhaltenen Rohdaten, der untere Teil die relativen Spektren.

terschiedlichen Materialien sind jedoch deutliche Abweichungen zu erkennen.

Deutlicher wird dies wieder in den durcheinander geteilten Spektren. Hier sind sehr starke Peaks zu erkennen, die in der Peakform wieder an die beim Schwarzwälder Schinken erinnern. Um die hohe Reproduzierbarkeit der Daten zu zeigen, wurden hier zwei von verschiedenen Probenstellen her resultierende Spektren eingetragen (durchgezogen und gepunktet), die jedoch nahezu identisch sind.

Die unterschiedlichen Eigenschaften des Knochen- und des Knorpelanteils können durch die verschiedenen Zusammensetzungen der Gewebesorten erklärt werden. Jedoch darf die unterschiedliche Oberflächenstruktur und insbesondere die Rauigkeit der beiden Gewebesorten als mögliche Ursachen für das Spektrum nicht vernachlässigt werden, wenn auch durch die Probenpräparation mittels einer Diamant-Drahtsäge insgesamt sehr glatte Oberflächen entstanden sind, deren Rauigkeit nicht mehr mit dem konfokalen Mikroskop aufgelöst werden konnte.

5.2.3 Weisheitszahn

Um zu demonstrieren, dass die Messmethode auch auf menschliches Gewebe anwendbar ist, wurden Messungen an einem Weisheitszahn durchgeführt. Hierzu wurde von dem Zahn wiederum ein etwa 1 mm dicker Schnitt mit Hilfe einer Diamant-Drahtsäge hergestellt. Spektroskopisch untersucht wurden hier die beiden im Zahn vorkommenden Materialien, zum einen der Zahnschmelz (Enamelum), zum anderen das Zahnbein (Dentinum). In Abbildung 5.6 sind oben die Rohdaten und unten die relativen Spektren dargestellt.

Im unteren Teil der Abbildung, in der die relativen Spektren gezeigt werden, erkennt man diesmal eine große Vielzahl von verschiedenen Linien, die wiederum hervorragend reproduzierbar sind. Die Entstehung dieser Linien ist jedoch wie auch bei den beiden vorherigen Probensystemen völlig unverstanden. Betrachtet man die chemische Zusammensetzung von Enamelum und Dentinum, so stellt

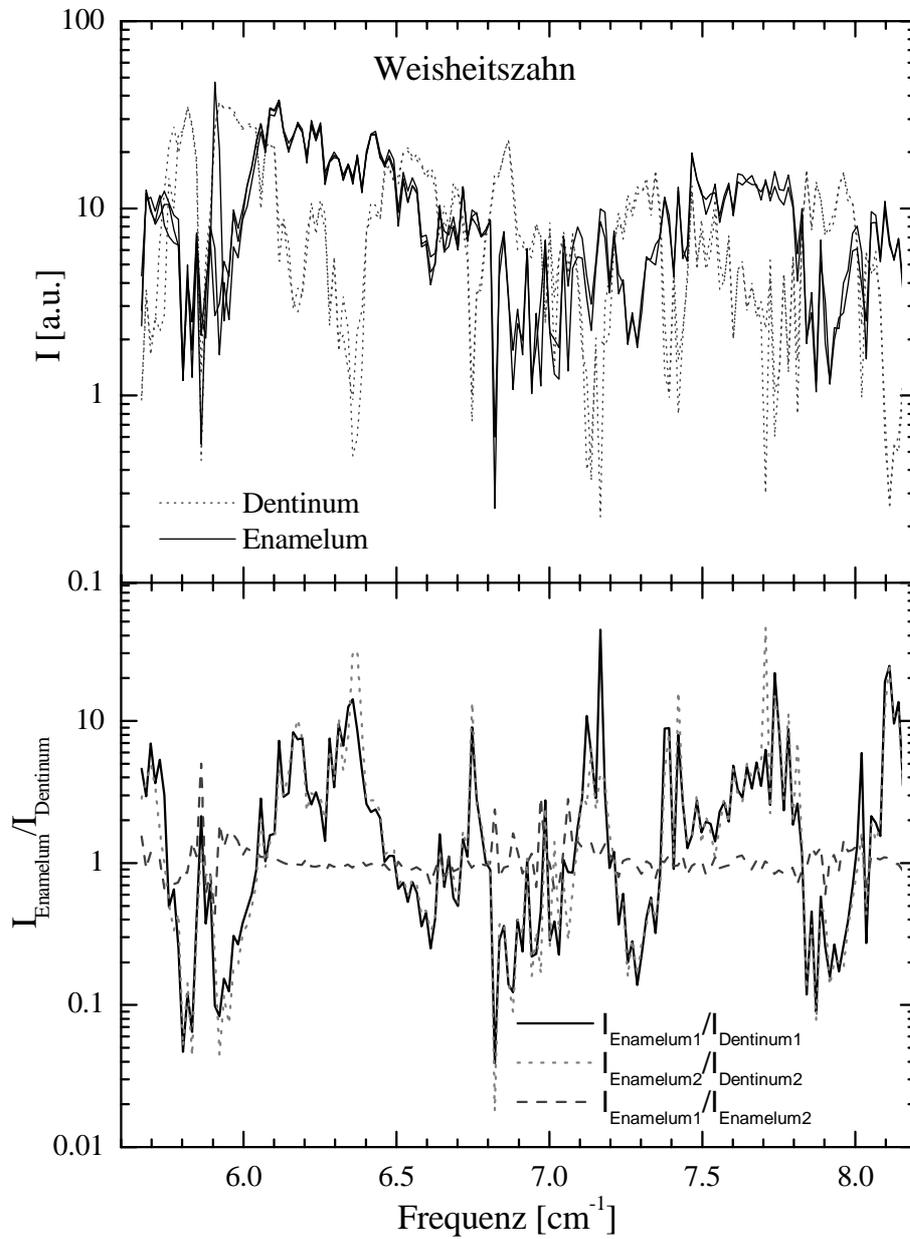


Abb. 5.6: Spektren von Messungen an einem Weisheitszahn, wobei als die beiden verschiedenen Gewebesorten das Enamelum (Zahnschmelz) und das Dentinum (Zahnbein) benutzt wurden. Wieder sind oben die Rohdaten und unten die durcheinander dividierten Spektren gezeigt.

man fest, dass ersteres einen niedrigeren anorganischen Anteil in der Zusammensetzung besitzt und außerdem nur etwa 1.5 % Wasser im Vergleich zu 10 % beim Dentinum. Gerade der unterschiedlichere Wassergehalt kann zwar wiederum ein Grund für die unterschiedliche Absorption sein, jedoch können dadurch die schmalen Linien nicht erklärt werden. Auch größere Makromoleküle, die solche Linien hervorrufen könnten, treten in Zähnen kaum auf.

5.2.4 Zusammenfassung

Betrachtet man die einzelnen Messungen an den biologischen Systemen, so lassen sich folgende Beobachtungen zusammenfassen:

- In allen untersuchten Systemen konnte gezeigt werden, dass die Messungen auf einem Probenmaterial sehr gut reproduzierbar sind. Dies belegt nicht nur die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Messapparatur, sondern zeigt außerdem die recht hohe Homogenität der untersuchten Proben, da die einzelnen Messungen stets an unterschiedlichen Orten auf der Probe durchgeführt wurden.
- Im Vergleich zwischen den verschiedenen Gewebesorten auf einer Probe stellt man deutliche Unterschiede zwischen den Spektren fest. Gerade bei den Spektren, die durch Division der beiden Datensätze entstehen, erkennt man deutliche Linien. Diese belegen unterschiedliche Absorptionseigenschaften der beiden Materialien. Dabei weisen sich diese Linien durch eine relativ geringe Breite in der Größenordnung von einigen 0.1 cm^{-1} oder $10 \text{ } \mu\text{eV}$ aus. Die Herkunft dieser Linien ist noch nicht geklärt, kann aber wie oben bereits erwähnt in kollektiven Anregungen von Makromolekülen liegen; apparative Ursachen können auf Grund der Wiederholung der Messungen ausgeschlossen werden.

Während diese Ergebnisse völlig neuartig sind – bisher wurden biologische Proben in diesem Frequenzbereich nur vereinzelt und dann meist nur sehr breitbandig

gemessen –, stellen sie doch wichtige Fragestellungen für die weitere Forschung dar: Wie entstehen diese Linien, welche Strukturen, Biomoleküle oder Materialien sind dafür verantwortlich? Falls es sich um kollektive Moden handelt, von welchen Teilen der Moleküle rühren sie her, wie sensitiv sind sie auf andere Zusammensetzungen der Moleküle oder auf deren Umgebung in den Zellen? An diese Fragen muss in der nächsten Zeit von Seiten der Biophysik und der theoretischen Chemie herangegangen werden. Eine weitere Vertiefung der Untersuchungen zur Klärung dieser Fragen würde den Rahmen dieser Dissertation sprengen.

Dennoch ermöglichen die hier gewonnenen Ergebnisse ein weiteres mögliches Anwendungsgebiet der Apparatur, nämlich die Herstellung von sehr kontrastreichen Bildern im THz Frequenzbereich mit einer hohen Auflösung bei einer Frequenz oder – auf Grund der nichtresonanten Messmethode – die Herstellung von Differenzbildern.

Kapitel 6

Probleme bei den Tieftemperaturmessungen

Im letzten Kapitel wurden Messungen an den verschiedensten Systemen gezeigt, die alle bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Wie man jedoch bereits im ersten Kapitel dieser Arbeit lesen konnte, war die eigentliche Idee der Apparatur Messungen bei tiefen Temperaturen, also im Temperaturbereich von flüssigem Helium, an neuartigen Materialklassen durchzuführen. Leider konnten solche Messungen bisher noch nicht realisiert werden. Dies hat zwei völlig unterschiedliche Gründe, einen, der in der Apparatur selbst begründet liegt, und einen, der von den Besonderheiten der Substanzklasse, die charakterisiert werden sollte, herrührt.

6.1 Apparative Gründe

Das Hauptproblem in apparativer Hinsicht stellen die Fenster am Kryostaten dar, die für den Betrieb bei tiefen Temperaturen das Isoliervakuum vom Austauschgas an der Probe einerseits und von der Atmosphäre andererseits abtrennen. Zwischen diesen Fenstern und zur Blende hin entstehen durch Reflexionen stehende Wellen, die jedoch normalerweise bei den Messungen nur die Intensität frequenz-

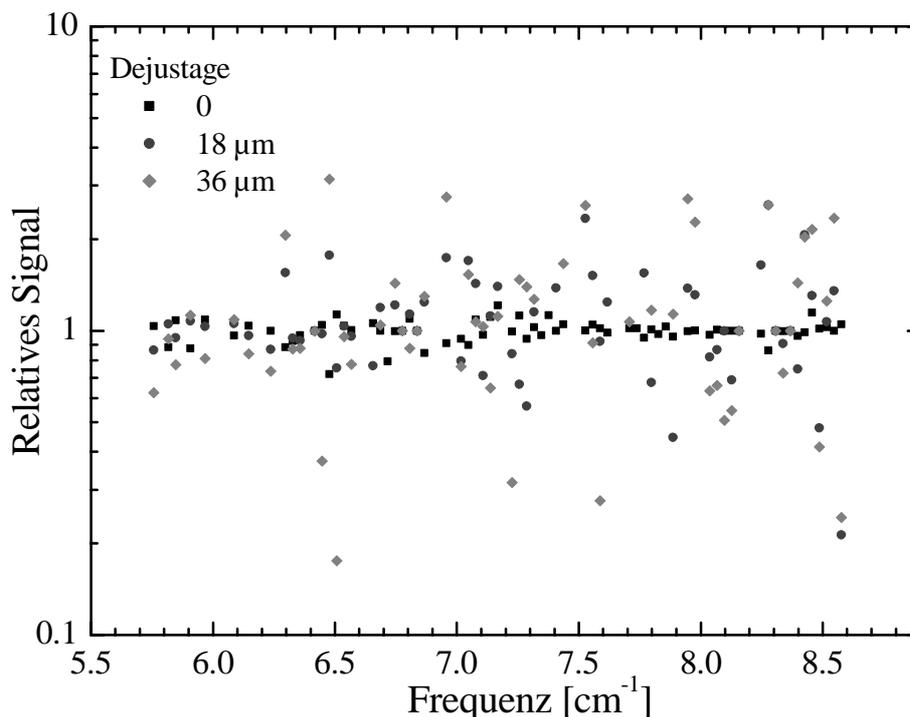


Abb. 6.1: Relative Spektren, bei denen zwischen den beiden Messungen die Nahfeld-Einheit senkrecht zu den Kryostatfenstern verschoben wurde.

abhängig modulieren, durch die Referenzmessungen jedoch wieder wegnormiert werden. Dies trifft allerdings nur dann zu, wenn sich das Stehwellenfeld zwischen der Messung der Probe und der Referenz nicht verändert. Genau dies geschieht jedoch bei der vorliegenden Apparatur, da für die Referenzmessung der Abstand zwischen Blende und Referenz neu eingestellt werden muss. Für die dazu nötige Abstandsmessung mit dem konfokalen Mikroskop muss die Nahfeld-Einheit auf Grund der Konstruktion der Strahlengänge (siehe Kapitel 4) um 90° gedreht werden. Diese Drehung ist jedoch leider nicht gut genug reproduzierbar, so dass beim Zurückdrehen das Stehwellenfeld und somit die Messdaten stark verändert werden.

Um dies systematisch zu untersuchen, wurden die Abweichungen in den Spektren gemessen, die entstehen, wenn zum einen die Nahfeld-Einheit gedreht und

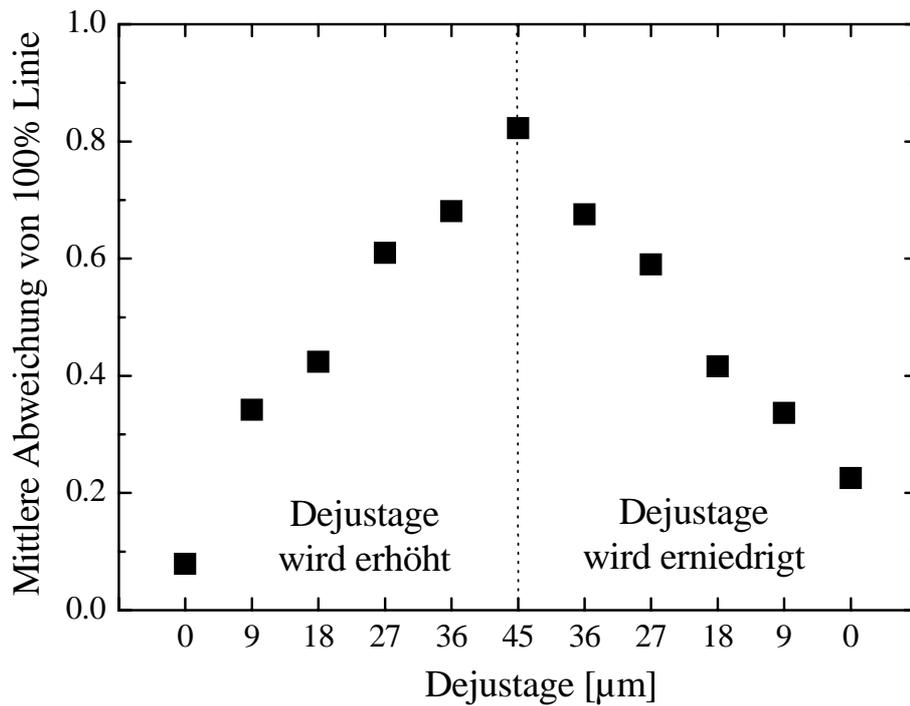


Abb. 6.2: Mittlere Abweichungen von der 100% - Linie im Frequenzbereich von $5.6 - 8.7 \text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit der Dejustage. Dabei wird die Dejustage zunächst erhöht und dann wiederum verringert.

wieder zurückgedreht wurde, zum anderen mittels des für die konfokale Mikroskopie zur Verfügung stehenden Piezomotors die Einheit Probe-Blende gemeinsam von den Fenstern wegbewegt wurde. Die Probe selbst, ein Silberspiegel, als auch der Abstand zwischen Probe und Blende wurden zwischen den einzelnen Messungen nicht verändert. Abbildung 6.1 zeigt die entstandenen Daten, die auf eine „Referenzmessung“ am Anfang normiert wurden. Wie man deutlich erkennen kann, nimmt die Streuung der Daten stark zu, wenn der Piezoschlitten geringfügig bewegt wird. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass eine Veränderung von $18 \mu\text{m}$ in diesem Frequenzbereich weniger als ein Hundertstel der Wellenlänge darstellt.

Um die Abweichungen von der 100% - Linie konkretisieren zu können, wurden die mittleren Abweichungen vom Wert 1 für die unterschiedlichen Verschiebewege berechnet und in Abbildung 6.2 dargestellt. Zunächst erkennt man, dass die

Abweichungen umso größer werden, je größer die Veränderung des Abstandes zwischen der Nahfeld-Einheit und der Kryostatfenster wird. Dabei wurde die Verfahrstrecke nicht nur kontinuierlich vergrößert, sondern die Nahfeld-Einheit wurde auch wieder zurückbewegt, wodurch auch die Abweichungen wieder abnahmen. Der relativ hohe Wert der Abweichungen am Ende des Zurückbewegens kann durch sonstige Instabilitäten der Messapparatur hervorgerufen sein, da durch die vielen Messungen eine Zeit von etwa 10 Stunden zwischen der ersten und der letzten Messung lag. Außerdem beträgt die Repositioniergenauigkeit des Piezomotors nur etwa 10%.

6.2 Probleme auf Grund der Proben

Ein weiteres Problem ergab sich auf Grund der physikalischen Eigenschaften der niederdimensionalen organischen Leiter, die untersucht werden sollten. Diese Materialien, wie etwa das Bechgaardsalz $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, haben einen sehr großen und anisotropen thermischen Expansionskoeffizienten. Abbildung 6.3 zeigt die thermische Expansion in Abhängigkeit der Temperatur für die verschiedenen kristallographischen Richtungen von $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ sowie von Silber.

Zu Problemen führt dies bei der Erzeugung einer Referenzprobe. Wie in Abschnitt 4.6 erläutert, wird eine ideale Referenz dadurch hergestellt, dass auf die eigentliche Probe zusätzlich eine dünne Metallschicht aufgebracht wird. Dies wurde auch bei diesen Materialien versucht, indem eine 300 nm dicke Silberschicht auf einen Teil des Kristalls aufgedampft wurde. Hierbei musste besonders darauf geachtet werden, dass sich dabei die Probe nicht zu stark erwärmt, da sich sonst der organische Kristall zersetzt hätte. Das Foto 6.4 zeigt den präparierten Kristall.

Kühlt man nun die entstandene Probe ab, so zieht sich der Kristall wesentlich stärker zusammen als die Silberschicht. Diese Spannung kann nicht aufrecht erhalten werden, die Schicht relaxiert durch Bildung von Falten. Dies lässt sich

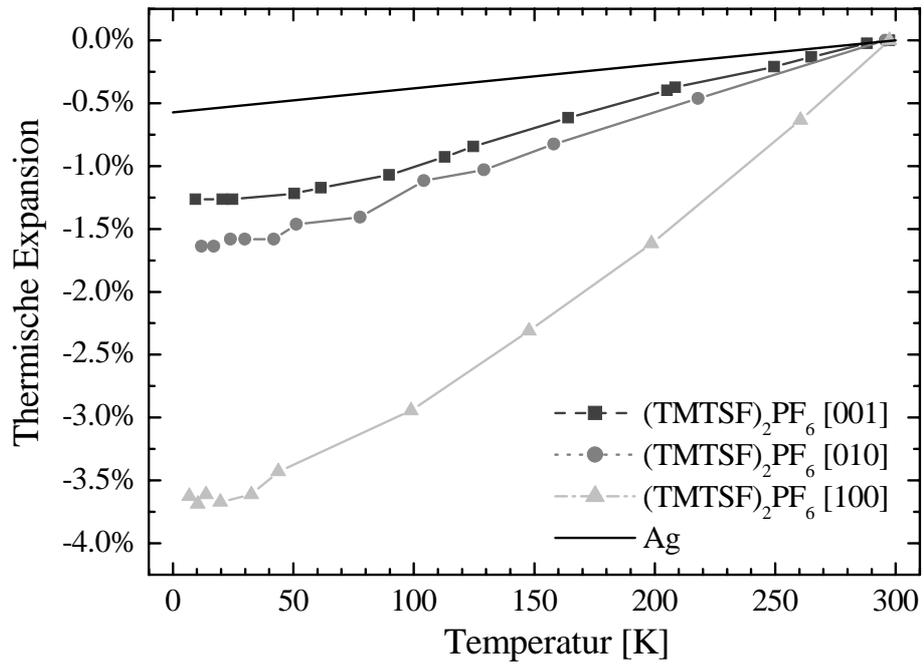


Abb. 6.3: Thermische Expansion von $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ in den verschiedenen kristallographischen Richtungen sowie für Silber. Daten aus [Guy82].

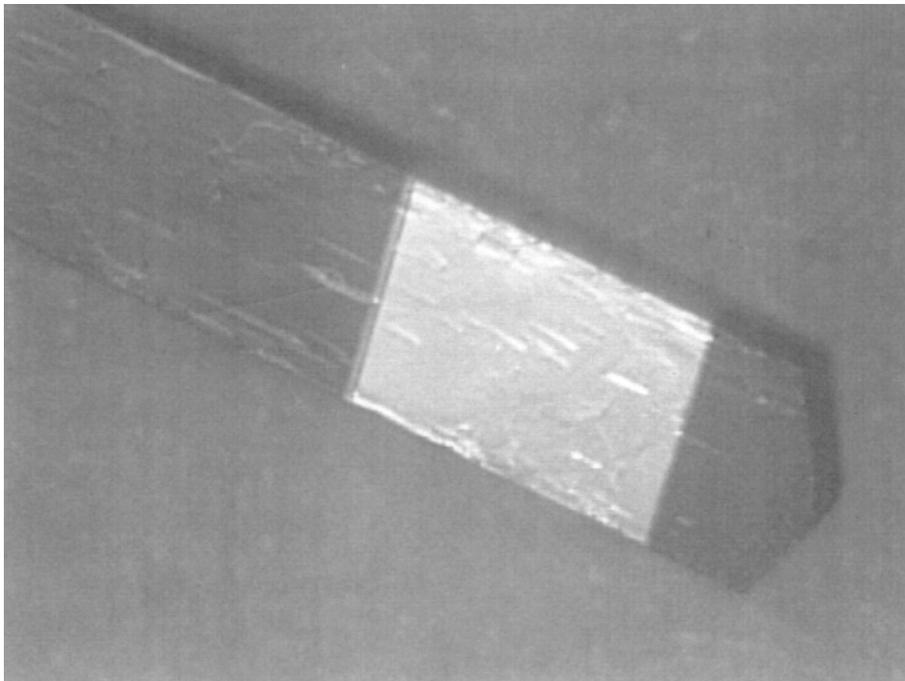


Abb. 6.4: $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ -Kristall mit einer 300 nm dicken Silberschicht. Die Breite des Kristalls beträgt etwa 700 μm .

mit dem konfokalen Mikroskop direkt beobachten. In Abbildung 6.5 ist oben ein Bild der Schicht bei Raumtemperatur gezeigt, das untere Bild ist bei 210 K aufgenommen. Deutlich ist hierauf die Faltenbildung zu erkennen. Betrachtet man die Ausrichtung der Falten genauer, so stellt man fest, dass sie in einem Winkel von 23.4° gegen die kristallographische a -Achse geneigt ist. Dies entspricht recht gut dem Winkel von 19.3° , den man auf Grund der Anisotropie der thermischen Expansion erwartet.

Durch diese Falten ist die aufgedampfte Silberschicht bei tiefen Temperaturen nicht als Referenz geeignet. Zur Lösung dieses Problems wurden mehrere verschiedene Ansätze verfolgt: Die Benutzung eines anderen Materials an Stelle des Silbers brachte keinen Erfolg, da alle elementaren Metalle größenordnungsmäßig dieselben thermischen Expansionskoeffizienten aufweisen. Die Faltenbildung könnte auch durch bessere Hafteigenschaften der anderen Metalle reduziert werden. Leider konnte jedoch kein Metall gefunden werden, bei dem die Bildung von Falten gering genug gewesen wäre, um sinnvolle Messungen durchzuführen. Benutzt wurden dabei neben Silber noch Gold, Kupfer und Indium. Weiterhin wurde versucht, die Schicht bei tiefen Temperaturen aufzudampfen; diese bildete jedoch beim Aufwärmen auf Raumtemperatur Risse aus.

Nachdem die Referenz also nicht aufgedampft werden kann, wurden Versuche mit aufgelegten Schichten durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass es zu keiner Faltenbildung kommt, wenn eine dünne Goldschicht (500 nm) über den Kristall gespannt wird und mittels Vakuumpfett auf dem Probenhalter festgeklebt wird. Dabei darf der Goldfilm nicht direkt auf den Kristall geklebt werden, da dies auch wieder zu einer Faltenbildung führt. Die Goldfilme wurden produziert, indem auf eine Glasplatte ein entsprechender Film aufgedampft und dieser anschließend mit einer Pinzette abgezogen wurde. Kommerziell erhältliche Filme in Form von Blattgold haben sich als zu rauh erwiesen.

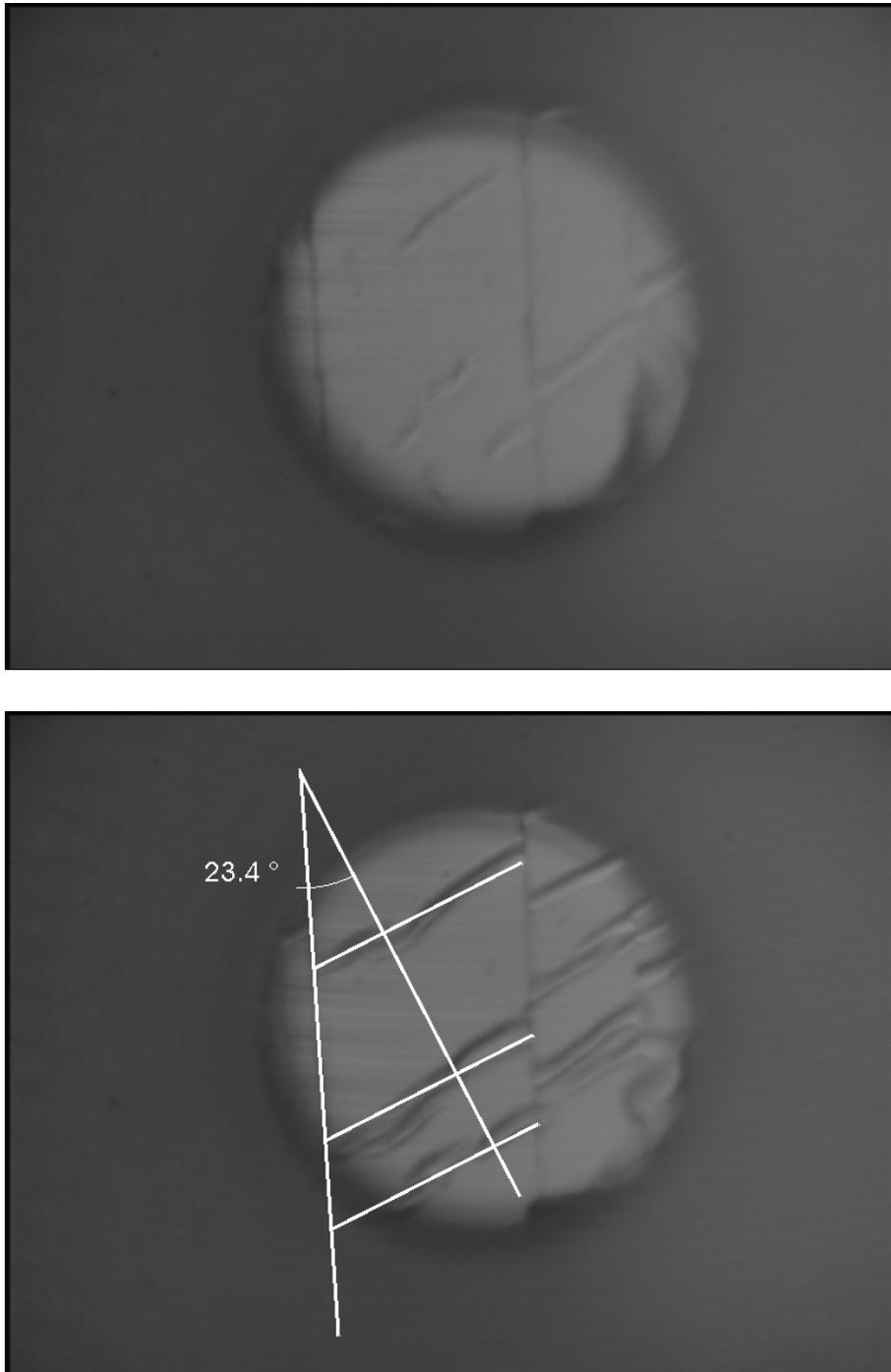


Abb. 6.5: Silberschicht auf einem $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ -Kristall bei 290 K (oben) und 210 K (unten).

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Apparatur entwickelt, mit der optische Spektroskopie in einem Frequenzbereich von 30 GHz bis 1.5 THz bei einer sub-Wellenlängen Auflösung möglich ist.

Als Nahfeld-Sonde dient hierbei eine kreisrunde Apertur mit einem Durchmesser, der deutlich kleiner ist als die Wellenlänge. Bestrahlt man diese mit cw-Terahertz-Strahlung, so ergibt sich dahinter eine evaneszente Welle, die auf einen sehr kleinen Bereich hinter der Blende beschränkt ist. Dort wird die Probe platziert, so dass die von der Blende reflektierte Strahlungsleistung modifiziert wird. Zur Bestimmung der von der Probe absorbierten Strahlung wird der Abstand zwischen Probe und Blende moduliert und mittels LockIn-Technik das eigentliche Messsignal herausgefiltert. Zur Unterdrückung der starken Untergrundstrahlung kann außerdem eine Michelson-Kompensation benutzt werden. Auf Grund der starken Abhängigkeit des Messsignals vom Abstand zwischen der Blende und der Probe wurde in die Apparatur eine genaue Abstandsmessung integriert, die mit Hilfe eines konfokalen Mikroskops arbeitet.

Um absolute Messungen zu erhalten, muss die Probe durch eine Referenzprobe oder ein anderes Material mit bekannten optischen Eigenschaften ausgetauscht werden.

In ersten Charakterisierungsmessungen wurde die Leistungsfähigkeit des Spek-

trometers gezeigt. So konnte eine räumliche Auflösung von 255 μm bei einer Wellenlänge von 1.67 mm entsprechend $\lambda/7$ demonstriert werden. Auch die für Nahfeld-Verfahren typische exponentielle Abstandsabhängigkeit von der Probe wiesen entsprechende Messungen auf.

Spektroskopische Messungen wurden an verschiedenen biologischen Systemen wie etwa einem Schinken, Knochen oder Zahn durchgeführt. Dabei wurden je zwei verschiedenen Gewebesorten miteinander verglichen. Die Quotientenspektren zeigen neben breiten Absorptionen, die auf unterschiedlichen Wassergehalt zurückzuführen sind, auch extrem schmale Linien mit Linienbreiten von 0.1 cm^{-1} und darunter. Die Herkunft dieser Linien ist noch nicht völlig geklärt, sie könnten jedoch mit kollektiven Schwingungen von in biologischen Systemen vorkommenden Makromolekülen erklärt werden. Messungen an verschiedenen Stellen auf dem gleichen Gewebe konnten außerdem die sehr gute Reproduzierbarkeit der Messdaten zeigen.

Neben den biologischen Systemen sollten auch Spektren an organischen niederdimensionalen Leitern wie etwa an Bechgaard-Salzen bei tiefen Temperaturen aufgenommen werden. Leider konnten diese Messungen nicht durchgeführt werden. Das Problem lag an stehenden Wellen zwischen den Fenstern des Kryostaten und der Blende. Diese werden durch mechanische Bewegungen, die zur Messung des Abstandes zwischen der Probe und der Blende nötig sind, stark verändert und verrauschen somit die THz-Messungen. Außerdem bereitet der große Unterschied der thermischen Expansionskoeffizienten zwischen den Kristallen und der aufgedampften Referenzschichten erhebliche Probleme.

Während für das letztgenannte Problem bereits Lösungsansätze bestehen, sind die apparativen Probleme gewichtiger. Um diese zu lösen, muss der Kryostat derart umgebaut werden, dass eine Bewegung der Nahfeld-Einheit zur Abstandsmessung nicht mehr nötig ist. Dies dürfte jedoch in dem existierenden Aufbau auf Grund des geringen Platzes innerhalb des Kryostaten nicht möglich sein, so dass ein komplett neuer Kryostat konstruiert werden muss. Hierbei sollte auch versucht

werden, auf ein Fenster zu verzichten, indem die Probe nicht mehr durch Austauschgas thermisch angekoppelt wird, sondern mit Hilfe einer Wärmebrücke. Auf diese Weise sollten dann Tieftemperaturmessungen hinunter bis 6-10 K möglich sein.

Bei den Raumtemperatur-Messungen an biologischen Proben hat sich jedoch auch eine andere Perspektive für die Apparatur ergeben: Die schmalen und starken Linien in den Quotientenspektren könnten dazu benutzt werden, hoch aufgelöste Bilder zu erzeugen, bei denen verschiedene Gewebesorten mit hohem Kontrast unterschieden werden können. Bisher wurden solche Bilder nur mit breitbandigen Time-Domain-Verfahren aufgenommen, wobei die Kontrastbildung ausschließlich durch den unterschiedlichen Wassergehalt [Mit96, Mit03] oder metallische Strukturen [Che00] in der Probe hervorgerufen wurde.

Mit der hier entwickelten Apparatur könnten die scharfen Linien zur Kontrastbildung genutzt werden, was wesentlich selektivere Bilder zulässt. Auch eine Ortsauflösung bis in zelluläre Größenordnungen sollte möglich sein. Jedoch müssen hierzu weitere Modifikationen an der Apparatur durchgeführt werden, da die Signalerzeugung bisher zu langsam ist. So beträgt die Zeit, die zum Verfahren der Probe unter der Blende nötig ist, auf Grund der Ansteuerung der Piezoschlitten mindestens 200 ms pro Punkt, was bei einem Bild der Größenordnung 600×400 Punkte bereits eine Messzeit von 13 Stunden bewirkt. Auf so lange Zeit kann jedoch die Apparatur nicht stabil gehalten werden.

Die Lösung dieses Problems besteht darin, auf die – sowieso nur für die Tieftemperaturmessung nötigen – langsamen Piezomotoren zu verzichten, und stattdessen eine neue Nahfeld-Einheit zu konstruieren, die nur bei Raumtemperatur arbeitet. Dies bedeutet bei den biologischen Proben keinen Nachteil, erlaubt aber dafür eine schnellere Probenpositionierung, etwa mit Hilfe von Schrittmotoren, und auch eine schnellere Abstandsmodulation für eine kürzere Integrationszeit bei der Datenerfassung. Desweiteren wird auch zur Zeit an anderen Möglichkeiten zur Signaldetektion gearbeitet, die es erlauben, die langsamen Bolometer zu

ersetzen. Somit müsste auch die Aufnahme von Bildern in einer Zeitskala unter einer Stunde möglich sein, was ganz neue Einblicke ins Reich der Biophysik bieten würde. Entsprechend könnte diese Messmethode auch neue Möglichkeiten in der Festkörperphysik, Technik und Elektronik bieten.

Anhang A

Umrechnung Gauss–SI System

Die vorliegende Arbeit benutzt des internationale SI-System mit den Grundgrößen Meter, Kilogramm, Sekunde und Ampere. Die folgende Tabelle soll die Umrechnung in das Gauss System (cgs) erleichtern.

Größe	SI-System (mks)	Gauss-System (cgs)
Vakuum-Lichtgeschwindigkeit	$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$	c
Elektrisches Feld	\mathbf{E}	$\frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \mathbf{E}$
Magnetisches Feld	\mathbf{H}	$\frac{1}{\sqrt{4\pi\mu_0}} \mathbf{H}$
elektr. Ladungsdichte	ρ	$\sqrt{4\pi\epsilon_0} \rho$
elektr. Stromdichte	\mathbf{J}	$\sqrt{4\pi\epsilon_0} \mathbf{J}$
elektr. Skalarpotential	ϕ	$\frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \phi$
magn. Vektorpotential	\mathbf{A}	$\sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} \mathbf{A}$
magn. Ladungsdichte	ρ^*	$\sqrt{4\pi\mu_0} \rho^*$
magn. Stromdichte	\mathbf{J}^*	$c\sqrt{4\pi\mu_0} \mathbf{J}^*$
magn. Oberflächenladungsdichte	η	$\sqrt{4\pi\mu_0} \eta$
magn. Oberflächenstromdichte	\mathbf{K}	$c\sqrt{4\pi\mu_0} \mathbf{K}$
magn. Skalarpotential	ψ	$\frac{1}{\sqrt{4\pi\mu_0}} \psi$
elektr. Vektorpotential	\mathbf{F}	$\sqrt{\frac{\epsilon_0}{4\pi}} \mathbf{F}$

Anhang B

Teileliste

In den folgenden Seiten wurden die verschiedenen benutzten Geräte und Teile zusammengestellt. Die erste Spalte enthält dabei die Bezeichnung, die in allen Bildern in der vorstehenden Arbeit genutzt wurde.

Bezeichnung	Gerät	Hersteller	Typ
1a	Blende	Plano GmbH, Wetzlar, D	Athene Netzchen Hole
1b	Piezobender	Piezomechanik GmbH, München, D	BM 70/25/200M
1c	Linearmotor	Omikron Vakuumphysik GmbH, Taunusstein, D	MS 5
1e.1	Temperatursensor	Lake Shore Cryotronics Inc, Westerville, USA	CX-1050-CU
1e.2	Heizdraht	Lake Shore Cryotronics Inc, Westerville, USA	diverse
2a.1	Rückwärtswellenoszillatoren	Atrix Management S.A., Moskau, RUS	PM-12
2a.2	Magnet für Rückwärtswellenoszillatoren	Atrix Management S.A., Moskau, RUS	diverse
2b	Strahlteiler	Atrix Management S.A., Moskau, RUS	
2c	Golay-Zelle	Atrix Management S.A., Moskau, RUS	
2d	div. Linsen	Atrix Management S.A., Moskau, RUS	
2e.1	Chopper	Eigenbau	
2e.2	Motor für Chopper	Dr. Fritz Faulhaber GmbH, Schönaich, D	2342S012C R
2f	Spiegel	Atrix Management S.A., Moskau, RUS	
2g	Bolometer	Infrared Laboratories, Tucson, USA	
2h	Polarisator	Atrix Management S.A., Moskau, RUS	
2i.1	verstellbarer Spiegel	Atrix Management S.A., Moskau, RUS	
2i.2	Schrittmotor für 2i.1	Tandon Motors, Mumbai, IND	KP4M2-203
2j	MW-Strahlsumpf	Atrix Management S.A., Moskau, RUS	
3a	NIR LED	Hitachi Europe GmbH, Haar, D	HE7601SG
3b	Polarisator	Linos Photonics GmbH, Göttingen, D	06 3410
3c	Achromat f=40mm	Linos Photonics GmbH, Göttingen, D	06 3127
3d	Polarisationsstrahlteiler	Linos Photonics GmbH, Göttingen, D	33 5523

Bezeichnung	Gerät	Hersteller	Typ
3e.1	Mikrolinsenscheibe	Institut für Technische Optik, Stuttgart, D	2338S012S
3e.2	Motor für 3e.1	Dr. Fritz Faulhaber GmbH, Schönaich, D	06 3049
3f.1	Plankonvexlinse f=200mm	Linos Photonics GmbH, Göttingen, D	06 3029
3f.2	Bikonvexlinse f=200mm	Linos Photonics GmbH, Göttingen, D	
3g	$\lambda/4$ Platte	Bernd Halle Nachf. GmbH, Berlin, D	
3h	Asphärische Linse f=8mm	New Focus Inc., Santa Clara, USA	5724-B
3i.1	Achromat f=160mm	Linos Photonics GmbH, Göttingen, D	06 3204
3i.2	Achromat f=100mm	Linos Photonics GmbH, Göttingen, D	06 3201
3j	Polarisator	Linos Photonics GmbH, Göttingen, D	06 3410
3k	CCD-Kamera	Hitachi Europe GmbH, Haar, D	KP-D160
4	Optischer Kryostat	Eigenbau	
4a	Mylar-Fenster	Goodfellow	LS 17598 N L
4b	Quarzglas-Fenster	Heraeus	HE 1 POL
	Frequenzgenerator	Voltcraft	FG 607
	Frequenzzähler	Hewlett Packard	53131A
	Choppernetzteil	Voltcraft	
	Rechner	Hewlett Packard	Kayak XU
	Framegrabber Karte	Matrix Vision GmbH, Oppenweiler, D	MV-PCi-SG
	Digital-IO Karte	BMC Messsysteme GmbH, Olching, D	PIO-II-48
	IEEE488-Karte	National Instruments	PCI-GPIB
	Verstärker	Conrad Electronic GmbH, Hirschau, D	19 78 23

Bezeichnung	Gerät	Hersteller	Typ
	LockIn-Verstärker 1 LockIn-Verstärker 2 Temperaturcontroller HV-Netzteil für 1c Piezomotorsteuerung Spannungsversorgung für 2a.1 DAC für Spannungsversorgung Schrittmotorsteuerung	EG & G EG & G Lake Shore Omikron Vakuumphysik GmbH, Taunusstein, D Eigenbau Atrix Management S.A., Moskau, RUS Atrix Management S.A., Moskau, RUS EMIS GmbH, Weiden, D	5208 5302 TC 340 MS CU VR 6M DAC-16 SMC-800

Literaturverzeichnis

- [Abb73] E. Abbe, Archiv für mikroskopische Anatomie **9**, 413 (1873).
- [Ash72] E.A. Ash and G. Nicholls, Nature **237**, 510 (1972).
- [Bet44] H.A. Bethe, Phys. Rev. **66**, 163 (1944).
- [Bou50] C.J. Bouwkamp, Philips Research Reports **5**, 321 (1950).
- [Bou54] C.J. Bouwkamp, Rep. Prog. Phys. **17**, 74 (1954).
- [Che00] Q. Chen, Z. Jiang, G.X. Xu, and X.-C. Zhang, Opt. Lett **25**, 1122 (2000).
- [Cor96] M. Corle und G. Kino, *Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [Dre96] M. Dressel, A. Schwartz, G. Grüner, and L. Digiorgi, Phys. Rev. Lett. **77**, 398 (1996).
- [Dre98] M. Dressel, B. Gorshunov, A. Pronin, A. Mukhin, Physica B **244**, 125 (1998).
- [Dre00] M. Dressel in *Studies of High Temperature Superconductivity*, Vol. **34** (2000).
- [Fen91] Y. Feng, W. Zhuang, and E.W. Prohofsky, Phys. Rev. A **43**, 1049 (1991).

- [Gao97] C. Gao, T. Wei, F. Duewer, Y. Lu, and X.-D. Xiang, Appl. Phys. Lett. **71**, 1872 (1997).
- [Gao98] C. Gao, F. Duewer, Y. Lu, and X.-D. Xiang, Appl. Phys. Lett. **73**, 1146 (1998).
- [Gia92] T. Giamarchi and A. Millis, Phys. Rev. B **46**, 9325 (1992).
- [Gol96] M. Golosovsky and D. Davidov, Appl. Phys. Lett. **68**, 1579 (1996).
- [Guy82] D. Guy, E. Marseglia, S. Parkin, R. Friend, K. Bechgaard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **79**, 337 (1982).
- [Hei01] J. Heimel, U.C. Fischer, and H. Fuchs, J. Microscopy **202**, 52 (2001).
- [Her81] H. Hertz, Journal für reine und angewandte Mathematik **92**, 156 (1881).
- [Jia92] S. Jiang, H. Ohsawa, K. Yamada et al., Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2282 (1992).
- [Jia03] Z. Jiang and X.-C. Zhang, in *Sensing with THz radiation*, edited by D. Middleman (Springer, Berlin, 2003), Seiten 155ff.
- [Kee55] J.A. O'Keefe, J. Opt. Soc. Am. **46**, 359 (1956).
- [Kno99] B. Knoll and F. Keilmann, Nature **399**, 134 (1999).
- [Koz98] G.V. Kozlov and A.A. Volkov, in *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids*, edited by G. Grüner (Springer, Berlin, 1998), Seiten 51ff.
- [Lan99] A.F. Lann, M. Abu-Teir, M. Golosovsky et al., Rev. Sci. Instrum. **70**, 4348 (1999).
- [Lev86] Y. Leviatan, J. Appl. Phys. **60**, 1577 (1986).

- [Mar00] A.G. Markelz, A. Roitberg, E.J. Heilweil, Chem. Phys. Lett. **320**, 42 (2000).
- [Mic64] K. Michel, *Die Grundzüge der Theorie des Mikroskops* (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart, 1964).
- [Mit96] D.M. Middleman, R.H. Jacobsen, and M.C. Nuss, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **2**, 679 (1996).
- [Mit01] O. Mitrofanov, M. Lee, J.W.P. Hsu et al., Appl. Phys. Lett. **79**, 907 (2001).
- [Mit03] D. Middleman, in *Sensing with THz radiation*, edited by D. Middleman (Springer, Berlin, 2003), Seiten 117ff.
- [Nus98] M.C. Nuss and J. Orenstein, in *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids*, edited by G. Grüner (Springer, Berlin, 1998), Seiten 7ff.
- [Pla01] Produktkatalog der Firma PLANO, Ernst-Befort-Str. 12, D-35578 Wetzlar (2001).
- [Poh84] D.W. Pohl, W. Denk, and M. Lenz, Appl. Phys. Lett. **44**, 651 (1984).
- [Rob87] A. Roberts, J. Opt. Soc. Am. A **4**, 1970 (1987).
- [Rob89] A. Roberts, J. Appl. Phys. **65**, 2896 (1989).
- [Rob93] A. Roberts, in *Near Field Optics, NATO ASI Series E, Vol. 242*, edited by D.W. Pohl and D. Courjon (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1993), Seiten 221ff.
- [Ron97] C. Rønne, L. Thrane, P.O. Åstrand et al., J. Chem. Phys. **107**, 5319 (1997).

- [Ros02] B.T. Rosner and D.W. van der Weide, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2505 (2002).
- [Seg99] P. Segovia, D. Purdie, M. Hengsberger, and Y. Baer, *Nature* **402**, 504 (1999).
- [Sta02] P. Starowicz, O. Gallus, T. Pillo, and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 256402 (2002).
- [Ste97] D. Steinhauer, P. Vlahacos, S. Dutta, F. Wellstood, and S.M. Anlage, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 861 (1997).
- [Str39] J.A. Stratton and L.J. Chu, *Phys. Rev.* **56**, 99 (1939).
- [Syn28] E.H. Synge, *Phil. Mag.* **6**, 356 (1928).
- [Thr95] L. Thrane, R.H. Jacobsen, P. Uhd Jepsen, and S.R. Keiding, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 330 (1995).
- [Vol85] A.A. Volkov, Y.G. Goncharov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, and A.M. Prokhorov, *Infrared Phys.* **25**, 369 (1985).
- [Vla96] C.P. Vlahacos, R.C. Black, S.M. Anlage et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3272 (1996).
- [Vla98] C.P. Vlahacos, D.E. Steinhauer, S.K. Dutta et al., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1778 (1998).
- [Wak48] R.M. Walker, in *Microwave Transmission Circuits, Radiation Laboratory Series, Massachusetts Institute of Technology*, edited by G.L. Ragan (McGraw-Hill Book Company, New York, 1948), Seiten 220ff.
- [Yak93] B.I. Yakobson, P.J. Moyer, and M.A. Paesler, *J. Appl. Phys.* **93**, 7984 (1993).

- [You90] L. Young, V.V. Prabhu, E.W. Prohofskey, and G.S. Edwards, Phys. Rev. A **41**, 7020 (1990).
- [Zen95] F. Zenhausern, Y. Martin, and H.K. Wickramasinghe, Science **269**,1083 (1995).
- [Zhu90] W. Zhuang, Y. Feng, and E.W. Prohofskey, Phys. Rev. A **41**, 7033 (1990).

Lebenslauf

14. Juli 1975 geboren in Augsburg als Sohn der Eheleute Jürgen Mair und Ingrid Mair geb. Bauer
- 1981 - 1985 Eichendorff-Grundschule in Augsburg-Haunstetten
- 1985 - 1994 Humanistisches Gymnasium bei St. Anna, Augsburg
- Juli 1994 Abitur
- 1994 - 1999 Physikstudium mit Nebenfach Informatik an der Universität Augsburg
- August 1999 Diplom Physik
Die Diplomarbeit mit dem Titel „Elektronenspinresonanz am Kondoisolator CeNiSn“ wurde am Lehrstuhl für Experimentalphysik V unter der Leitung von Prof. Dr. Alois Loidl angefertigt.
- 1999 - 2003 wissenschaftlicher Mitarbeiter am 1. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart unter der Leitung von Prof. Dr. Martin Dressel.

Danksagung

Hiermit möchte ich allen danken, die zum Entstehen der Arbeit beigetragen haben, insbesondere

- Herrn Prof. Dr. Martin Dressel für den Vorschlag dieses interessanten Themas und die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen;
- Herrn Prof. Dr. Jörg Wrachtrup für die Bereitschaft der Übernahme der Mitberichterschaft;
- Herrn Dr. Bruno Gompf für die Unterstützung in technischen Fragen sowie für die oftmals sehr fruchtbaren Diskussionen;
- den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, insbesondere Herrn Rolf Heckhorn sowie Herrn Ernst Wagner für die Anfertigung des Kryostaten sowie der vielen mechanischen Teile;
- Frau Gabriele Untereiner für die Herstellung der Proben;
- Herrn Prof. Dr. Hans Tiziani, Herrn Dr. Michael Wegner und Frau Daniela Steudle vom Institut für technische Optik der Universität Stuttgart für die Hilfe bei der Planung und Realisierung des konfokalen Mikroskops;
- und allen Mitarbeitern des 1. Physikalischen Instituts der Universität Stuttgart für das stets angenehme Arbeitsklima.