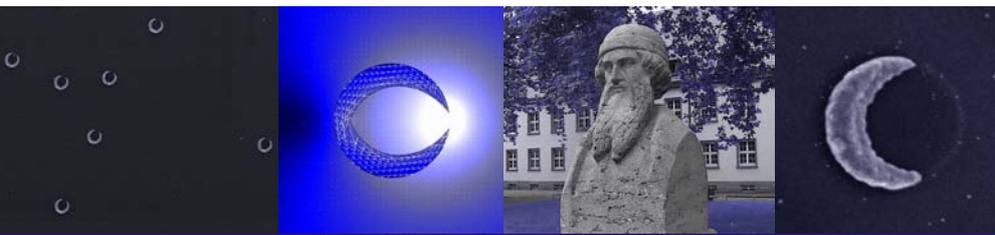


Plasmonenresonanzen von sichelförmigen metallischen Nanoobjekten



von

Heiko Rochholz

Juni 2005



Max-Planck-Institut
für Polymerforschung



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

JOHANNES
GUTENBERG
UNIVERSITÄT
MAINZ

Plasmonenresonanzen von sichelförmigen metallischen Nanoobjekten

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"

am
Fachbereich Physik der
Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von
Heiko Rochholz
geboren in Mainz

Mainz, Juni 2005

Dekan: Prof. Dr. Dietrich von Harrach

Tag der Disputation: 15. Juli 2005

Diese Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz in der Zeit vom November 2002 bis Juni 2005 angefertigt. Die Projektgruppe wurde finanziell vom *Bundesministerium für Bildung und Forschung* als *Nano-Nachwuchsgruppe* gefördert (Nr. 03N8702).

Kommentare und Anfragen der pdf-Version gerne an *eMail.Rochholz@gmx.net*.

Der unermesslich reichen, stets sich erneuernden Natur gegenüber wird der Mensch, soweit er auch in der wissenschaftlichen Erkenntnis fortgeschritten sein mag, immer das sich wundernde Kind bleiben und muss sich stets auf neue Überraschungen gefasst machen.

Max Planck (1858-1947)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden optische Eigenschaften von metallischen Nanoobjekten in Sichelform beschrieben. Metallische Objekte in der Größenordnung der optischen Wellenlänge können durch Licht resonant angeregt werden. Die Lage und Anzahl dieser Resonanzen im optischen Spektrum hängt von Form, Größe und Material der Objekte ab. Eine Resonanz stellt eine kollektive Schwingung des Elektronengases dar. Dadurch treten stark lokalisierte elektromagnetische Nahfelder an der Oberfläche auf. Hohe Nahfelder bedeuten eine starke Wechselwirkung mit der Umgebung. Diese Eigenschaft kann beispielsweise in oberflächenverstärkten Einzelmolekülstudien und Sensorik an Biofilmen angewendet werden.

Der experimentelle Teil gliedert sich in die Bearbeitung von drei Fragestellungen: Erstellung optimierter Nanoobjekte, Messung der optischen Eigenschaften und erste Anwendung der hohen Nahfelder. Im theoretischen Teil werden Ergebnisse der optischen Antworten im Nah- und Fernfeld vorgestellt. Dazu wurden die Geometrieparameter variiert und Änderungen des optischen Verhaltens untersucht.

Die Herstellung der metallischen Nanoobjekte bzw. Nanosicheln kombiniert Kolloidlithographie, Metallfilmbdampfung und reaktives Ionenstrahlätzen. Die Präparation erzeugt auf makroskopischen Substraten metallische Nanosicheln mit identischer Form und Orientierung. Messungen am Ensemble lassen sich dadurch direkt auf das Verhalten des Einzelobjektes übertragen. Der Öffnungswinkel der Nanosicheln lässt sich kontinuierlich zwischen einem halbmondförmigen Objekt bis zu einem geschlossenen Ring wählen. Der Durchmesser wurde von 60 nm bis 400 nm variiert und die Dicke des Gold- bzw. Silberfilms von 15 nm bis 60 nm.

Die optische Antwort wurde mit einer finiten Elemente Methode berechnet. Die Nanosicheln wurden im zwei-dimensionalen Modell dargestellt und das elektrische Feld mithilfe der klassischen Elektrodynamik bestimmt. Das Ergebnis sind mehrere polarisationsabhängige Resonanzen im optischen Spektrum. Diese werden durch Verkleinern des Öffnungswinkels oder durch Vergrößern des Durchmessers in den roten Spektralbereich geschoben. Den Resonanzen mit ihrer Polarisationsabhängigkeit wurden charakteristische oszillierende Ladungsverteilungen im Objekt zugeordnet. Die Ladungen verteilen sich entlang der

Nanosicheln, ähnlich wie bei Nanostäben. Die resonante Anregung dieser Fundamentalschwingungen erzeugt ein stark lokalisiertes Nahfeld an den Spitzen und in der Öffnung der Nanosicheln. An dieser Stelle ist die Intensität etwa um einen Faktor 1000 gegenüber der Intensität des anregenden Feldes verstärkt.

Fotolack wurde zum Abbilden von Nahfeldern auf metallische Nanostrukturen angewandt. Die Methode wurde am bekannten System eines asymmetrischen, metallischen Gitterprofils getestet. Es konnten zwei Plasmonenmoden angeregt werden, die jeweils zu einem charakteristischen Muster aus zwei Fotolackstegen innerhalb einer Gitterperiode führten. Bei der Anwendung auf Gold-Nanosicheln wurde das Nahfeld der Partikelresonanz mit einem Laser bei einer Lichtwellenlänge von 532 nm angeregt. Die Methode verifiziert ein hohes Nahfeld in der Öffnung der Nanosicheln.

Das Fernfeld der Nanosicheln wurde in Ensemble- und in Einzelpartikelmessungen untersucht. Dazu wurde das Einzelpartikelspektrum des gestreuten Lichts mit einem konfokalen Mikroskop im Dunkelfeldaufbau verglichen mit dem Extinktionsspektrum des Ensembles mit einem UV/Vis/NIR-Spektrometer. Beide Messgrößen, die miteinander verknüpft sind, liefern im optischen Spektralbereich eine Resonanz mit gleicher Halbwertsbreite. Daher können Messungen am Ensemble direkt auf das Einzelpartikel übertragen werden.

Die Untersuchungen am UV/Vis/NIR-Spektrometer wurden in den nahinfraroten Spektralbereich ausgeweitet. Die Nanosicheln zeigen mehrere charakteristische Resonanzen im Spektralbereich von 300 nm bis 3200 nm. Es treten Resonanzen auf, die durch eine von zwei Polarisierungen gekennzeichnet sind. Mithilfe der geometrischen Parameter lassen sich die Resonanzen im optischen Spektrum verschieben. Die Resonanzen der Nanosicheln lassen sich durch den Öffnungswinkel und Durchmesser in der Größenordnung der Halbwertsbreite verschieben. Dagegen verschieben sich die Resonanzen bei Änderung der Filmdicke nur geringfügig.

In der Chemo- bzw. Biosensorik wird ein Analyt unter anderem nachgewiesen, indem dieser auf einer funktionalisierten Oberfläche adsorbiert. In dieser Anwendung zeigen Gold-Nanosicheln eine ähnliche Empfindlichkeit wie vergleichbare Sensoren auf der Basis von dünnen Metallstrukturen. Das Nahfeld zeichnet sich durch eine starke Lokalisierung aus und dringt, je nach Multipolordnung, zwischen 14 nm und 70 nm in die Umgebung ein. Die Vielzahl der Resonanzen liefert mehrere Parameter, die bei einer Charakterisierung der dielektrischen Umgebung verwendet werden können.

Quantenpunkte wurden mit einem Laser bei einer Lichtwellenlänge von 633 nm angeregt. Es wurden Nanosicheln mit einer Resonanz bei der Emissionswellenlänge ($\lambda = 860$ nm) der Quantenpunkte präpariert. Dabei wurde eine Verstärkung der Emission durch die Kopplung des Nahfeldes beobachtet, das von den Quantenpunkten resonant angeregt wurde.

In einem weiteren Experiment wurden Nanosicheln mit einem Laser bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$ resonant angeregt. Es wurde beobachtet, dass Polystyrolkolloide mit einem Durchmesser von 40 nm bevorzugt an die Oberfläche der Nanosicheln angelagert werden. Dabei zeigten sich fünf typische Positionen. Durch diese Anlagerung der Kolloide wurde die Resonanz der Nanosicheln auf die Wellenlänge des Lasers geschoben. Außerdem zeigten sich zusätzliche Resonanzen im Extinktionsspektrum.

Die Nanosicheln zeigen außergewöhnliche optische Eigenschaften, die mithilfe der Geometrieparameter über einen großen Bereich verändert werden können. Die ersten Anwendungen haben Anknüpfungspunkte zur Verwendung in der Sensorik, Fluoreszenzspektroskopie und als optische Pinzette aufgezeigt.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Tabellenverzeichnis	xii
Abbildungsverzeichnis	xiii
Symbole	xvii
1 Einleitung	1
2 Präparation von metallischen Nanosicheln	5
2.1 Herstellungsprinzip	6
2.2 Parametrisierung der Nanosicheln	8
2.3 Optimierung des Ätzprozesses	10
2.4 Abschließende Reinigung	12
2.5 Zusammenfassung des Herstellungsprozesses	14
2.6 Topographische Charakterisierung	18
2.7 Hergestellte Objekte	21
2.8 Weitere kolloidlithographisch hergestellte Nanoobjekte	23
3 Berechnung der optischen Antwort metallischer Nanosicheln	31
3.1 Mathematische Ansätze zur Lösung der Maxwellgleichungen	32
3.2 Ausbreitung von Licht	33
3.3 Metall als Dielektrikum	34
3.4 Lichtstreuung	36
3.5 Ergebnisse der Mie-Theorie	38
3.6 Implementation der Nanosicheln mit einer Finite Elemente Methode	39
3.7 Vergleich mit Rechnungen von Kottmann	47
3.8 Polarisierungseffekte	47
3.9 Rotationswinkel	51
3.10 Durchmesser	55

3.11	Dielektrische Umgebung	59
3.12	Ein vereinfachtes Modell	59
4	Optische Charakterisierung	63
4.1	Einleitung	64
4.2	Polarisationseffekte	65
4.2.1	Messung der Polarisation	65
4.2.2	Polarisationsabhängigkeit der Resonanzen	66
4.2.3	Vergleich mit berechneten Strukturen	70
4.3	Rotationswinkel bei Gold-Nanosicheln	70
4.3.1	Messung	73
4.3.2	Verschiebung der Resonanzen	73
4.3.3	Vergleich mit berechneten Strukturen	78
4.4	Rotationswinkel bei Silber-Nanosicheln	79
4.5	Durchmesser	81
4.5.1	Durchführung der Messung	83
4.5.2	Verschiebung der Resonanzen	84
4.5.3	Vergleich mit berechneten Strukturen	84
4.6	Dicke	87
4.6.1	Durchführung der Messung	87
4.6.2	Ergebnisse	89
4.7	Dispersionsrelation	90
4.8	Partikelresonanzen im Vergleich	96
4.9	Zusammenfassung der optischen Eigenschaften	96
5	Einzelpartikelmessungen im konfokalen Mikroskop	98
5.1	Messanordnung	98
5.2	Durchführung der Messung	100
5.3	Vergleich von Einzel- mit Ensemblemessungen	102
6	Abbilden von Nahfeldern in Fitolack	106
6.1	Einführung in die Nahfeldlithographie	106
6.2	Eigenschaften des Fitolacks	108
6.2.1	Auswahl des Fitolacks	108
6.2.2	Optimierung der Prozessparameter	110
6.2.3	Chemisches Verhalten des Fitolacks	111
6.2.4	Belichtungsdauer	113
6.3	Studie am bekannten System des metallischen Gitters	114
6.3.1	Versuchsaufbau am SPR-Aufbau in konischer Anordnung	116
6.3.2	Durchführung der Nahfeldbelichtung am Gitter	116

6.3.3	Auswertung der Lackstrukturen	118
6.4	Nahfelduntersuchung an Nanosicheln	122
6.4.1	Versuchsaufbau und Durchführung	122
6.4.2	Auswertung der Plasmonenabbildung	125
7	Anwendung in der Sensorik	127
7.1	Grundlagen der Sensorik	127
7.2	Messung in Flüssigkeiten	130
7.3	Ergebnisse	133
7.4	Messung einer Dendrimerschicht	138
7.5	Ergebnisse	139
7.6	Vergleich mit alternativen Sensoren	144
8	Nahfeldkopplung von Goldkolloiden an Nanosicheln	146
8.1	Aktueller Kenntnisstand	147
8.2	Durchführung und Messung	147
8.3	Ergebnisse	148
9	Ankopplung von Quantenpunkten an das optische Nahfeld	152
9.1	Einführung	152
9.2	Vorüberlegungen	154
9.3	Messung	155
9.4	Ergebnisse und Diskussion	157
10	Optische Pinzette	164
10.1	Grundlagen der optischen Pinzette	164
10.2	Messung	166
10.3	Ergebnisse und Diskussion	168
11	Ausblick	175
A	Dielektrische Funktionen von Gold und Silber	178
B	Verwendete Systeme	182
B.1	UV/Vis/NIR-Spektrometer	182
B.2	Reaktives Ionenstrahlätzen	183
B.3	Dendrimer auf Basis von Polyphenylen	184
C	Implementation der Finite Elemente Methode	186
C.1	Mathematische Grundlagen der FEM	186
C.2	Partielle Differentialgleichungen	188

C.3	Randbedingungen	189
C.4	Berechnung der Absorption und Nahfelder	190
D	Ergänzende Messungen	196
D.1	Vergleich von Anpassungen an die Extinktionsspektren	196
D.2	Kolloide	199
D.3	Nahfeldmessungen mit dem PEEM	199
E	Vorschläge für Sensordesigns	201
E.1	Mikrofluidischer Aufbau	201
E.2	Multiplex-Messungen	203
	Stichwortverzeichnis	205
	Literaturverzeichnis	207
	Publikationen	227

Tabellenverzeichnis

2.1	Verdünnung der Polystyrol-Dispersion	17
2.2	Parameterbereiche für Nanosicheln	23
4.1	Parameterraum der Probe	64
4.2	Partikelresonanzen	96
6.1	Prozessparameter des Fotolacks	110
7.1	Messreihe der verschiedenen Dielektrika	131
7.2	Vergleich der Energieinkremente	138
7.3	Reichweite des Nahfeldes	143
7.4	Sensitivität einzelner Resonanzen	143
A.1	Dielektrische Funktion von Gold	179
A.2	Dielektrische Funktion von Silber	180
B.1	Parameter der Ionenätzanlage	184

Abbildungsverzeichnis

2.1	Herstellungsprinzip von Nanosicheln	6
2.2	Herstellung kleiner Öffnungen	7
2.3	Geometrieparameter	8
2.4	Ätzdauer	11
2.5	Defekte Kollide	12
2.6	Abschließende Reinigung	13
2.7	Besputtern der Kolloidmaske	14
2.8	Gesamtprotokoll	15
2.9	Fernordnung	18
2.10	Topographie (AFM)	19
2.11	Winklereinstellung (REM)	20
2.12	Größeneinstellung (REM)	21
2.13	Nanosicheln mit variiertem Aufdampfwinkel	22
2.14	Halbellipsen	24
2.15	Nanodreiecke	25
2.16	Mobile Nanodreiecke	26
2.17	Nanopunkte	27
2.18	Nanokaro	28
2.19	Nanoscheiben	29
2.20	Doppelstrukturen	30
3.1	Drude-Metall (Gold)	35
3.2	Lichtstreuung	36
3.3	Mie-Streuung	38
3.4	Modell in 2 Dimensionen	41
3.5	Geometrische Konstruktion der Nanosicheln	42
3.6	FEM-Gitter	43
3.7	Absorption von Ellipsen	46
3.8	Absorption von Zylindern	48
3.9	Absorption von Dreiecken	49

3.10	Polarisation	50
3.11	Rechnung: Rotationswinkel	52
3.12	Nahfelder	54
3.13	Rechnung: Durchmesser	56
3.14	Resonanzen	57
3.15	Moden	58
3.16	Rechnung: Dielektrische Umgebung	60
3.17	Modell der Multipole	61
4.1	UV/Vis/NIR-Messanordnung	66
4.2	Polarisation Gold	67
4.3	Polarisation Silber	68
4.4	Polarisation der Extinktion (Gold)	69
4.5	Messung von Nanosicheln unterschiedlicher Öffnungswinkel	71
4.6	Messung von Nanosicheln unterschiedlicher Öffnungswinkel (Polarisation)	72
4.7	Fit von Nanosicheln unterschiedlicher Öffnungswinkel (von 0° bis 60°)	74
4.8	Fit von Nanosicheln unterschiedlicher Öffnungswinkel (von 80° bis 140°)	75
4.9	Auswertung von Nanosicheln unterschiedlicher Öffnungswinkel	77
4.10	Silber-Nanosicheln verschiedener Öffnungswinkel	79
4.11	Messung von Nanosicheln unterschiedlicher Durchmesser (Au)	80
4.12	Messung von Nanosicheln unterschiedlicher Durchmesser (Ag)	81
4.13	Fit von Nanosicheln unterschiedlicher Durchmesser (Au)	82
4.14	Auswertung von Nanosicheln unterschiedlicher Durchmesser (Au)	83
4.15	Fit von Nanosicheln unterschiedlicher Durchmesser (Ag)	85
4.16	Auswertung von Nanosicheln unterschiedlicher Durchmesser (Ag)	86
4.17	Messung von Nanosicheln unterschiedlicher Filmstärke	87
4.18	Lorentzfit Filmstärke	88
4.19	Auswertung Filmstärke	89
4.20	Zuordnung der Multipole	91
4.21	Dispersionsrelation (Gold)	92
4.22	Dispersionsrelation (Silber)	93
5.1	Konfokales Dunkelfeldmikroskop	99
5.2	Einzelpartikelmessung	101
5.3	Spektrenvergleich von Einzel- und Ensemblemessung	103
6.1	Nahfeldlithographie	107
6.2	TiO ₂ resist	109
6.3	TiO ₂ Chemie	112
6.4	Intensitätsabstimmung	113

6.5	Lokalisierte Gitterplasmonen	114
6.6	Konischer SPR Aufbau	115
6.7	Oberflächenplasmonenspektrum des Gitters	117
6.8	Laserfleck im Fotolack	119
6.9	Gitterplasmonen in Fotolack	120
6.10	Profil der Gitterplasmonen	121
6.11	Abbildung von Nahfeldern an Nanosicheln	123
6.12	Höhenprofil der Fotolackstruktur	124
7.1	Prinzip eines optischen Sensors	128
7.2	Aufbau zur Messung von Dielektrika im Nahfeld	132
7.3	Messung unterschiedlicher dielektrischer Umgebungen	134
7.4	Lorentzfit	135
7.5	Rotverschiebungen	137
7.6	Messung einer Dendrimerschicht	139
7.7	Fit-Dendrimerschicht	140
7.8	Empfindlichkeit auf dielektrische Umgebungen	141
7.9	Reichweite des Nahfeldes	142
8.1	Gekoppelte Schwingungen	146
8.2	Messung von Monolagen	149
8.3	Messung von Goldkolloiden	150
9.1	Verstärkungsmechanismus	154
9.2	Messaufbau	156
9.3	Spektren	158
9.4	Messung der Fluoreszenz	159
9.5	Verstärkung	161
9.6	Fokus Vergleich	162
10.1	Optische Pinzette	165
10.2	Beleuchtung	166
10.3	Extinktion vor und nach der Belichtung	169
10.4	Kein Einfang	170
10.5	Einfang	171
10.6	Einfang der PS-Kolloide an bestimmten Positionen	172
10.7	Ausrichtungen	173
A.1	Dielektrische Funktionen von Au und Ag.	181
B.1	Reaktives Ionenstrahlätzen	183

Abbildungsverzeichnis

B.2	Dendrimer	185
D.1	Vergleich Lorentz- zu Gaussianpassung	197
D.2	Extinktion von PS-Kolloiden	199
D.3	PEEM Ergebnisse	200
E.1	Sensorvorschlag als mikrofluidischer Aufbau	202
E.2	Sensorvorschlag für Multiplex-Messung	203

Symbole und Abkürzungen

α	Öffnungswinkel der Nanosicheln
ω	Kreisfrequenz des anregenden Lichts
ε	Dielektrische Konstante bzw. Funktion
φ	Rotationswinkel zwischen zwei Bedampfungen zur Herstellung von Nanosicheln
ϑ	Bedampfungswinkel bei der Herstellung von Nanosicheln
λ	Wellenlänge des anregenden Lichts im Vakuum
ω	Kreisfrequenz der Anregung
B	Magnetische Flussdichte
d_{Film}	Höhe des aufgedampften Metallfilms gemäß Aufdampfanlage mittels Quarz-Kristall-Mikrowaage
d_{AFM}	Tatsächliche Höhe des Films
D	Elektrische Verschiebungsdichte
D_{Maske}	Durchmesser der Kolloidmaske
d_{Wand}	Dicke der Wandung
E	Elektrische Feldstärke
E	Photonenergie
H	Magnetische Feldstärke
k	Wellenvektor
r_{Au}	Ätzrate des Metallfilms in der Ionenätzanlage
t_{Ion}	Ätzdauer in der Ionenätzanlage
U_{Ion}	Beschleunigungsspannung der Ionenätzanlage
I_{Ion}	Strahlstrom der Ionenätzanlage
v_E	Verstärkung des elektrischen Nahfelds
v_I	Verstärkung des Intensität im Nahfeld
U_{REM}	Beschleunigungsspannung des Rasterelektronenmikroskops
AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope)
EBL	Elektronenstrahlolithography (Electron Beam Lithography)
FEM	Finite Elemente Methode
IR	Infrarot

Abbildungsverzeichnis

NIR	Nahes Infrarot
NSL	Kolloidlithographie (nanosphere lithography)
PEEM	Photo-Emissions-Elektronen-Mikroskop
REM	Rasterelektronenmikroskop
SERS	Oberflächen-verstärkte Raman Spektroskopie (Surface Enhanced Raman Spectroscopy)
SHG	Effekte der zweiten Harmonischen (second-harmonic generation)
SNOM	Optisches Nahfeld-Rastermikroskop (Scanning Near-Field Optical Microscope)
SPR	Oberflächenplasmonenspektroskopie (Surface Plasmon Radiation Spectroscopy)
s-SNOM	SNOM mittel Streuung an der Rasterprobe (scattering-SNOM)
UV	Ultraviolett
Abb.	Abbildung
d. h.	das heißt
etc.	et cetera
Kap.	Kapitel
Tab.	Tabelle
u. a.	unter anderem

Kapitel

1

Einleitung

Mit der Vernetzung der Wissenschaften, im Besonderen der Physik und Chemie mit der Biologie, treffen und verknüpfen sich die Disziplinen bei der Untersuchung von Objekten auf der gleichen Größenskala. Es werden kleinste Strukturen aufgebaut und ihre physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften untersucht. Dabei werden gerade durch die Kombination der verschiedenen Aspekte neuartige Felder der Anwendungen erschlossen. Die Wissenschaften verschmelzen dabei bei der Größenordnung zwischen 1 nm bis wenige hundert Nanometer zur Nanotechnologie.

In der Halbleitertechnik wird typischerweise das elektrische Verhalten von Nanostrukturen genutzt. Die topographischen Eigenschaften werden mit etablierten Methoden, wie Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *atomic force microscopy*) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Optische Methoden ermöglichen den Zugang zu elektronischen Anregungen über Fluoreszenz bis zu plasmonischen Anregungen. Dies bietet ein großes Potential, mithilfe der Lichtinformation lokale Materialeigenschaften zu untersuchen.

Nanoobjekte aus Edelmetallen zeigen eine Vielfalt von optischen bzw. plasmonischen Resonanzen im Vergleich zum makroskopischen Metallblock. Die Resonanzeigenschaften werden stark durch die Größe der Partikel beeinflusst [Kreibig, 1985]. Ebenso bestimmt die Form das optische Verhalten, wie beispielsweise der Vergleich von Spektren von Silbernanopartikeln unterschiedlicher Geometrien (Kolloid, Dreieck, Pentagon) zeigt [Mock, 2002]. In weiteren Untersuchungen wurden spektralen Veränderungen durch Längenänderungen von Nanostäben (engl. *Nanorod*) beobachtet [Link, 1999]. Es zeigt sich weiterhin eine starke Abhängigkeit von der dielektrischen Umgebung, was beispielsweise an lithographisch hergestellten Goldscheiben gezeigt wurde [Sönnichsen, 2000]. Veränderungen der Geometrie in der Größenordnung der anregenden Wellenlänge führen daher zu starken Änderungen der Resonanzeigenschaften. In Resonanz können die Objekte als optische Antennen betrachtet werden, die Licht absorbieren. Sommerfeld be-

trachtete bereits das Absorptions- und Emissionsverhalten von Antennen bei der theoretischen Untersuchung von drahtloser Telegraphie und übertrug diese auf die Optik [Sommerfeld, 1909]. Die angeregten elektrischen Oszillatoren bewirkten eine verstärkte spontane Emission aufgrund einer Änderung der photonischen Zustandsdichte [Purcell, 1946][Barnes, 1998]. Eine Kopplung an Farbstoffe führt dadurch zu einer verstärkten Fluoreszenz [Drexhage, 1963][Drexhage, 1970]. Dieser Verstärkungsmechanismus von optischen Antennen bildet damit den Übergang von der Atomphysik mit Photonen zur klassischen elektrodynamischen Beschreibung makroskopischer Leiter.

Die Nanoobjekte eröffnen Möglichkeiten zur Herstellung von Materialien mit neuartigen Eigenschaften [Zheludev, 2005]: Die Antenneneigenschaften sind die Basis für verschiedene Anwendungen von metallischen Nanoobjekten. Induzierte Dipole setzen einen Großteil der absorbierten Energie in ein hohes elektromagnetisches Nahfeld um. Hohe Nahfelder entsprechen einer starken, lokalisierten Wechselwirkung, die in folgenden Anwendungen genutzt wird: Oberflächen-verstärkte-RAMAN-Spektroskopie [Fleischmann, 1974][Jeanmaire, 1977][Knoll, 1982], Plasmonen-verstärkte-Fluoreszenz-Spektroskopie [Gerbshtein, 1975][Knoll, 1981][Campion, 1998], chemische und biologische Sensorik [Liedberg, 1983][Schultz, 2003] und optische Nahfeldmikroskopie [Pohl, 1984]. Beispielsweise werden mit Nahfeldverstärkungen optische Auflösungen von 25 nm erzielt [Bouhelier, 2004] und elliptische Goldnanopartikel als Sonde eines Nahfeldmikroskops eingesetzt [Sqalli, 2002].

Neben der Nutzung des Nahfeldes kann das Fernfeld metallischer Nanoobjekte außergewöhnliche Eigenschaften aufweisen, die durch klassische molekulare Resonatoren nicht erzielt werden können. Strukturierte metallische Nanoobjekte erzeugen starke magnetische Dipole, die Materialien mit neuartigen Eigenschaften darstellen. Diese zeigen einen negativen Brechungsindex und weitere außergewöhnliche optische Eigenschaften wie Linkshändigkeit, die zum Aufbau neuartiger Optiken verwendet werden können [Veselago, 1968][Pendry, 2004]. Erste experimentelle Hinweise auf solche Effekte konnten im Spektralbereich der Mikrowellen für eine geöffnete Ringstruktur nachgewiesen werden [Shelby, 2001]. Damit können optische Abbildungen von Objekten realisiert werden, die das Beugungslimit umgehen.

Eine wesentliche Eigenschaft für all jene Anwendungen ist die Möglichkeit, die plasmatischen Resonanzen auf die gewünschte Anwendung anzupassen. Die Stärke und Wellenlänge der Resonanz hängt bei Ellipsoiden von der Größe der Halbachsen ab [Bohren, 1998]. Für das Streuproblem von Licht an Nanopartikeln existieren bei hoch symmetrischen Objekten, wie Kugeln und Ellipsoiden, analytische Lösungen. Für kompliziertere Objekte sind jedoch numerische Methoden erforderlich. Weiterführende Rechnungen dieser Art zeigen, dass mit wachsender Komplexität zusätzliche scharfe und starke Resonanzen im Spektrum auftreten [Kottmann, 2001a][Kottmann, 2001b]. Die Resonanzen lassen sich durch Veränderungen der Geometrie im elektromagnetischen Spektrum verschieben. Metallische

Nanoobjekte zeigen bei resonanter Anregung hohe Nahfelder, die meist an Kanten, Spitzen [Kottmann, 2001a][Hao, 2004] und in Lücken [Aravind, 1983][Kottmann, 2001b] lokalisiert sind. Im Experiment sind flexible Strukturen notwendig, deren Spitzen und Lücken präzise verändert werden können, so dass die optischen Eigenschaften für das Experiment optimiert werden können.

Einzelne asymmetrische optimierte Nanoantennen können mithilfe von Elektronenstrahlolithographie (EBL, engl. *electron beam lithography*) produziert werden. Diese Technik durchbricht die Auflösung der beugungsbegrenzten optischen Lithographie durch das Strukturieren mit einem fokussierten Elektronenstrahl. An diesen Strukturen wurden Feldverstärkungen bei variabler Wellenlänge [Fromm, 2004], ungewöhnliche nicht-lineare Effekte (SHG, engl. *second-harmonic generation*) [Lamprecht, 1999] und magnetische Resonanzen [Linden, 2004] gemessen. Eine weitere Methode ist das fokussierte Ionenstrahlfräsen (FIB, engl. *focussed ion beam milling*), mit dem optisch resonante Antennen mit einem fokussierten Ionenstrahl hergestellt werden können [Mühlschlegel, 2005]. Problematisch ist die Bedeckung von makroskopischen Flächen mit Objekten, die einzeln nacheinander mit diesen Techniken hergestellt werden. Der Einsatz in weiterführenden Untersuchungen und Anwendungen ist daher sehr aufwendig und experimentell schwierig. Viele (optische) Techniken funktionieren durch Messungen am Ensemble, so dass makroskopische Proben erst den Zugang zu einer Vielfalt von Techniken ermöglichen, wie eine Messung von Phasenverschiebungen von streuenden Nanoobjekten [Drachev, 2004]. Diese Methoden erlauben die Herstellung von Objekten, die kleiner sind als das Beugungslimit, allerdings ist die Auflösung auf etwa 10 nm begrenzt.

Die Kolloidlithographie (engl. *nanosphere lithography*) findet eine wachsende Verbreitung, um makroskopische Oberflächen mit einer großen Anzahl von Nanostrukturen mit definierten Strukturen in einem Prozessschritt zu belegen. Beispielsweise wird eine Monolage aus hexagonal gepackten Polymerkolloiden als Maske verwendet [Fischer, 1981]. Das Bedampfen des Substrats durch die Zwischenräume liefert Dreiecke. Diese Technik wurde u.a. durch Änderungen der Aufdampfrichtung mehrfach erweitert und verfeinert [Haynes, 2002][Hulteen, 1995][Kosiorrek, 2004].

Anstelle von dicht gepackten Monolagen können auch einzelne Kolloide zur Herstellung von Nanostrukturen verwendet werden. Beispielsweise konnten mithilfe von separierten Kolloiden metallische Halbschalen [Charnay, 2003][Love, 2002], Becher mit einem scharfen Rand [Lu, 2005], Scheiben [Hanarp, 2003] und Ringe [Aizpurua, 2003] mit einer Kombination aus Metallfilmbedampfung und Ionenstrahlätzen hergestellt werden.

Für ein Experiment bedarf es allerdings Strukturen mit einer hohen Flexibilität, so dass sich mittels geometrischer Parameter die Resonanzen gezielt verstimmen und gleichzeitig hohe Nahfelder erzeugen lassen. Weiterhin sind große Flächenbedeckungen wünschenswert.

In der vorliegenden Arbeit werden neuartige metallische Nanosicheln vorgestellt, die eine optimierte optische Antenne in Sichelform darstellen. Der vorgestellte Herstellungsprozess erzeugt eine große Anzahl von räumlich separierten Nanoantennen mit scharfen Spitzen, an denen hohe Nahfelder zu erwarten sind. Außerdem lassen sich die Positionen der Resonanzen über die geometrischen Parameter gezielt einstellen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung des Herstellungsprozesses und der Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Nanosicheln. Die Herstellung wird in Kap. 2 beschrieben. Kap. 3 widmet sich der Berechnung des optischen Verhaltens. Dabei wurde das Nah- und Fernfeld der Nanosicheln untersucht. Die experimentellen Untersuchungen werden in den anschließenden Kapiteln vorgestellt: Kap. 4 beschreibt Fernfeldmessungen am Ensemble und die Abhängigkeiten der Resonanzen von den Geometrieparametern. In Kap. 5 wird das Fernfeld von Einzelobjekten mit Messungen am Ensemble verglichen. Die Untersuchungen des Nahfeldes werden in Kap. 6 vorgestellt, wobei die Nanosicheln zum einen mit einer Fotolack-Technik und zum anderen mit einem Photoemissionselektronenmikroskop (PEEM) untersucht wurden. Mögliche Anwendungen als Sensor zeigt Kap. 7. In Kap. 8 wurden Messungen am gekoppelten System aus Goldkolloiden und Nanosicheln vorgestellt. Kap. 9 beschreibt die Ankopplung des Nahfeldes an Quantenpunkte und in Kap. 10 wird das lokalisierte Nahfeld zum Einfangen von Kolloiden als optische Pinzette untersucht. Die Arbeit schließt mit einem Ausblick ab.

Kapitel 2

Präparation von metallischen Nanosicheln

An metallischen Nanostrukturen in der Größe der optischen Wellenlänge werden lokalisierte Nahfelder beobachtet. Daraus ergeben sich neuartige Anwendungsfelder bei resonanten Nanoobjekten. In diesem Kapitel wird die Herstellung von metallischen Nanosicheln vorgestellt, die sich durch einen großen Parameterraum zur Variation der Geometrie auszeichnen.

Mögliche Verfahren zur Herstellung sind photolithographische Verfahren, Elektronenstrahlolithographie, fokussiertes Ionenstrahlfräsen und die Kolloidolithographie. Die Kolloidolithographie wurde vielfach durch mehrfache Bedampfung aus unterschiedlichen Winkeln erweitert und bringt unterschiedlichste Formen hervor. Durch die Wahl der Kolloidgröße entstehen kleinste Strukturen im Bereich von einigen Nanometern. Ein weiterer Vorteil ist, dass makroskopische Flächen mit identischen Strukturen bedeckt werden können. Dies ermöglicht den Zugang nicht nur zu Einzelpartikelmessungen, sondern auch zu einer Vielzahl von Methoden, bei denen makroskopische Flächen gemessen werden.

Basierend auf der Kolloidolithographie soll das Herstellungsprinzip vielseitige, metallische Nanoobjekte erzeugen, so dass die optischen Eigenschaften über einen großen Bereich verändert werden können. Die Rechnungen zeigen, dass sich an Objekten mit Spitzen und Lücken hohe Nahfelder anregen lassen. Ein großer Parameterraum ermöglicht das Optimieren der optischen Eigenschaften auf das jeweilige Experiment.

Im folgenden Abschnitt wird das Prinzip der Herstellung beschrieben. Danach werden Optimierungen des Herstellungsprozesses beschrieben. In Abschnitt 2.5 wurden die Ergebnisse der Optimierungen in einem Herstellungsprotokoll zusammengefasst. Anschließend werden in Abschnitt 2.6 die Proben topographisch charakterisiert (Abb. 2.6) und danach in Abschnitt 2.7 REM-Aufnahmen von Nanosicheln mit verschiedenen Parametereinstel-

lungen vorgestellt. Abschließend werden weitere Objekte gezeigt, die durch Variation der Herstellungsmethode produziert werden können.

2.1 Herstellungsprinzip

Inspiziert von der kolloidlithographischen Methode wurde die Herstellung von Nanosicheln entwickelt. Der Herstellungsprozess kombiniert Kolloidlithographie, Metallfilmbedampfung und reaktives Ionenstrahlätzen. Die Nanosicheln haben einen hohen Freiheitsgrad in der Einstellung der geometrischen Parameter. Zunächst wird das Prinzip dargestellt und anschließend folgt das vollständige Protokoll zur Präparation.

Zunächst wird ein gereinigtes Substrat mit Kolloiden bedeckt. Dabei berühren die Kolloide einander nicht, wie Abb. 2.1(i) zeigt. Anschließend wird ein Metallfilm unter einem

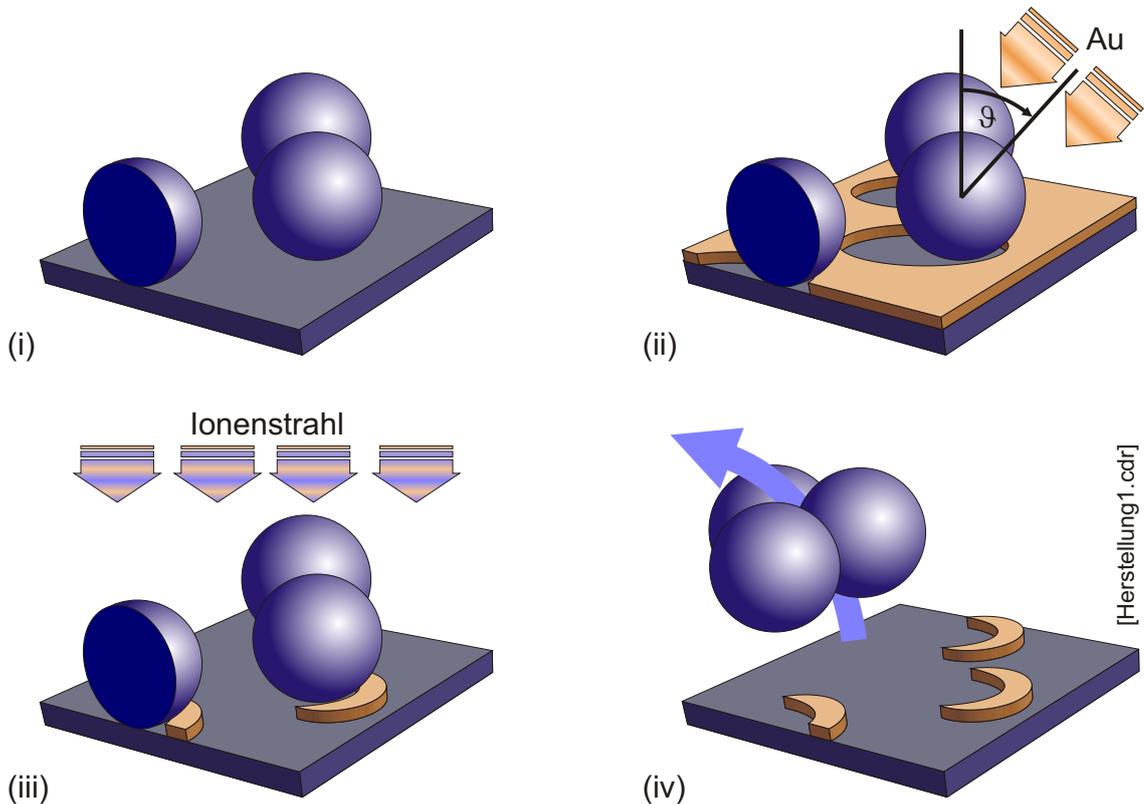


Abbildung 2.1: Herstellungsprinzip von Nanosicheln. (i) Aufbringen von monodispersen Polystyrolkolloiden als Submonolage. (ii) Metallfilmbedampfung unter einem Winkel ϑ . (iii) Ein Ionenstrahl entfernt den Metallfilm außerhalb des Schattenraums. (iv) Nach dem Entfernen der Kolloidmaske bleiben metallische Nanosicheln zurück.

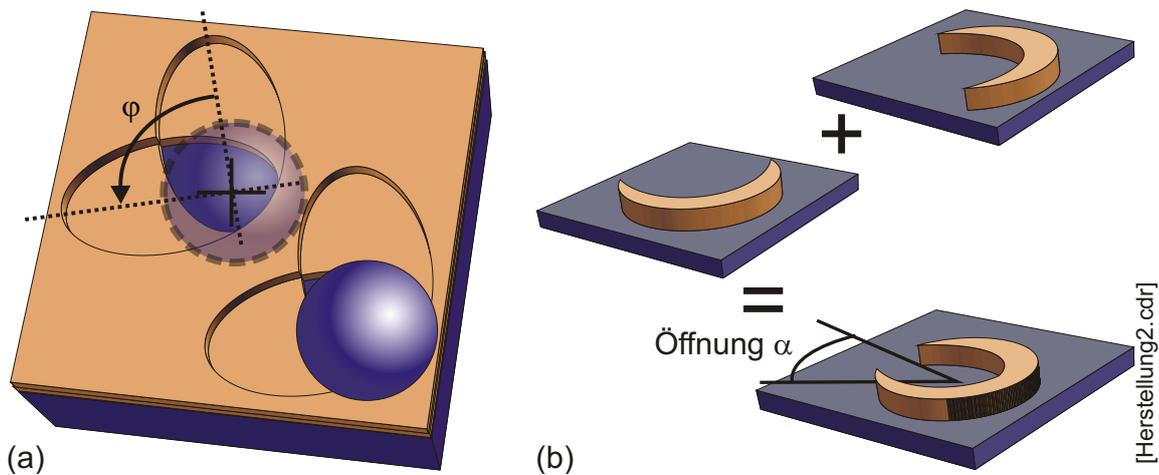


Abbildung 2.2: Herstellung kleiner Öffnungen. (a) Ein Substrat mit Kolloiden wurde zweimal mit einem Metallfilm aus unterschiedlichen Richtungen bedampft. Ein Kolloid wurde transparent dargestellt. Dadurch ist erkennbar, welcher Anteil des Metallfilms beim reaktiven Ionenstrahlätzen durch das Kolloid geschützt wird. (b) Eine Nanosichel kleiner Öffnung α entsteht durch das Überlappen zweier halbmondförmiger Nanosicheln.

Winkel ϑ aufgedampft (Abb. 2.1(ii)). Senkrecht reaktives Ionenstrahlätzen entfernt den Metallfilm außerhalb des Schattenraums der Kolloide. Im Schattenraum bleibt ein halbmondförmiger Metallfilm stehen (Abb. 2.1(iii)). Die Kolloide dienen als Maske und lassen sich nun mechanisch mithilfe eines Klebebandes entfernen (Abb. 2.1(iv)). Auf diese Weise lassen sich halbmondförmige, metallische Nanosicheln in der Größenordnung von hundert Nanometern herstellen.

Durch eine zweite Bedampfung lässt sich der Öffnungswinkel der Nanosicheln variieren. Dazu wird nach der ersten Bedampfung (Abb. 2.1b) das Substrat um den Winkel φ um seine Substratnormale gedreht und ein weiterer Metallfilm im Winkel ϑ aufgedampft. Abb. 2.2a zeigt, dass die Metallschicht im Schattenraum erweitert wurde. Durch reaktives Ionenstrahlätzen wird das übrige Gold wieder entfernt und es entstehen Nanosicheln, deren Öffnungswinkel α beliebig eingestellt werden kann. Abb. 2.2b veranschaulicht das Herstellen kleiner Öffnungswinkel durch das Überlappen zweier halbmondförmiger Nanosicheln.

Mit diesem Herstellungsprinzip lässt sich eine große Anzahl von Nanostrukturen mit der gewünschten Eigenschaft (scharfe Spitzen und kleine Lücken) effizient herstellen. D. h. es werden nicht einzelne Strukturen nacheinander, sondern viele gleichzeitig hergestellt. Außerdem ist das benötigte Equipment im Vergleich zur Elektronenstrahlolithographie wenig kostenintensiv. Zusätzlich wird eine große Fläche (im Bereich von Quadratzentimetern) mit einer hohen Dichte von identisch ausgerichteten Objekten bedeckt. Diese Eigenschaft

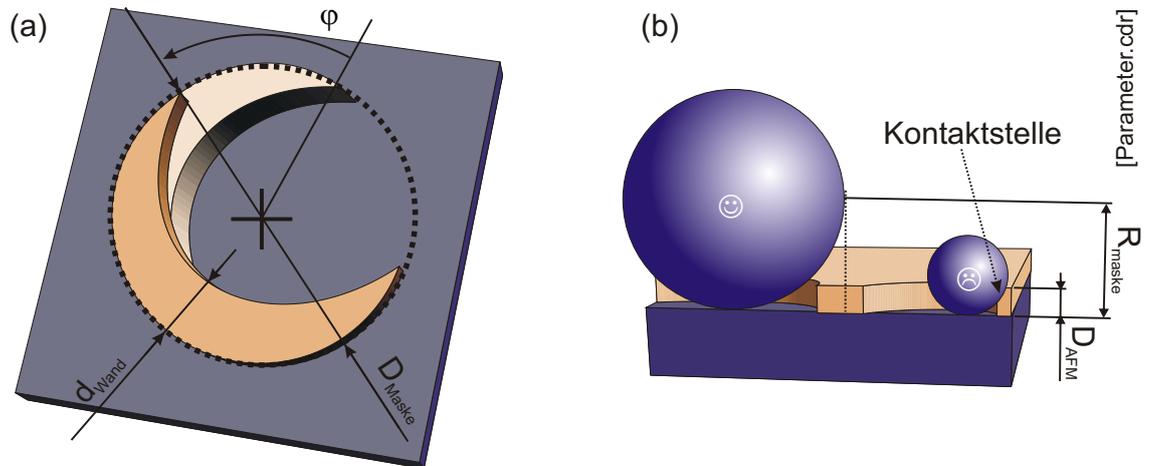


Abbildung 2.3: Geometrieparameter. (a) Zwei halbmondförmige Nanosicheln sind um den Rotationswinkel φ gegeneinander verschoben und überlappen sich. Die Wandung einer Halbmondstruktur ist d_{Wand} und D_{Maske} der Durchmesser. (b) Kolloide mit $d_{AFM} \ll R_{Maske}$ erzeugen reproduzierbare Nanosicheln. Bei kleinen Kolloiden entsteht eine Kontaktstelle zum Metallfilm.

zeichnet die Nanosicheln besonders aus. Andere asymmetrische Objekte, die kolloidlithographisch hergestellt wurden, haben unterschiedliche Orientierungen, wie beispielsweise Dreiecke (vgl. Abschnitt 2.8, [Haynes, 2005]). Weiterhin können die Nanosicheln problemlos auf unterschiedlichen Substraten, wie Glimmer, Silizium, Glas hergestellt werden. Die Nanosicheln bestehen aus reinem Metall. Dies vereinfacht eine chemische Funktionalisierung der Oberfläche für weitergehende Experimente.

2.2 Parametrisierung der Nanosicheln

Zur Beschreibung der Nanosicheln wird in diesem Abschnitt ein eindeutiger Parametersatz eingeführt. Diese geometrischen Parameter sind: Metall, Durchmesser D_{Maske} , Rotationswinkel φ , aufgedampfte Filmdicke d_{Film} und Aufdampfwinkel ϑ .

Die optischen Eigenschaften werden einerseits durch die Geometrie bestimmt und andererseits durch die Wahl des **Metalls**, wie beispielsweise Gold oder Silber. Die Größe der Nanosicheln lässt sich über die Wahl des **Kolloiddurchmessers** D_{Maske} einstellen.

Zur Parametrisierung des Öffnungswinkels gibt es zwei Möglichkeiten: Intuitiv scheint der Öffnungswinkel α (Abb. 2.2b) geeignet zu sein. Allerdings ergibt sich dann das Problem der exakten Definition. Der Winkel könnte beispielsweise nach der Präparation anhand einer REM-Aufnahme gemessen werden oder durch die geometrische Konstruktion bestimmt werden. Besser angepasst an den Herstellungsprozess ist der Rotationswinkel φ , um den

die Probe zwischen den beiden Bedampfungsschritten gedreht wird. Er entspricht dem Versatz, um den die überlappenden Halbmonde gegeneinander verschoben sind (Abb. 2.3a). Der Rotationswinkel kann in der Präparation direkt gewählt werden und ermöglicht so die eindeutige Definition der Proben. Der Öffnungswinkel ist mit dem Rotationswinkel φ verknüpft und kann näherungsweise durch

$$\alpha \approx 180^\circ - \varphi \quad (2.1)$$

definiert werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass die halbmondförmige Nanosichel einen Öffnungswinkel von 180° habe, der im zweiten Aufdampfschritt um φ verkleinert wird.

Die Schichtdicke d_{AFM} der halbmondförmigen Nanosichel ist konstant und lässt sich durch den Aufdampfwinkel ϑ über die Projektion zu

$$d_{AFM} = \frac{d_{Film}}{\cos \vartheta} \quad (2.2)$$

bestimmen. Eine Bestimmung der Schichtdicke mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) würde etwa diese Dicke d_{AFM} liefern. Dabei ist d_{Film} die **Schichtdicke**, die an der Aufdampfanlage eingestellt wird, die für senkrechte Bedampfung kalibriert¹ wurde. Die Nanosicheln mit kleinerer Öffnung weisen aufgrund der zweifachen Bedampfung an den Spitzen etwa die einfache Dicke d_{AFM} und in der Mitte die doppelte $2 \times d_{AFM}$ auf. In den nachfolgenden Kapiteln wird die Filmdicke d_{Film} angegeben, die an der Aufdampfanlage eingestellt wird, wie beispielsweise $d_{Film} = 2 \times 30 \text{ nm}$.

Bei der Wahl der Schichtdicke d_{AFM} ist zu beachten, dass der Metallfilm nahezu berührungslos unter das Kolloid gedampft werden muss. Eine Kontaktstelle hat zur Folge, dass bei mechanischem Entfernen der Kolloidmaske die Goldstrukturen mit entfernt werden. Daher wird die Filmdicke kleiner gewählt als der Radius R_{Maske} der Kolloide (Abb. 2.3b).

Die Dicke d_{Wand} der Wandung in radialer Richtung ((Abb. 2.3a) wird durch den **Aufdampfwinkel** ϑ bestimmt. Für eine halbmondförmige Nanosichel (mit Rotationswinkel $\varphi = 0^\circ$) lässt sich die Wandungsstärke d_{Wand} an der dicksten Stelle berechnen. Die geometrische Konstruktion durch den schrägen Schattenwurf und der senkrechten Projektion des Kolloids liefert eine Wandungsstärke von

$$d_{Wand} = \frac{D_{Maske}}{2} \left(1 - \frac{1 - \sin \vartheta}{\cos \vartheta} \right) \approx \frac{D_{Maske}}{2} \cdot \vartheta. \quad (2.3)$$

Werte zwischen 20° und 40° ergeben geeignete Wandungen mit $d_{Wand}/D_{Maske}(20^\circ) = 0,16$ und $d_{Wand}/D_{Maske}(40^\circ) = 0,27$.

¹Die Schichtdicke wird während der Bedampfung in der Anlage über eine Quarzkristallmikrowaage (engl. Quartz Crystal Microbalance) gemessen.

In den folgenden Kapiteln werden Proben mit Nanosicheln durch den Parametersatz *Durchmesser, Rotationswinkel, Metall und Filmdicke* gekennzeichnet, also beispielsweise ($D_{Maske} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 60^\circ$, Au, $d_{Film} = 2 \times 30 \text{ nm}$). Als Aufdampfwinkel wird stets $\vartheta = 30^\circ$ verwendet.

2.3 Optimierung des Ätzprozesses

Die Goldschicht wird durch reaktives Ionenstrahlätzen entfernt (Abb. 2.1c). Dieser Prozess wurde optimiert, so dass der Ionenstrahl das Metall abträgt, während die Kolloidmaske und das Substrat kaum abgetragen werden. Dieser Abschnitt beschreibt die Messung der Ätzrate, um die optimale Ätzdauer zu bestimmen.

Um eine chemische Reaktion des Metallfilms (z.B. Oxidation) zu verhindern, wurde Argon verwendet (*Argon (Ar): Reinheit 6.0 (99,9999 %), Linde, Höllenriegelskreuth D*). Die Metallatome werden durch die gerichteten Stöße der Argonatome abgetragen.

Die Anlage zum reaktiven Ionenstrahlätzen besteht im Wesentlichen aus den Komponenten: Regelung des Gasflusses, Ionenquelle, Beschleunigungsstrecke und Neutralisator (vgl. Anh. B.2) (*Reactive Ion Beam Etching: RR-I SQ76, Roth & Rau, Wüstenbrand D*). Mit dem Flussregler lassen sich verschiedene Gasgemische in die Ionenquelle am Anfang der Vakuumkammer einleiten. Das Gas wird dort ionisiert, beschleunigt und als homogener Ionenstrahl mit einem Durchmesser von 50 mm auf den Probenhalter gerichtet. Der Begriff Ionenstrahl ist hier irreführend, denn die Anlage ist auf das Ätzen mit neutralen Strahlen ausgelegt. Der Neutralisator injiziert vor dem Probenhalter Elektronen in den Strahl, um den Ionenstrahl elektrisch zu neutralisieren. Ein elektrisch neutraler Strahl ermöglicht die Anwendung auf elektrisch isolierende Proben. Ein Teilchenstrom mit geladenen Molekülen würde die Probe aufladen, so dass sich ein Gegenfeld aufbauen würde. Der Strahl käme zum Erliegen. Die physikalisch maßgebenden Parameter sind die Beschleunigungsspannung U_{Ion} , der Strahlstrom I_{Beam} und die Ätzdauer t_{Ion} , die optimiert wurden. Details zum Aufbau sind in Anh. B.2 beschrieben.

In einem ersten Schritt wurde die Wechselwirkung des Argonstrahls mit der Kolloidmaske beobachtet. Kolloide in den gewünschten Durchmessern sind aus verschiedenen Materialien erhältlich: Verbreitet sind Kolloide aus Polystyrol und Kieselgel (SiO_2). Kieselgel ist widerstandsfähiger im Ionenstrahl, aber Größe und Form variieren stark. Dagegen können Polystyrolkugeln mit exakt definierten Durchmessern und präziser runder Form geliefert werden. Sie streuen statistisch nur geringfügig um den angegebenen Durchmesser und sind daher mit $\Delta D_{Maske}/D_{Maske} < 0,01$ monodispers. Aus diesem Grund wurden Kolloide aus Polystyrol vorgezogen.

Im Ionenstrahl wurde ab einer Beschleunigungsspannung von $U_{Ion} = 600 \text{ V}$ und den niedrigsten stabilen Strahlströmen von $I_{Ion} = 10 \text{ mA}$ ein Schmelzen bzw. Festbacken der

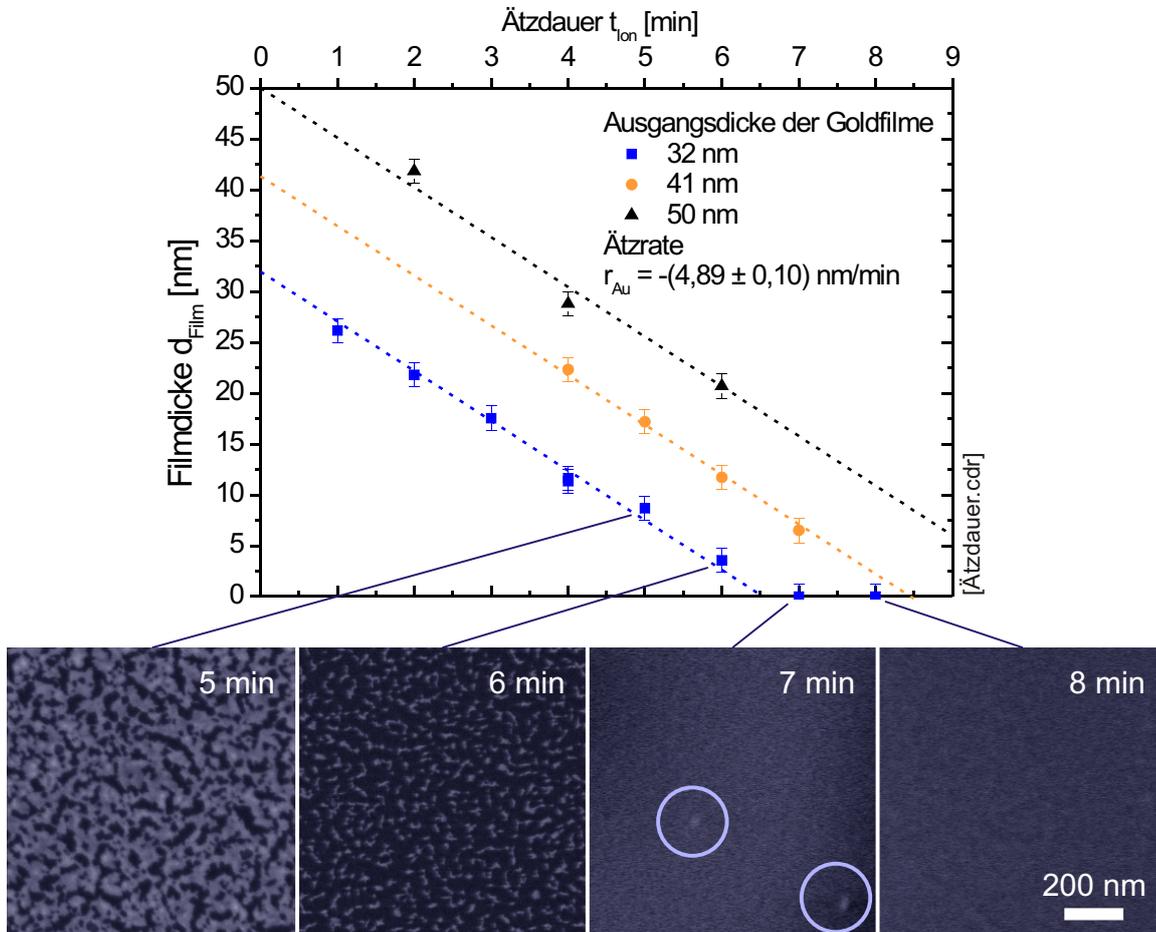


Abbildung 2.4: Ätzdauer. Drei Goldfilme wurden geätzt und die Schichtdicke bestimmt. Die REM-Aufnahmen zeigen einen Goldfilm, der sich in Inseln auflöst. Nach 8 min verschwinden auch diese.

Polystyrolkugeln beobachtet (insbesondere mit $D_{\text{Maske}} < 400 \text{ nm}$). Deshalb wurde die Beschleunigungsspannung möglichst niedrig gewählt. Die optimale Beschleunigungsspannung beträgt $U_{\text{Ion}} = 250 \text{ V}$ und gewährleistet damit noch einen stabilen Strahl. Der Strahlstrom wird ebenfalls auf einen kleinen noch stabilen Strahl bei $I_{\text{Ion}} = 10 \text{ mA}$ eingestellt, so dass das Aufheizen der Kolloidmaske möglichst gering ist. In dem gewählten Parameterbereich liegt die Ätzrate von Gold bzw. Silber etwa um dem Faktor 10 höher als die von Silizium [Matsunami, 1984]. Die Ätzrate von Silber liegt um etwa 15 % höher als die von Gold [Matsunami, 1984]. In Anh. B.2 sind die technischen Parameter aufgeführt, die zum Betrieb der verwendeten Anlage eingestellt wurden.

Um die optimale Ätzdauer zu bestimmen, wurden drei Glassubstrate mit unterschiedlich dicken Goldschichten bedampft (*Aufdampfanlage: Auto 306, Edwards, Sussex UK*).

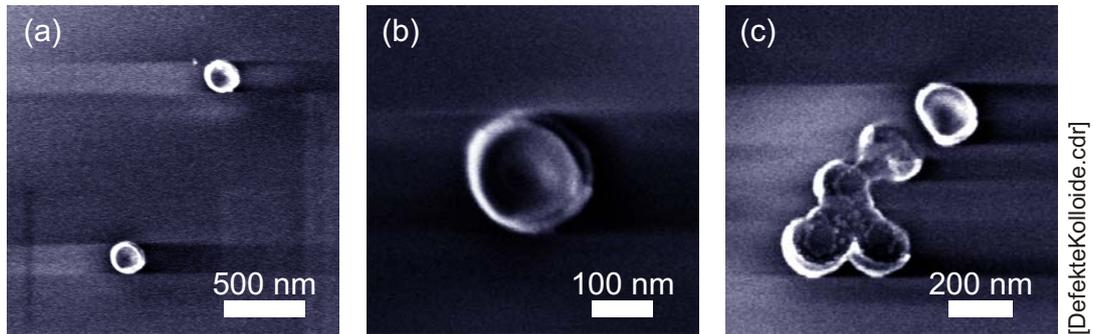


Abbildung 2.5: Defekte Kolloide. Polystrolkolloide $D_{Mask} < 400$ nm degenerieren in einem Ionenstrahl mit $U_{Ion} = 600$ V. (a), (b) Die Kolloide verformen sich. (c) Dadurch entstehen entweder keine oder sehr unregelmäßige metallische Strukturen.

Im Anschluss wurden die Proben dem Ionenstrahl² ausgesetzt und zwischendurch jeweils die Schichtdicke mit einem Oberflächenprofilmessgerät bestimmt (*Surface Profiler: P-10, KLA Tencor, San Jose USA*). Zur Messung der Filmdicke wird mit einer Kanüle ein Kratzer in den Metallfilm geritzt. Mit dem Oberflächenprofilmessgerät wird die Stufe ausgemessen und damit die Filmdicke bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.4 aufgetragen. Der Fehler der Schichtdickenbestimmung resultiert aus den Höhenunterschieden der aufgedampften Goldschicht und den Toleranzen der Messung. Die Goldfilme nehmen linear ab. Aus den linearen Regressionen ergibt sich eine Ätzrate von $r_{Au} = -(4,89 \pm 0,10)$ nm/min. In Abb. 2.4 zeigen REM-Aufnahmen die Oberfläche der Goldschicht zu verschiedenen Zeitpunkten. Ab einer Schichtdicke unter 10 nm entstehen Metallinseln, die mit zunehmender Ätzdauer kleiner werden. Der Schnittpunkt einer linearen Regression liefert eine Ätzdauer t'_{Ion} , bei der noch kleine Metallinseln auftreten (im Beispiel 7 min). Als optimale Ätzdauer für Gold zur Herstellung von Nanosicheln wird diese Dauer um 1 min verlängert

$$t_{Ion} = \frac{d_{Film}}{4,89 \text{ nm/min}} + 1 \text{ min}, \quad (2.4)$$

so dass auch die Inseln verschwinden. Für Silber beträgt die Dauer 15 % weniger.

2.4 Abschließende Reinigung

Das bisher beschriebene Herstellungsprinzip liefert Ergebnisse, wie in Abb. 2.6a dargestellt. Im Zentrum der Nanosicheln zeigt sich ein Schleier. Diese Verunreinigung könnte folgende Ursachen haben:

²Strahlparameter: Argon, $U_{Ion} = 250$ V, $I_{Ion} = 10$ mA

1. Verunreinigungen in der Kolloidlösung, die sich beim Trocknen der Lösung unter den Kolloiden als Rückstand bilden.
2. Rauigkeiten der Oberfläche werden in der Umgebung durch das Ionenätzen geglättet.
3. Während des Ionenätzens werden Teile des erhitzten Kolloids auf dem Substrat niedergeschlagen.
4. Metall gelangt während der Herstellung in den geometrischen Schattenraum.

Zunächst werden die einzelnen Ursachen getestet: Abb. 2.6c zeigt eine Probe direkt nach der Bedampfung. Danach wurden (ohne zu ätzen) die Kolloide und Teile des Metallfilms mit Klebeband mechanisch entfernt, wie Abb. 2.6b zeigt (*Scotch Magic Tape 810: 19 mm × 33 m, 3M France, Cergy-Pontoise F*). In beiden Abbildungen sind keine Rückstände im Schattenraum zu erkennen. Daher sind die Verunreinigungen der Kolloidlösung (Punkt 1) und die Rauigkeiten (Punkt 2) ausgeschlossen. Der Schleier tritt erst nach dem Ätzen auf. Bei einer weiteren Probe wurden nach dem Ätzen die Polystyrolkolloide mit einem Sauerstoffplasma aufgelöst (*Plasma System: 200-G, Technics Plasma, München D*). Dadurch wurden sämtliche organische Materialien entfernt. Abb. 2.6d zeigt das Ergebnis. Der Schleier ist im Zentrum der Strukturen zu erkennen. Zusätzlich hat sich auf der Struktur ein Kranz gebildet. Aus dem starken Kontrast in der REM-Aufnahme kann geschlossen werden, dass es sich um Metall handelt.

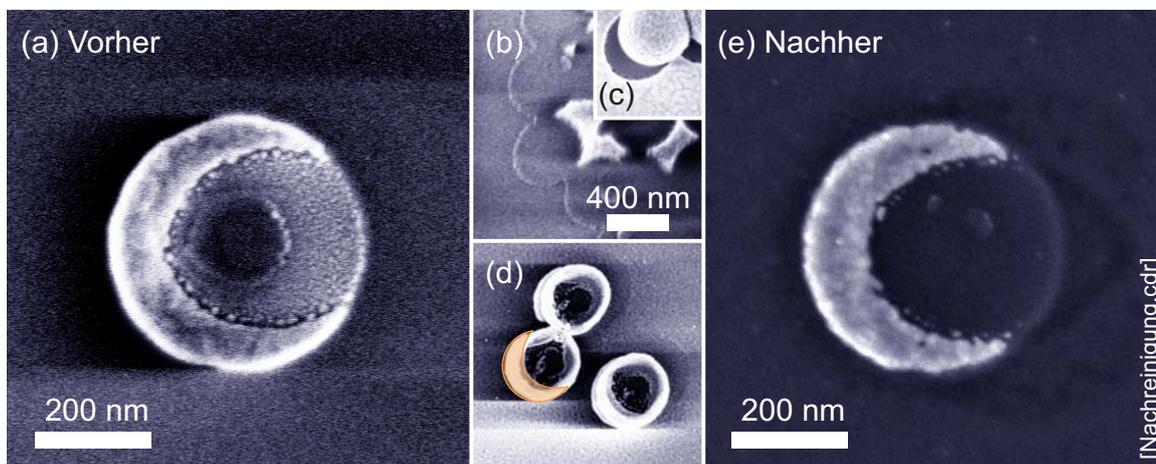


Abbildung 2.6: Abschließende Reinigung. (a) Nach Entfernen der Kolloidmaske zeigt sich ein Metallschleier. (b) Kolloide und Teile des Metallfilms wurden entfernt. Das Ätzen wurde ausgelassen. (c) Probe direkt nach der Bedampfung. (d) Entfernen der Kolloide durch ein Sauerstoffplasma. (e) Nach Entfernen der Kolloide wurde die Probe 40 s lang im reaktiven Ionenstrahl geätzt.

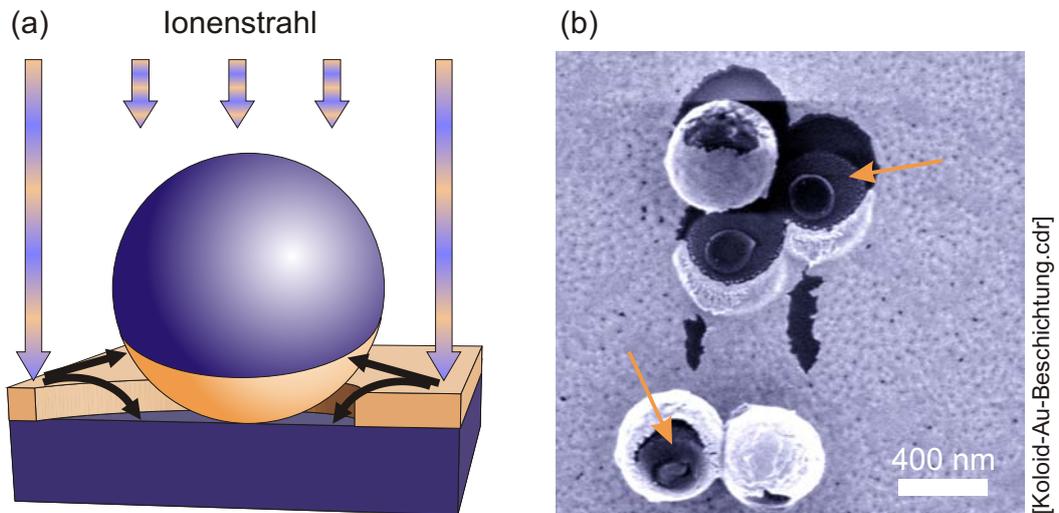


Abbildung 2.7: Besputtern der Kolloidmaske. (a) Der Ionenstrahl erzeugt ein Besputtern des Schattenraums. (b) Der Ätzprozess wurde abgebrochen. Danach wurden die Kolloide mit Klebeband unvollständig entfernt. Einige Kolloide wurden dadurch weitergerollt.

Abb. 2.7a skizziert die Entstehung des Schleiers. Das reaktive Ionenstrahlätzen bewirkt ein sekundäres *Besputtern* des Metalls, bedingt durch das Abtragen des Metallfilms. Das Kolloid und das Substrat werden im Schattenraum mit einem dünnen Metallfilm belegt. Abb. 2.7b verifiziert diese Annahme. Der Ätzprozess wurde unterbrochen. Danach wurden die Kolloide mit einem Klebeband unvollständig entfernt. Wenige Kolloide wurden dadurch mechanisch bewegt. Die Kolloide in Abb. 2.7b wurden etwa eine halbe Umdrehung weitergerollt. Um den ursprünglichen Auflagepunkt hat sich bereits ein feiner Schleier gebildet. Auch auf der Unterseite der Kolloide (jetzt Oberseite) ist ein feiner Schleier zu erkennen. Das Aufbauen dieser Goldschicht wird zur Herstellung von Nanoringen verwendet [Aizpurua, 2003], um gezielt Metall unter die Kolloide zu deponieren.

Das Gold im Zentrum der Nanosicheln wird durch Ionenätzen entfernt. Die Proben wurden mit Nanosicheln aus Gold bzw. Silber nach Entfernen der Kolloidmaske weitere 40 s bzw. 30 s geätzt. Abb. 2.6e zeigt, dass der Schleier erfolgreich entfernt wurde. Die Dicke der Nanosicheln wurde durch diesen Prozess um etwa 3 nm reduziert.

2.5 Zusammenfassung des Herstellungsprozesses

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Entwicklung der Präparation von Nanosicheln vorgestellt. In diesem Abschnitt wird das vollständige Protokoll zur Herstellung mit den zugehörigen Arbeitsparametern zusammengefasst. Abb. 2.8 zeigt die kompletten

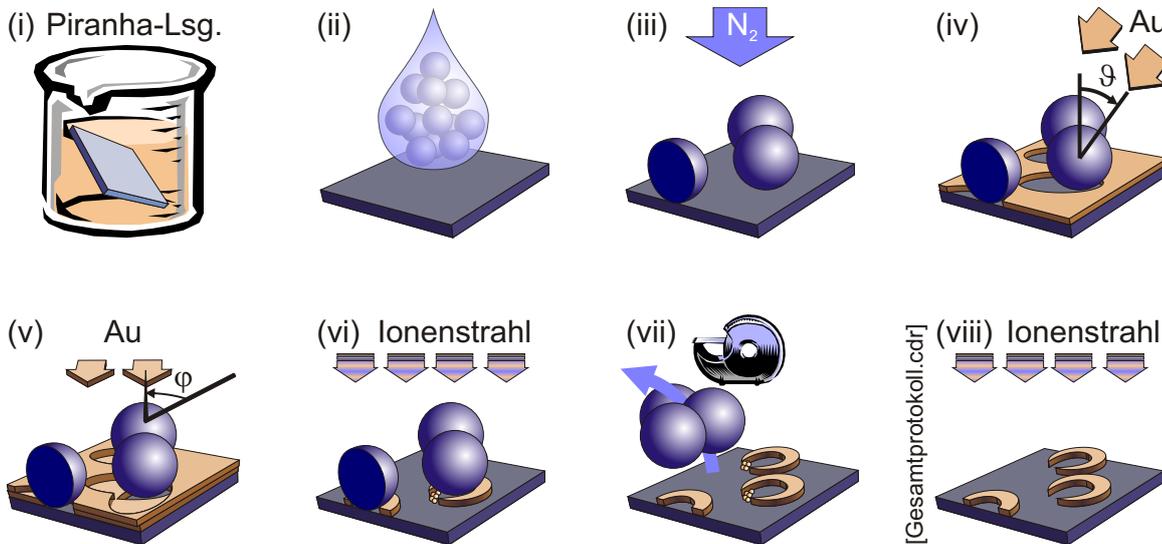


Abbildung 2.8: Gesamtprotokoll. (i) Reinigung des Substrats in Piranha-Lösung (3 min). (ii) Auftropfen von $40 \mu\text{l}$ der Kolloid-Dispersion. (iii) Trockenblasen fixiert die Kolloide. (iv) Erste Bedampfung unter dem Winkel ϑ . (v) Nach dem Drehen des Substrats um den Winkel φ erfolgt eine zweite Bedampfung. (vi) Ein Ionenstrahl entfernt das Metall außerhalb des Schattenraums. (vii) Entfernen der Kolloidmaske mit Klebeband. (viii) 40 s langes Ätzen entfernt den Schleier im Zwischenraum.

Prozessschritte.

(i) Substratreinigung. Für die optischen Experimente wurden Glassubstrate in $20 \times 20 \text{ mm}$ große Stück geschnitten (*Objekträger: Reinweißes Glas, Menzel, Braunschweig D*). Nanosicheln, die im REM untersucht werden sollten, wurden auf Silizium hergestellt, da Silizium hier bessere Kontrasteigenschaften besitzt (*Silizium Wafer (Si): p-Typ Bor, poliert, spec. resist > 1 Ωcm , CrysTec, Berlin D*).

Die Substrate wurden in frischer Piranha-Lösung 3 min gereinigt: Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxid³ im Verhältnis 7 : 3 (Vorsicht: extrem reaktiv). Danach wurden die Substrate zuerst gründlich mit Wasser und dann mit Ethanol gespült (*MilliQ (H₂O): 18, 2 M Ω cm, Millipore, Billerica USA*) (*Absolute Ethanol (C₂H₅OH): HPCL grade, Fisher Scientific, Leicestershire UK*). Anschließend wurden die Substrate in Ethanol gelagert.

(ii) Aufbringen der Kolloide. Das Substrat wird mit einem Stickstoffstrom trockengeblasen. Es werden Polystyrolkugeln mit einer Standardabweichung von $\Delta D_{\text{Maske}} / D_{\text{Maske}} = 1\%$ verwendet. Die kommerzielle Basis-Dispersion (*Polystyrene Nanobead: NIST, Poly-science, Warrington USA*) wird mit 2% Volumenanteil Polystyrol geliefert. Die Basis-

³(Schwefelsäure (H₂SO₄): 95 – 97 %, Fluka Chemie, Buchs CH)(Wasserstoffperoxid (H₂O₂): 35 gew.% Lsg. in Wasser, stabilisiert, Acros Organics, New Jersey USA)

Dispersion wird gemäß Tab. 2.1 mit *absolutem Ethanol* verdünnt. Mit einer Mikropipette wird ein Tropfen von $40\ \mu\text{l}$ der Polystyrol-Dispersion auf dem Substrat abgesetzt. Bei einer perfekten Kolloiddeposition (sämtliche Kolloide bleiben auf dem Substrat) haben benachbarte Kolloide einen Abstand von etwa einem Kolloiddurchmesser. Tatsächlich ist der Abstand größer, da sich die Kolloide am Rand etwas häufen.

(iii) Trocknen der Kolloid-Dispersion. Beim Aufbringen des Tropfens bildet sich aufgrund der hydrophilen Oberfläche eine dünne Lamelle auf dem Substrat aus. Die Kolloide verteilen sich gleichmäßig. Nach etwa 2 min trocknet der Tropfen vollständig ein. Durch das langsame Trocknen bilden sich Trocknungsränder und es entstehen Regionen gepackter Kolloide. Als Konsequenz wird das Substrat kurz vor der vollständigen Trocknung mit einer Stickstoffpistole aus einem Abstand von etwa 5 – 8 cm Entfernung senkrecht mit einem kräftigen Stickstoffstrom getrocknet. Das beschleunigte Trocknen verhindert, dass sich die Kolloide reorganisieren. Das Trockenblasen wird begonnen, sobald die trocknende Lamelle so dünn geworden ist, dass Interferenzstreifen zu erkennen sind.

Diese Methode der Kolloiddeposition wurde ausgewählt, da sie vergleichsweise einfach ist. Durch Funktionalisieren der Oberflächen können Kolloide mit definierten Abständen auf das Substrat aufgebracht werden [Jonas, 2002][Krüger, 2002]. Diese Erweiterung war für die vorliegende Arbeit nicht erforderlich.

(iv) Erste Bedampfung. Für die Metallbedampfung wird ein *thermischer Verdampfer* verwendet (*Aufdampfanlage: Auto 306, Edwards, Sussex UK*). Die Anlage ist auf senkrechte Bedampfung ausgelegt. Das Substrat wird in etwa 30 cm Entfernung von der Quelle auf einem Drehteller montiert. Das Drehen während der Bedampfung erzeugt eine homogene Oberfläche, da Abstrahlcharakteristika der Strahlungsquelle weniger zum Tragen kommen. Um ein Bedampfen unter einem Winkel ϑ zu ermöglichen, werden Halter mit entsprechender Neigung ($\vartheta = 30^\circ$) verwendet. Aufgesetzt ist ein kleiner Drehteller, auf dem die Substrate montiert werden. Der Drehteller lässt sich manuell entlang einer Winkelskala ausrichten und mit einer Schraube fixieren. Die Probe ist auf einem geneigten Halter montiert, der wiederum zentriert auf einem Drehteller befestigt ist. Damit beim Drehen die Probe stets aus der selben Richtung bedampft wird, ist es erforderlich, dass die Quelle auf der Achse⁴ unterhalb des Drehtellers platziert ist. Der Metallfilm wird teilweise unter das Kolloid gedampft (*Feingold (Au): 99,99%, granulate 2,0 – 3,0 mm, Unicore Materials, Balzers FL*) (*Feinsilber (Ag): 99,99%, granulate 0,7 – 1,5 mm, Balzers Materials, Balzers FL*). Geeignete Filmdicken sind $D_{AFM} < D_{Maske}/3$ (vgl. Abb. 2.3b). Bei thermischen Aufdampfanlagen sind mindestens 15 – 20 nm notwendig, um einen kontinuierlichen Film herzustellen.

(v) Zweite Bedampfung. Bei der Herstellung halbmondförmiger Nanosicheln kann dieser

⁴Bei vielen Aufdampfanlagen befindet die Quelle sich nicht auf der Achse, da mehrere Quellen mit unterschiedlichen Metallen in diesem Bereich platziert wurden.

Tabelle 2.1: Verdünnung der Polystyrol-Dispersion. Die Basis-Dispersion wird mit absolutem Ethanol verdünnt, so dass 40 μl der Dispersion ein Substrat der Größe (20 \times 20 mm) optimal mit Kolloiden bedecken.

Dispersion	Verdünnung	Dispersion	Verdünnung
PS 60 nm	1 : 400	PS 150 nm	1 : 100
PS 80 nm	1 : 300	PS 200 nm	1 : 80
PS 100 nm	1 : 200	PS 300 nm	1 : 40
PS 125 nm	1 : 150	PS 400 nm	1 : 20

Schritt übersprungen werden. Der Drehteller auf dem Halter der Substrate ermöglicht eine Rotation um den Winkel φ . Dadurch lässt sich der Rotationswinkel kontinuierlich einstellen. Falls das Vakuum zwischen beiden Bedampfungen nicht unterbrochen werden darf, kann die Halterung um einen Motor erweitert werden.

(vi) Reaktives Ionenstrahlätzen. Der Metallfilm wird durch reaktives Ionenstrahlätzen entfernt (*Reactive Ion Beam Etching: RR-1 SQ76, Roth & Rau, Wüstenbrand D*). Eine kurze Beschreibung der Anlage steht in Anh. B.2. Die optimierten Parameter aus Abb. 2.3 sind eine Beschleunigungsspannung von $U_{Ion} = 600 \text{ V}$ und ein gesamter Strahlstrom $I_{Ion} = 10 \text{ mA}$. Eine Goldprobe wird

$$t_{Ion} = \frac{d_{Film}}{4,89 \text{ nm/min}} + 1 \text{ min} \quad (2.5)$$

lang geätzt und eine Silberprobe 15 % kürzer.

(vii) Entfernen der Kolloidmaske. In der Literatur werden verschiedene Techniken zum Entfernen von Kolloidmasken beschrieben: Auflösen mit einem Lösungsmittel [Hulteen, 1995], Auflösen durch reaktive Gase (Sauerstoffplasma oder Ozon) [Aizpurua, 2003], mechanisch in einem Ultraschallbad [Haes, 2002] oder mechanisch mit einem Klebeband [Haes, 2002]. Die Methode des Auflöserns führt im Fall der Nanosicheln zu Strukturen, bei denen ein Metallkranz um das Kolloid zurückbleibt (vgl. Abb. 2.6). Die Kolloidmaske wird aus diesem Grund mechanisch entfernt. Der Nachteil ist, dass vereinzelt Kolloide zurückbleiben (vgl. Abb. 2.3e). Dies kann zum Beispiel bei Rastertunnelmikroskopie ein Problem darstellen, da für diese Technik die Oberfläche leitfähig sein muss, andernfalls kann die Messspitze beschädigt werden. Deshalb wird empfohlen für Proben, bei denen das Polystyrol vollständig entfernt werden muss, zunächst die Maske mechanisch zu entfernen, dann mit einem Lösungsmittel die vereinzelt Kolloide aufzulösen. Dadurch bleiben ausschließlich metallische Objekte übrig. Die Kolloide werden mechanisch durch Klebeband (*Scotch Magic Tape 810: 19 mm \times 33 m, 3M France, Cergy-Pontoise F*) entfernt. Der Klebestreifen wird konvex gekrümmt und auf das Substrat abgesetzt, wobei

keine Luftblasen eingeschlossen werden. Das Klebeband wird mit einem Strom aus der Stickstoffpistole senkrecht aus einer Entfernung von etwa 4 mm gleichmäßig *angedrückt*. Danach wird das Klebeband vorsichtig von einer Seite nach oben abgezogen.

(vii) Abschließende Reinigung. Im Zentrum der Nanosicheln befindet sich ein dünner Metallschleier. Aus Abschnitt 2.4 hat sich ergeben, dass ein Goldschleier durch 40 s langes Ätzen im reaktiven Ionenstrahl mit den Parametern aus (vi) entfernt wird. Bei Silberproben genügen bereits 30 s.

Mit diesen Prozessschritten lassen sich viele Nanosicheln auf glatten Substraten reproduzierbar herstellen.

2.6 Topographische Charakterisierung

In diesem Abschnitt werden topographische Merkmale der hergestellten Proben beschrieben. Die genaue Kenntnis der Probe ermöglicht in den nachfolgenden Kapitel eine präzise Zuordnung der gemessenen Eigenschaften.

Abb. 2.9a zeigt eine Aufnahme von Gold-Nanosicheln ($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 90^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 2 \times 30 \text{ nm}$) im optischen Mikroskop (Dunkelfeld, Auflicht) (*Optisches Mikroskop: Axioscop, HBO 50 Auflichtlampe 50 W, Revolver mit Hellfeld, Dunkelfeld, DIC, Zeiss, Oberkochen D*). Die Probe hat eine typische, homogene Verteilung der Nanosicheln.

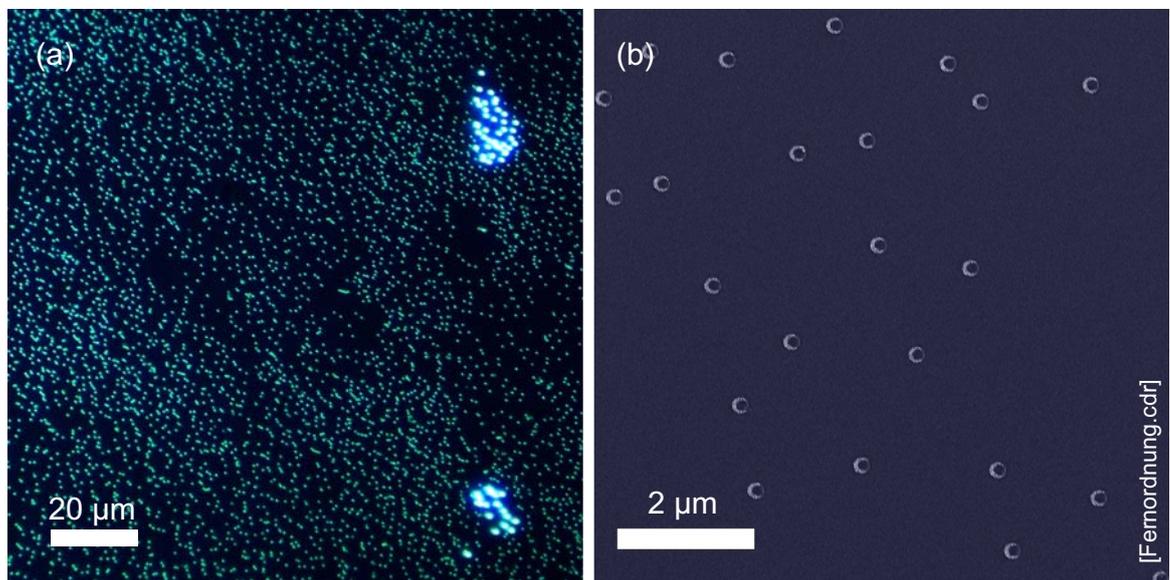


Abbildung 2.9: Fernordnung. Gold-Nanosicheln ($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 90^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 2 \times 30 \text{ nm}$). (a) Im optischen Dunkelfeldmikroskop. (b) Aufnahme mit dem REM.

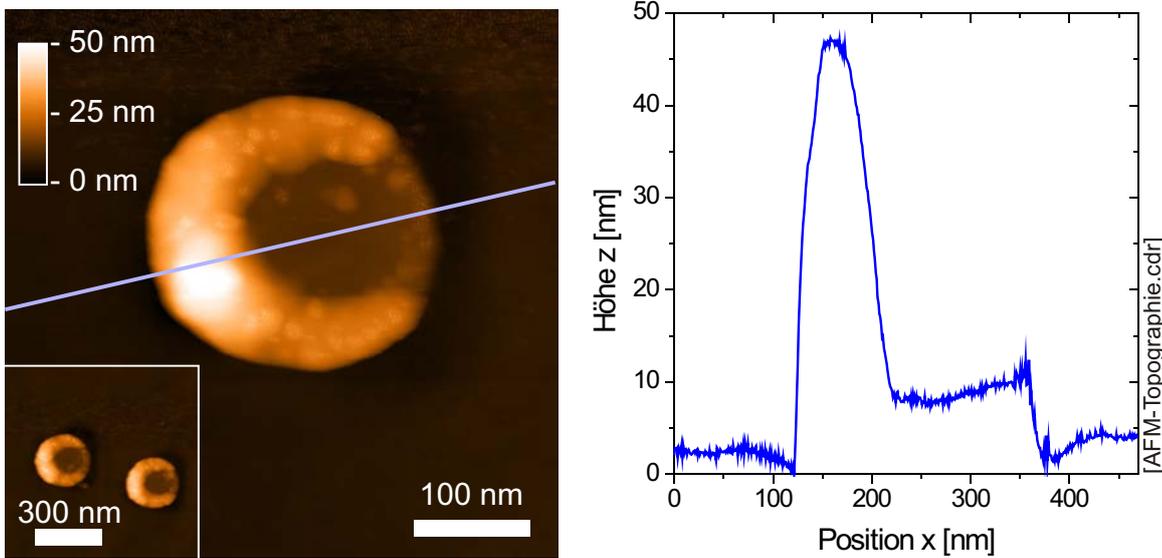


Abbildung 2.10: Topographie (AFM). Höhenprofil der Gold-Nanosichel auf Silizium. Der mittlere Bereich der Nanosicheln ist etwa doppelt so dick wie die Spitzen. Das Substrat ist außerhalb des Zentrums um einige Nanometer abgetragen worden.

Die gelb-grünen Punkte sind einzelne Nanosicheln. Die weiß leuchtenden Punkte sind Nanosicheln, die von Kolloiden bedeckt sind. Dies resultiert aus dem Entfernen der Kolloide mit Klebeband. Das Verfahren entfernt die Kolloidmaske nicht perfekt. Die stärkere Intensität der Kolloide lässt sich dadurch erklären, dass die Kugeln ein größeres Volumen zur Streuung des Lichts bieten.

Eine Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigt Abb. 2.9b (*Rasterelektronenmikroskop: Gemini 1530, Zeiss (LEO), Cambridge UK*). Die Nanosicheln sind identisch orientiert. Außerdem sind die Nanosicheln einerseits hinreichend dicht, um in Ensemblemessungen signifikante Signale zu erzielen und andererseits entfernt genug, so dass keine Kopplungseffekte wirksam werden.

Abb. 2.10 zeigt eine Aufnahme des Rasterkraftmikroskops (AFM, engl. *Atomic Force Microscope*) einer Nanosichel auf Silizium ($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 90^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 2 \times 30 \text{ nm}$) (*Rasterkraftmikroskop: Dimension 3100, Nanoscope IV Controller, closed loop system, Veeco Instruments, Mannheim D*). Anhand der Aufnahme lässt sich das Höhenprofil der Nanosicheln ablesen. Die Spitzen der Nanosicheln sind flacher als der mittlere Bereich, da sich die halbmondförmigen Nanosicheln an dieser Stelle überlappen. Bei der Präparation wurde ein Metallfilm von $d_{\text{AFM}} = 2 \times 26 \text{ nm}$ aufgedampft, bedingt durch den Winkel von $\vartheta = 30^\circ$. Der Querschnitt in Abb. 2.10 zeigt, dass die Nanosichel im mittleren Bereich etwa diese Höhe erreicht. Außerdem wurde die Höhe durch die abschließende Reinigung um ca. 3 nm reduziert. Im Zentrum der Struktur erhebt sich ein flaches Plateau. Der Grund ist,

2 Präparation von metallischen Nanosicheln

dass während des Ätzens das Substrat unter dem Kolloid geschützt ist, während außerhalb auch das Substrat geringfügig abgetragen wird. Außerdem ist zu erkennen, dass das Plateau in Richtung der Öffnung der Nanosicheln in einen kleinen Graben übergeht, bevor sich die mittlere Höhe des umgebenden Substrats einstellt. Dieser kleine Graben bildet sich in Richtung der Öffnung, da durch das schräge Bedampfen das Substrat an dieser Stelle nicht mit Gold bedeckt wird. Durch das Ätzen wird das Substrat dort stärker abgestraht. Durch das Ätzen wird das Substrat dort stärker abgestraht.

Der beschriebene Herstellungsprozess liefert die gewünschten Objekte. Die Orientierung der Nanosicheln ist auf der gesamten Probe durch die Richtung der Bedampfung eindeutig bestimmt, wie die Aufnahmen verifiziert haben. Durch die Verwendung monodisperser Kolloid-Dispersionen ist das gesamte Substrat mit identischen Nanosicheln und gleicher Orientierung bedeckt. Dies zeichnet die Nanosicheln aus, im Gegensatz zu asymmetri-

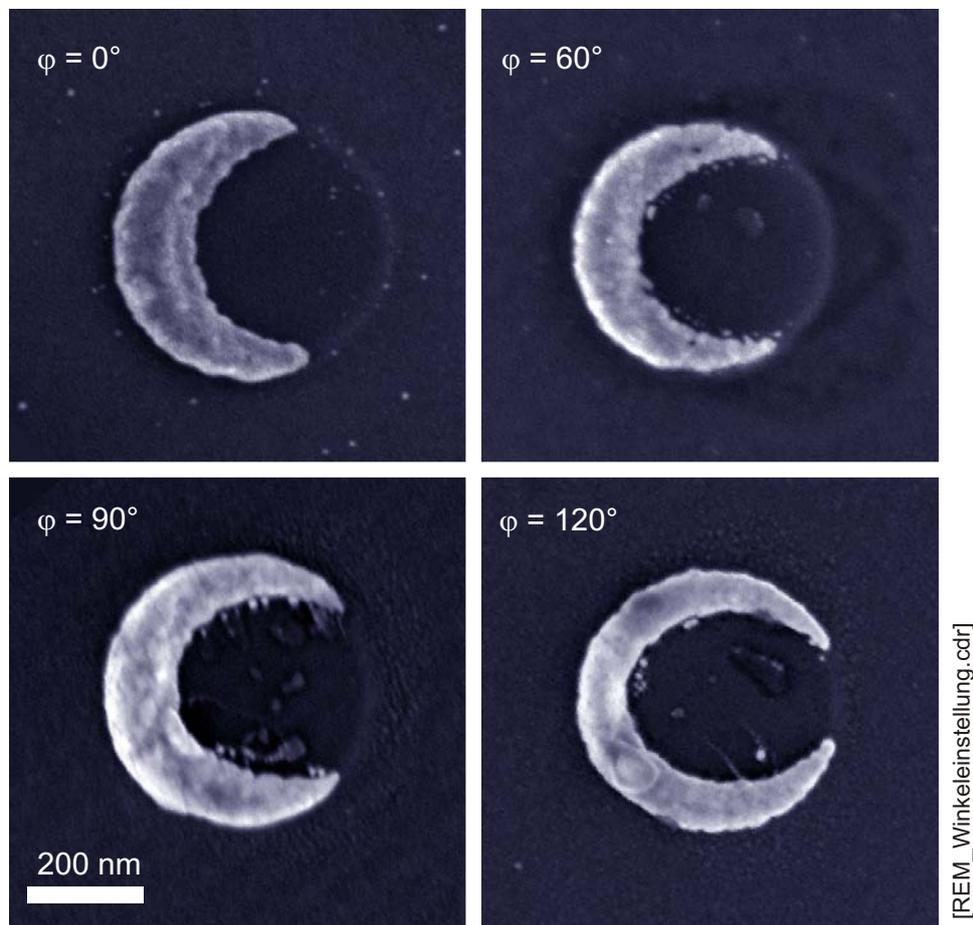


Abbildung 2.11: Winkeleinstellung (REM). Gold-Nanosicheln mit einem Durchmesser von 400 nm wurden mit verschiedenen Rotationswinkeln φ hergestellt.

schen Nanoobjekten, die in Lösung synthetisiert werden [Chen, 2002]. Außerdem zeigen die anderen kolloidlithographisch hergestellten Objekte, wie Nanodreiecke, keine einheitliche Ausrichtung.

2.7 Hergestellte Objekte

In diesem Abschnitt werden verschiedene Nanosicheln anhand von REM-Aufnahmen vorgestellt (*Rasterelektronenmikroskop: Gemini 1530, Zeiss (LEO), Cambridge UK*). Damit wird die Möglichkeit zur Variation der Geometrie präsentiert, die in den anschließenden Kapiteln zur Änderung der optischen Eigenschaften verwendet wird.

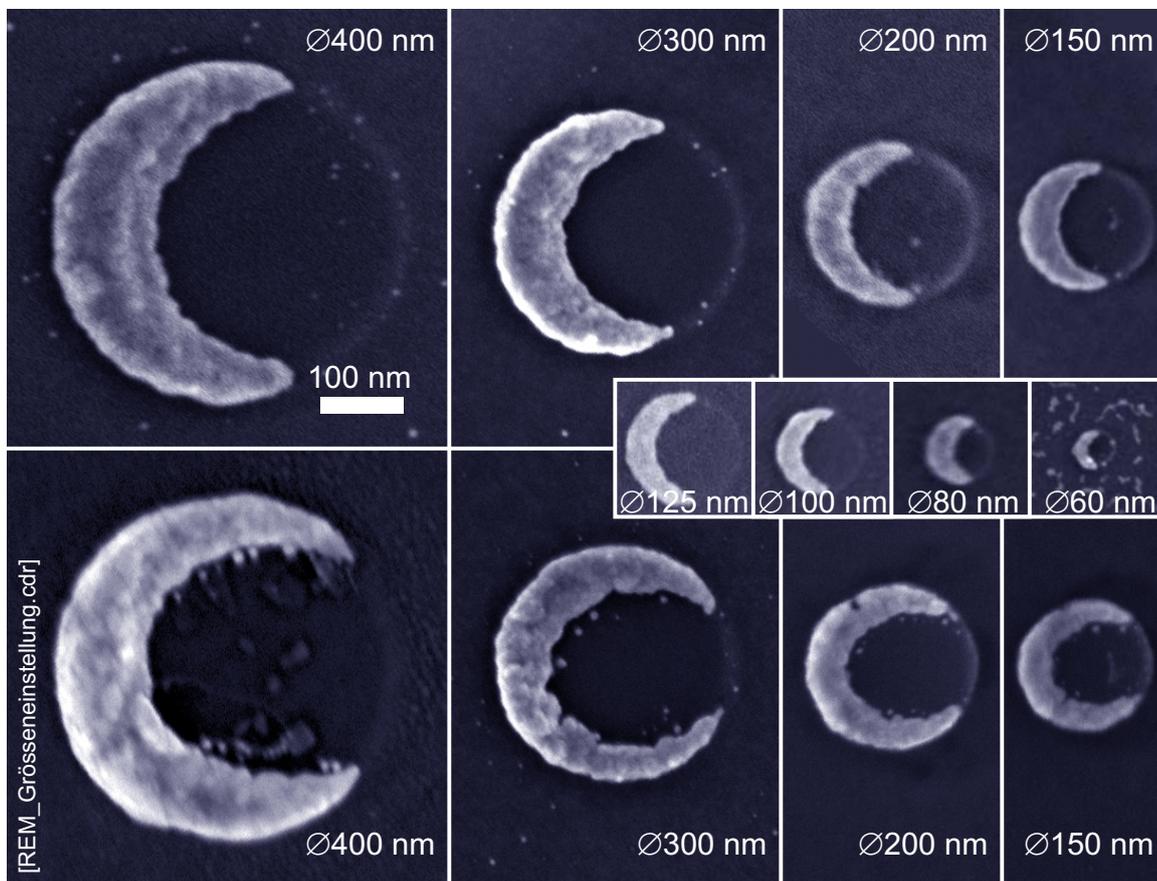


Abbildung 2.12: Größeneinstellung (REM). Mit Kolloidmasken verschiedener Durchmesser wurden Gold-Nanosicheln unterschiedlicher Größe hergestellt. Halbmondförmige Nanosicheln wurden mit Durchmessern von 60 nm bis 400 nm hergestellt und Nanosicheln mit kleiner Öffnung mit Durchmessern von 150 nm bis 400 nm.

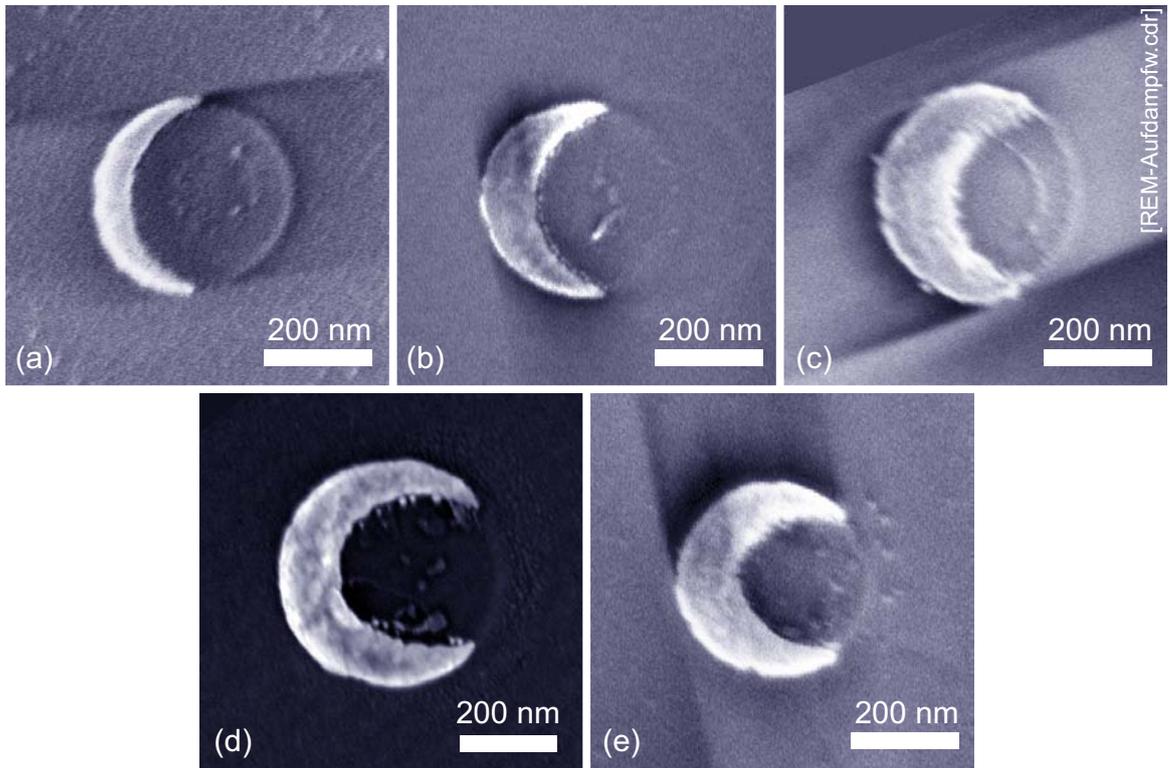


Abbildung 2.13: Nanosicheln mit variiertem Aufdampfwinkel. (a)-(c) REM-Aufnahme von halbmondförmigen Nanosicheln verschiedener Aufdampfwinkel ϑ . (c)-(d) Auch bei Nanosicheln mit kleineren Öffnungen ($\varphi = 90^\circ$) wurde der Aufdampfwinkel variiert.

Abb. 2.11 zeigt mehrere Gold-Nanosicheln mit verschiedenen Rotationswinkeln ($D_{Maske} = 400 \text{ nm}$, $\varphi = 0^\circ \dots 120^\circ$, Au, $d_{Film} = 2 \times 30 \text{ nm}$). Der Winkel kann kontinuierlich im Bereich $0 \leq \varphi \leq 180^\circ$ eingestellt werden. Prinzipiell lassen sich mit 2 – 3 Bedampfungen Ringe herstellen. Die Nanosichel besitzt eine Öffnung, die durch zwei Spitzen mit einem Krümmungsradius von wenigen Nanometern bestimmt wird. Die Unebenheiten der Goldoberfläche resultieren aus der Bedampfung und dem verwendeten Metall. Ebenso wie im AFM-Bild (Abb. 2.10) zeigt sich eine Stufe im Substrat beim Übergang von Zentrum zur Öffnung hin. In der REM-Aufnahme ist diese Stufe nur schwer erkennbar.

Des Weiteren wurde durch die Wahl verschiedener Kolloiddurchmesser D_{Maske} die Größe variiert. Abb. 2.12 zeigt Nanosicheln im Bereich $60 \text{ nm} \leq D_{Maske} \leq 400 \text{ nm}$. Die Herstellung kleinerer Strukturen ist mit einem thermischen Verdampfer nicht möglich, da ein kontinuierlicher Metallfilm mindestens 15 – 20 nm benötigt und der Radius der Kolloide größer sein muss.

Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über geeignete Parametersätze. Außer den Parame-

Tabelle 2.2: Parameterbereiche für Nanosicheln. Mit dem beschriebenen Herstellungsprozess lassen sich verschiedene Nanosicheln herstellen. Die tabellierten Parametersätze liefern reproduzierbare Strukturen.

Form	Bedampf.	Durchmsr. D_{Maske}	Filmdicke d_{Film}	Winkel φ
Halbmond	1	60 – 125 nm	20 nm	0°
Halbmond	1	150 – 200 nm	40 nm	0°
Halbmond	1	300 – 400 nm	60 nm	0°
Nanosichel	2	150 – 200 nm	2 × 20 nm	0-180°
Nanosichel	2	300 nm	2 × 30 nm	0-180°
Nanosichel	2	400 nm	2 × 40 nm	0-180°

tern wie Durchmesser und Rotationswinkel, kann auch die Höhe des Metallfilms d_{Film} und der Aufdampfwinkel genutzt werden, um die optischen Eigenschaften zu beeinflussen. Abb. 2.13 zeigt Nanosicheln mit verschiedenen Aufdampfwinkeln. Dabei wurde der Aufdampfwinkel ϑ etwa im Bereich von 20° bis 40° variiert. Als weitere Wahlmöglichkeit können verschiedene Metalle verwendet werden. In dieser Arbeit wurden Gold und Silber untersucht.

2.8 Weitere kolloidlithographisch hergestellte Nanoobjekte

Die Kolloidlithographie ist eine vielseitige Methode zur Herstellung von Nanostrukturen. Dabei können unterschiedliche Bedampfungs- und Ätzwinkel auf Mono- oder Multilagennanokolloidmasken angewendet werden. Auf dem Weg zur Entwicklung von Nanosicheln wurden verschiedene Variationen der Technik ausprobiert. In diesem Abschnitt wurden alle erstellten Objekte dokumentiert: Nanohalbellipsen, Nanodreiecke, mobile Nanodreiecke, Nanopunkte, Nanokaro, Nanoscheiben, Doppelstrukturen.

Bei der Herstellung der nachfolgenden Objekte wurden als Maske Polystyrolkolloide mit einem Durchmesser $D_{Maske} = 400$ nm verwendet und ein Goldfilm von etwa $d_{Film} = 35$ nm aufgedampft. Die Nanodreiecke [Fischer, 1981] bilden den Ausgangspunkt der Kolloidlithographie. Später wurden unter anderem Nanopunkte [Haynes, 2001], Scheiben oder Karos [Haynes, 2005] entwickelt. Die übrigen Strukturen wurden auf dem Weg zur Entwicklung von Nanosicheln ausprobiert.

Nanohalbellipsen

Bei der Herstellung von Nanosicheln wurde schräg bedampft und senkrecht geätzt. Interessante Strukturen mit Spitzen können auch durch senkrecht bedampfen und schräges Ätzen erzielt werden, wie Abb. 2.14a und b zeigen.

Die einzelnen Prozesse sind ähnlich der Herstellung von Nanosicheln. Im Besonderen die Parameterbereiche sind vergleichbar. Folgende Prozesse sind notwendig: (i) Verteilung der Kolloide, (ii) senkrechte Bedampfung, (iii) schräges reaktives Ionenstrahlätzen, (iv) Entfernung der Kolloidmaske mit Klebeband.

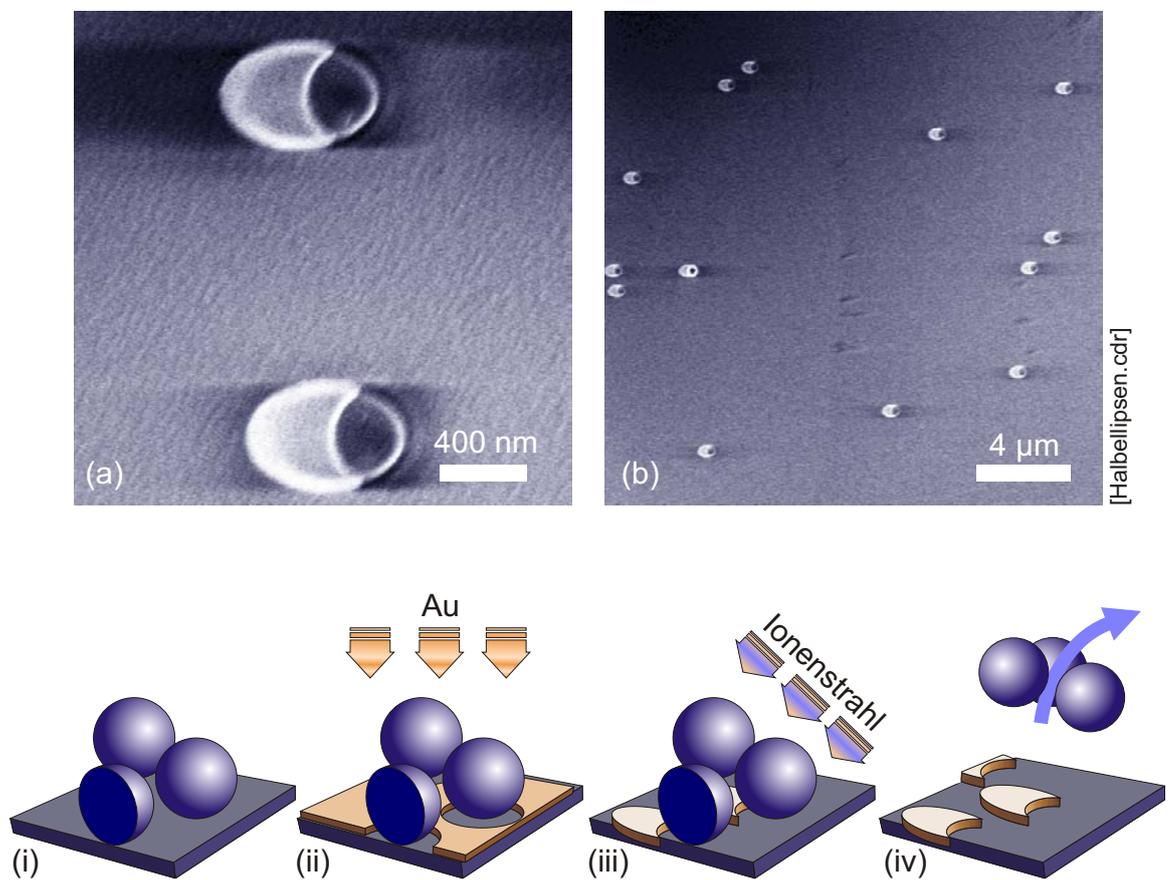


Abbildung 2.14: Halbellipsen. (a), (b) REM-Aufnahme. (i) - (iv) Prozessschritte zur Herstellung.

Nanodreiecke

Die Methode zur Herstellung von Dreiecken geht auf Fischer zurück [Fischer, 1981] und findet mittlerweile ein breites Anwendungsfeld.

Abb. 2.16 zeigt die Strukturen und den Herstellungsprozess. Besonders vielfältig sind die Methoden zur Herstellung großflächiger Monolagen von Polystyrolkugeln. Diese bilden den Ausgangspunkt für die Herstellung der Dreiecke. Hier wurde ein Tropfen langsam eingetrocknet, so dass durch die Oberflächenspannung Regionen dicht gepackter Polystyrolkugeln entstehen Abb. 2.16(i). Darauf folgt eine senkrechte Bedampfung (ii) und das Entfernen der Maske.

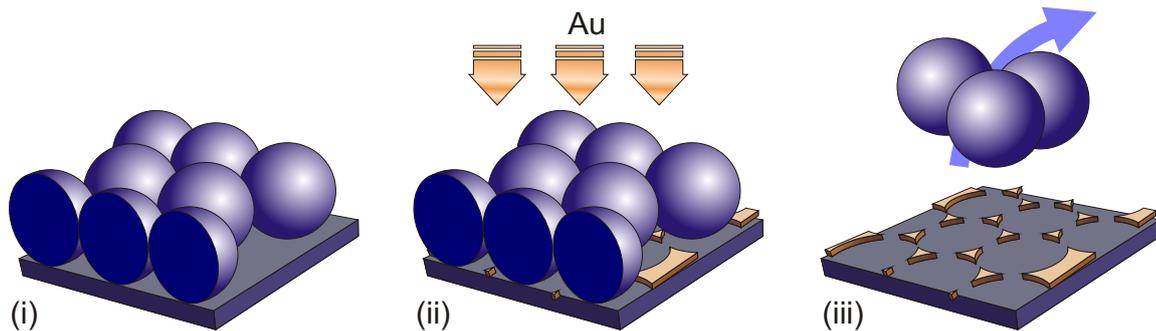
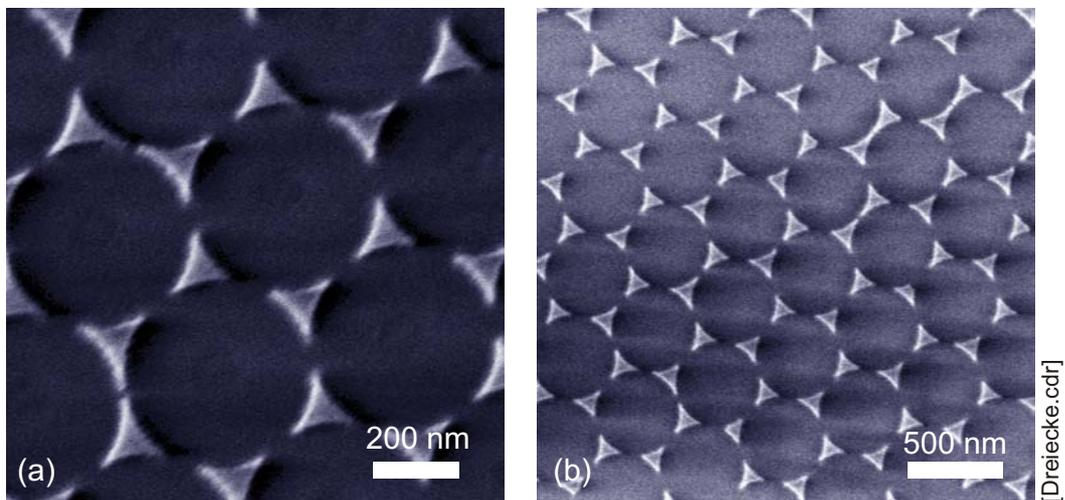


Abbildung 2.15: Nanodreiecke. (a), (b) REM-Aufnahme. (i)-(iii) Schritte zur Herstellung der Dreiecke.

Mobile Nanodreiecke

Bei der Herstellung von dichtgepackten Polystyrolkugeln treten großflächige Multilagen auf. Wird nach dem Bedampfen eine Monolage entfernt, so resultieren Dreiecke auf Polystyrolkugeln der nächsten Lage. Diese Lage kann beispielsweise in einem Ultraschallbad in eine Lösung befördert werden. Das Ergebnis sind mobile Dreiecke.

Das Entfernen von genau einer Monolage ist mit der Methode des Klebbandes (*Scotch Magic Tape 810: 19 mm × 33 m, 3M France, Cergy-Pontoise F*) sehr reproduzierbar. Abb. 2.16 zeigt das Ergebnis und skizziert die Herstellung.

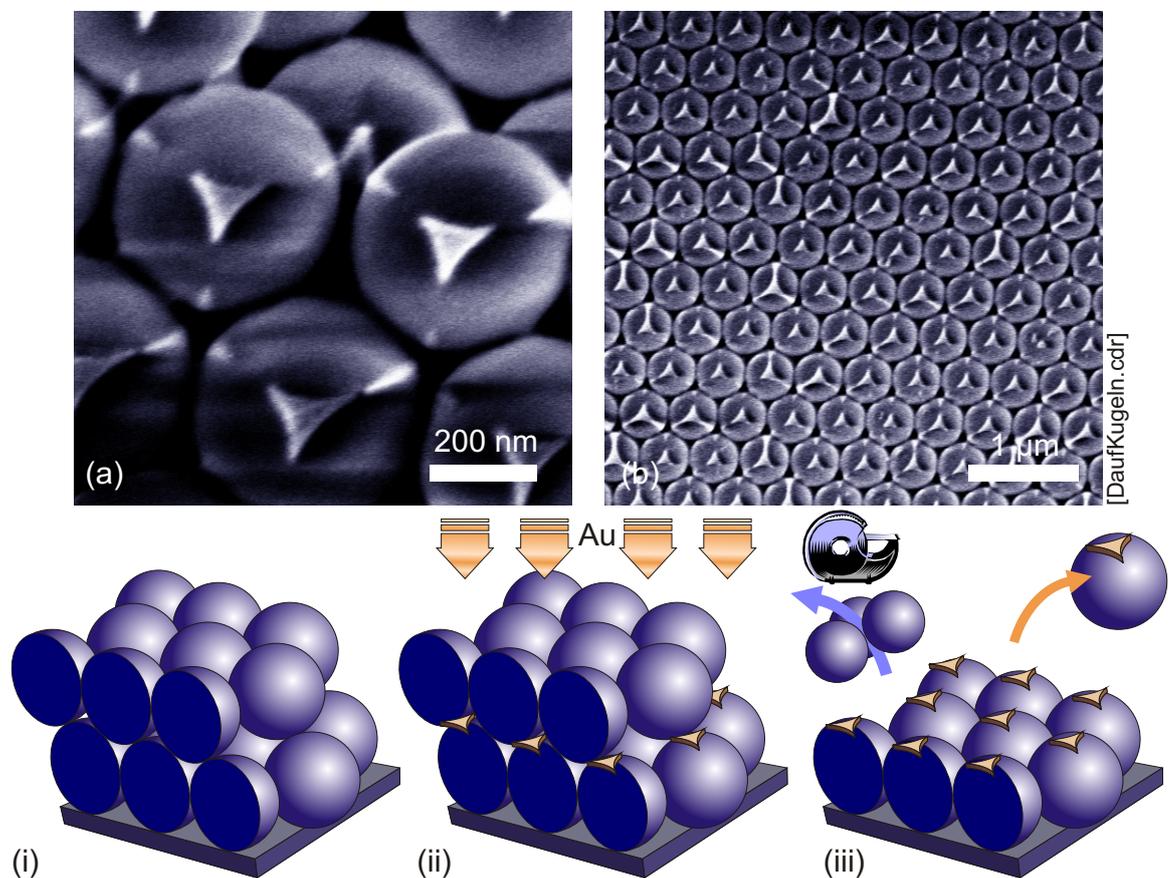


Abbildung 2.16: Mobile Nanodreiecke. (a), (b) REM-Aufnahme. (i)-(iii) Schritte zur Herstellung der mobilen Dreiecke.

Nanopunkte

Das Bedampfen einer Doppellage aus Polystyrolkugeln liefert hexagonale Punkte. Diese entstehen aus der Überlagerung zweier Dreiecke, die um 60° gegeneinander gedreht sind. Die resultierende Struktur auf dem Substrat ist hexagonal, wie Abb. 2.17 zeigt. Da in diesem Fall Multilagen vom Substrat entfernt werden sollen, eignet es sich, die Polystyrolkugeln in einem Ethanolbad unter Ultraschall zu entfernen.

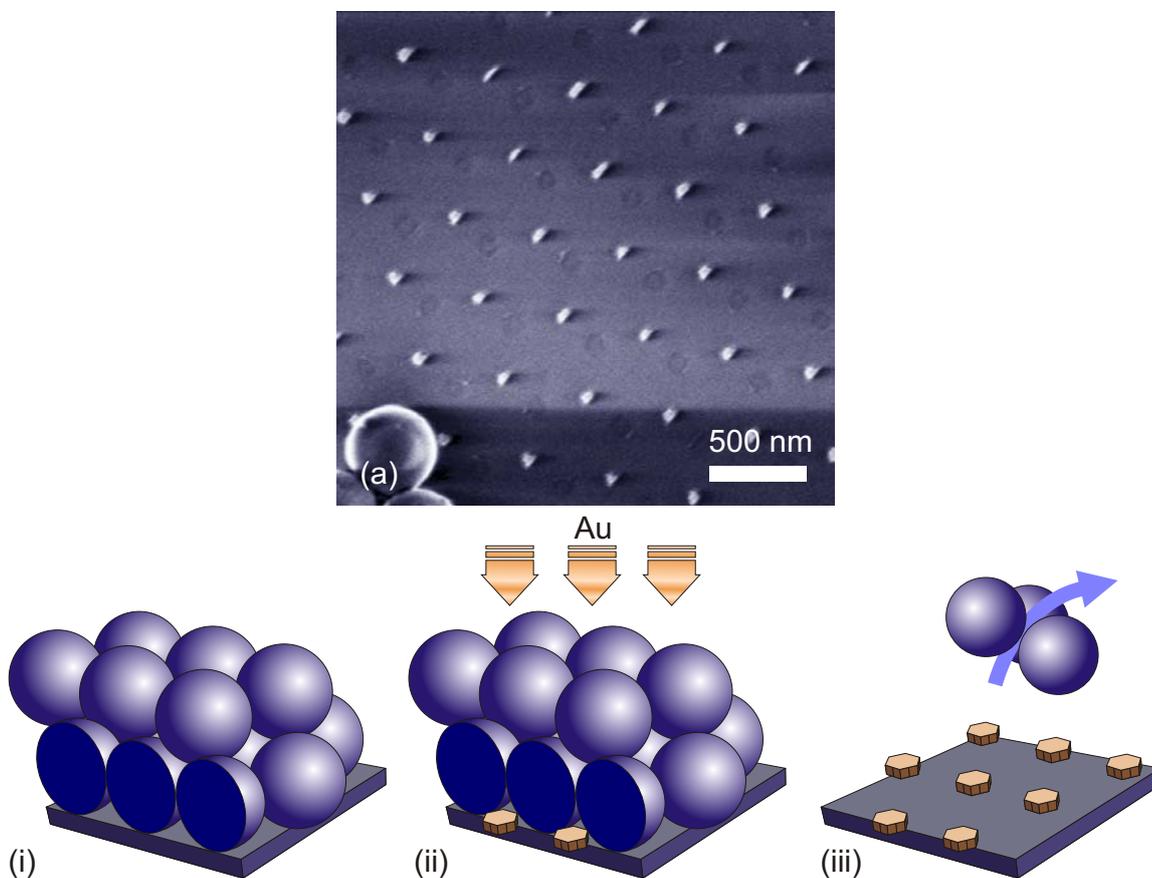


Abbildung 2.17: Nanopunkte. (a) REM-Aufnahme. (i)-(iii) Schritte zur Herstellung der hexagonalen Nanopunkte.

Nanokaro

Neben einer hexagonalen Kugelpackung entstehen auch quadratische Packungen. Das Bedampfen einer Monolage liefert karoförmige Strukturen, wie Abb. 2.18 zeigt.

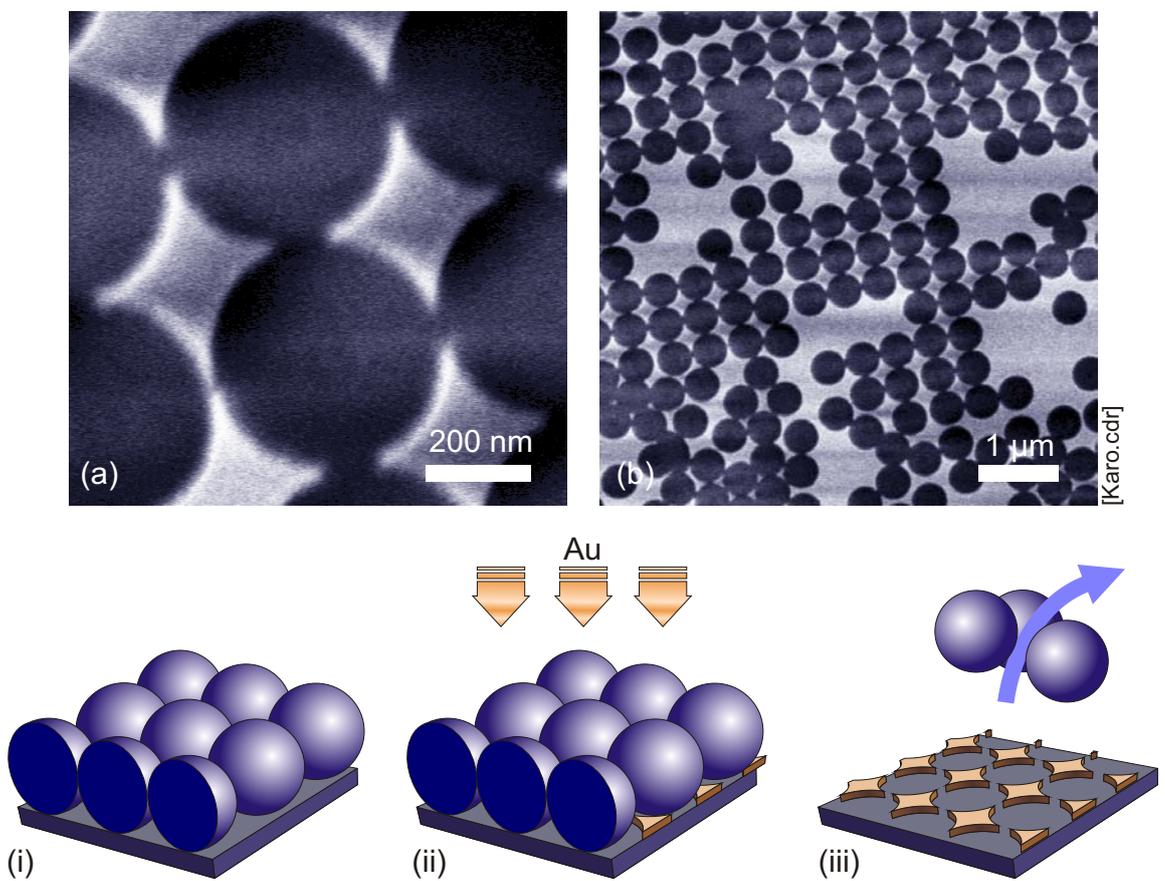


Abbildung 2.18: Nanokaro. (a), (b) REM-Aufnahme. (i)-(iii) Schritte zur Herstellung der mobilen Dreiecke.

Nanoscheiben

Eine einfache Methode zur Herstellung von Scheiben ist das Bedecken eines Metallfilms mit einzelnen Kugeln. Das anschließende Ätzen und Entfernen der Maske führt zu den gewünschten Scheiben, wie Abb. 2.19 zeigt.

In ähnlicher Weise können Löcher in Metallfilmen hergestellt werden. Dazu werden einzelne Kolloide auf einer Oberfläche mit einem Metall bedampft. Nach Entfernen der Kolloide bleiben Löcher im Metall zurück.

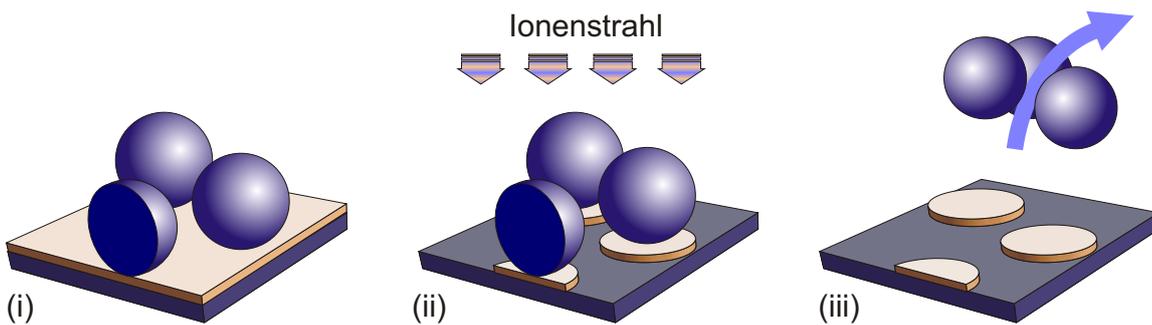
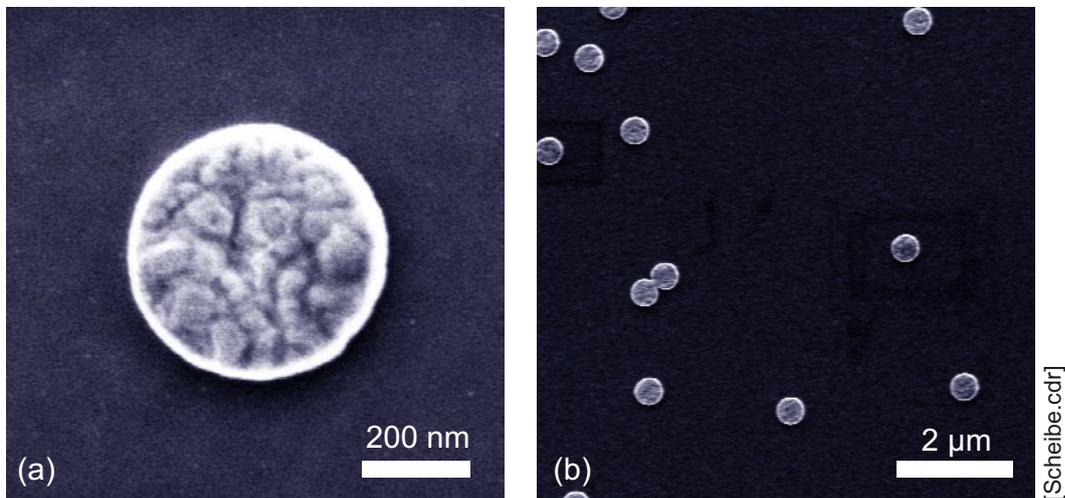


Abbildung 2.19: Nanoscheiben. (a), (b) REM-Aufnahme. (i)-(iii) Schritte zur Herstellung der Scheiben.

Doppelstrukturen

Durch die stochastische Verteilung von Kolloiden auf dem Substrat entstehen immer wieder Strukturen durch sich berührende Kolloide. Das Ergebnis sind Strukturen von höherer Komplexität, siehe Abb. 2.20.

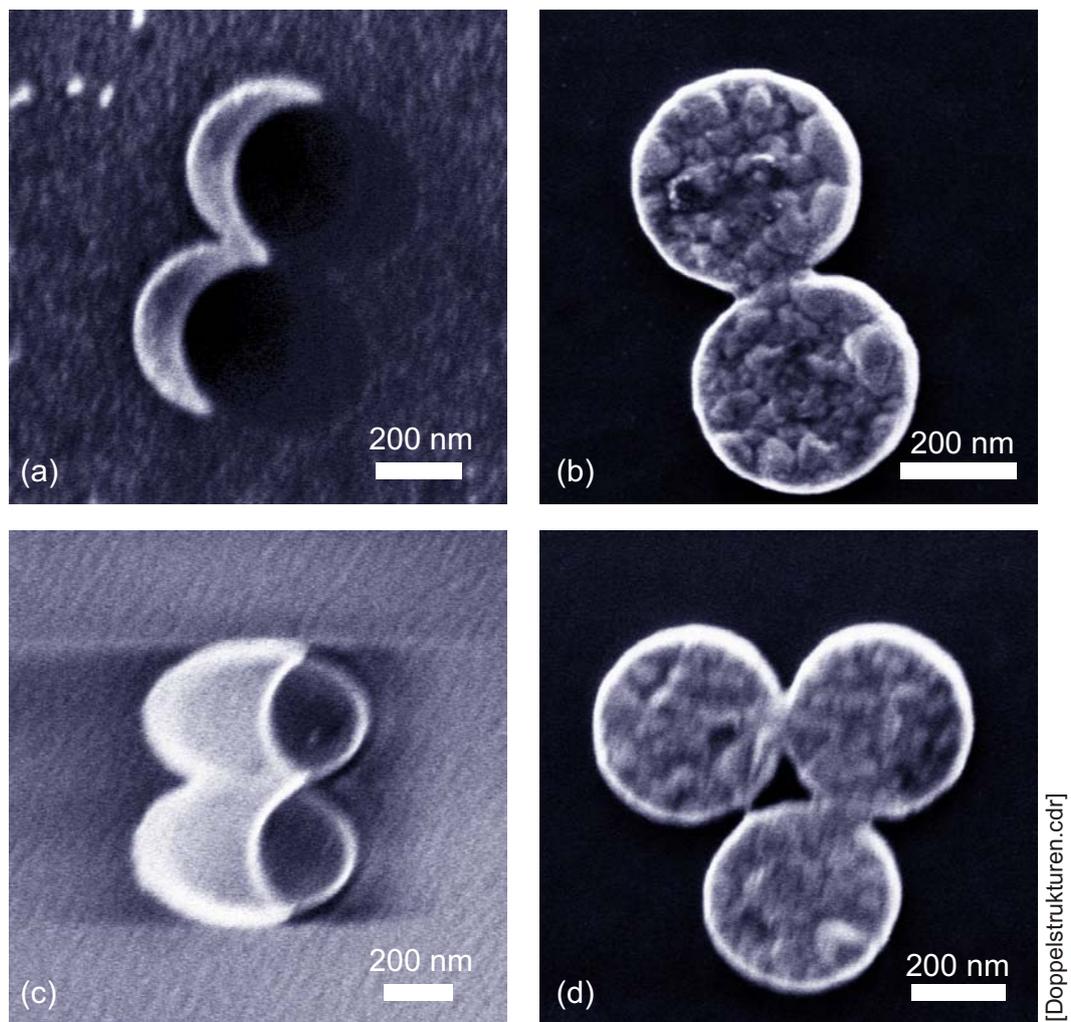


Abbildung 2.20: Doppelstrukturen. Doppelstrukturen bei der Herstellung von Nanosicheln (a), Nanoscheiben (b), Halbellipsen (c), Dreifachstruktur von Nanoscheiben (d).

Kapitel 3

Berechnung der optischen Antwort metallischer Nanosicheln

In diesem Kapitel werden mathematisch modellierte Nanosicheln und deren optische Antwort vorgestellt, die im Rahmen der klassischen Elektrodynamik berechnet wurden. Im Kap. 2 wurden metallische Nanosicheln vorgestellt. Diese Geometrie kann innerhalb der klassischen Elektrodynamik durch eine komplexe, wellenlängenabhängige, dielektrische Funktion beschrieben werden. Zur Lösung des Problems wird eine ebene Welle als Randbedingung vorgegeben. Bei komplizierten Geometrien, wie den Nanosicheln, können die Maxwellgleichungen nicht analytisch gelöst werden. Daher wird eine Finite Elemente Methode verwendet. In den Rechnungen werden Nanosicheln mit verschiedenen Geometrieparametern in zwei Dimensionen modelliert. Das Modell ermöglicht Untersuchungen am berechneten Nah- und Fernfeld. Es ergeben sich charakteristische Resonanzen im optischen Spektrum, deren Abhängigkeit von den Geometrieparametern untersucht wird. Außerdem werden Größen hergeleitet, die mit den experimentell zugängigen Messwerten verglichen werden können.

In Abschnitt 3.1 werden verschiedene numerische Verfahren zur Lösung der Maxwellgleichungen vorgestellt. Anschließend werden in Abschnitt 3.2 die grundlegenden Differentialgleichungen und die Größen eingeführt, die zur Lösung des Problems notwendig sind. In Abschnitt 3.3 wird der Verlauf der Materialkonstante eines Metalls mithilfe des Drude-Modells erklärt. Um die Rechnung mit dem Experiment vergleichen zu können, werden in Abschnitt 3.4 charakteristische Größen einer Lichtstreuung hergeleitet. Einige Eigenschaften von optischen Resonanzen werden am einfachen, analytisch lösbaren Modell metallischer Kolloide in Abschnitt 3.5 vorgestellt. In Abschnitt 3.6 wird die Implementation der Nanosicheln mit einer Finiten Elemente Methode dargestellt. Mit dieser Methode werden im Anschluss zunächst Rechnungen von bekannten Geometrien vorgestellt, die mit Rechnungen aus der Literatur verglichen werden. In Abschnitt 3.8 bis 3.11 werden Ergeb-

nisse der Rechnungen von Nanosicheln beschreiben, wobei in der optischen Antwort Polarisierungseffekt, Änderungen durch eine Variation des Rotationswinkels, des Durchmessers und der dielektrischen Umgebung untersucht wurden. Das zwei-dimensionale Modell der Nanosicheln erlaubt nur einen qualitativen Vergleich zum Experiment, deshalb wurde aus den Untersuchungen in Abschnitt 3.12 ein vereinfachtes Modell der Nanosicheln hergeleitet.

3.1 Mathematische Ansätze zur Lösung der Maxwellgleichungen

In der Geschichte der klassischen elektromagnetischen Beschreibung von metallischen Nanopartikeln erreichte Gustav Mie 1908 den ersten Meilenstein mit seiner Lösung der Maxwellgleichungen [Mie, 1908]. Die Lösung beschreibt die Lichtstreuung an runden Objekten mit beliebiger dielektrischer Konstante, also auch an metallischen Kolloiden.

Eine analytische Lösung aus Erweiterungen der Mie-Theorie gelingt für hoch symmetrische Objekte wie Kugeln und Ellipsoide [Gans, 1915]. Für komplizierte Geometrien sind numerische Methoden zur Lösung der Maxwellgleichungen notwendig. Forscher haben in den letzten Jahren unterschiedliche numerische Methoden entwickelt. Die Rechnungen wurden auf interstellaren Staub, Biomoleküle oder makroskopische Objekte angewendet. Dabei wurden u. a. folgende numerische Verfahren entwickelt:

- **Discrete Dipole Approximation** (dt. *Näherung durch diskrete Dipole*). Das Verfahren zerlegt das Objekt in viele polarisierbare Würfel. Die induzierten Dipolpolarisationen werden iterativ selbstkonsistent bestimmt. Aus den lokalen Polarisationen wird durch Integration das Fernfeld berechnet. Die Methode wurde ursprünglich für molekulare Aggregate entwickelt [DeVoe, 1964][DeVoe, 1965], dann auf interstellaren Staub mehrfach erweitert [Purcell, 1973][Draine, 1988] und schließlich auf metallische Nanopartikel angewendet [Draine, 1994][Jensen, 1999b].
- **Multiple-Multipol-Methode**. Einzelne Bezirke eines Objekts werden nach analytischen Lösungen der Maxwellgleichungen entwickelt. Jede Lösung hat freie Parameter, die mit Hilfe der Randbedingungen zwischen den Bezirken bestimmt werden [Novotny, 1995].
- **Greens-Dyadische Technik**. Hierbei wird ebenfalls das Objekt in diskrete Volumina zerlegt. Das elektrische Feld wird durch eine Integraldarstellung beschrieben und ausgerechnet. Der Integrand ist im wesentlichen das Produkt aus einer Greens-Funktion und den Elementen, die aus der Zerlegung resultieren [Girard, 1996][Krenn, 1999].

- **Boundary element method** (dt. *Randelemente-Methode*). Die elektromagnetischen Felder resultieren aus Ladungen und Strömen an Ober- und Grenzflächen. Die festgelegten Randbedingungen für das elektromagnetische Feld bestehen aus einem Satz von linearen Integralgleichungen mit unbekanntem Ladungen und Strömen. Diese Integrale werden diskretisiert und unter der Einwirkung einer externen Anregung selbstkonsistent gelöst [de Abajo, 1998][Aizpurua, 2003].
- **Finite Elemente Methode**. Die Methode zerlegt das Objekt in eine große Anzahl von Elementen wie Dreiecke bzw. Tetraeder, für die eine numerische Lösung in der Basis der finiten Elemente berechnet wird [Kottmann, 2000a][FEMlab, 2004a].

Ausgehend von der Vielzahl an Möglichkeiten können metallische Nanoobjekte mathematisch modelliert werden, um ein Verständnis für das Verhalten von Nanosicheln zu entwickeln. Mit der ausgewählten Software steht eine Finite Elemente Methode zur Verfügung, mit der vergleichsweise einfach die optische Antwort berechnet werden kann (*FEMlab 3.1: mit Electromagnetics Module, Comsol AB, Stockholm S*). Der Hersteller liefert bereits Beispiele zur Berechnung von photonischen Kristallen und Wellenleitern. Außerdem basiert die Software auf Matlab, so dass eine Implementation in Skripten einer weit verbreiteten Sprache zugänglich ist (*Matlab: Version 6.5, MathWorks, Natick USA*). Die optische Antwort der Nanosicheln wurde auf Resonanzen im Nah- und Fernfeld untersucht, sowie deren Abhängigkeit von den Geometrieparametern.

3.2 Ausbreitung von Licht

Die Ausbreitung von Licht in Materie, lässt sich im Rahmen der klassischen Elektrodynamik beschreiben [Jackson, 1999]. In diesem Abschnitt werden die partiellen Differentialgleichungen, die die elektromagnetischen Felder bestimmen, kurz vorgestellt. Außerdem die Materialkonstanten, die für eine Beschreibung notwendig sind. Die elektromagnetischen Felder werden durch die Maxwellgleichungen bestimmt:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad \nabla \times \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (3.2)$$

Dabei ist \mathbf{E} die elektrische Feldstärke, \mathbf{B} die magnetische Flussdichte, \mathbf{D} die elektrische Verschiebungsdichte und \mathbf{H} die magnetische Feldstärke. In Materie bewirken die Felder Polarisationen, deren Felder sich wiederum mit den ursprünglichen Feldern überlagern. Eine Mittelung über mehrere Moleküle ermöglicht eine Verknüpfung der Felder über die Gleichungen

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{E} \quad \text{und} \quad \mathbf{B} = \mu_0 \mu(\omega) \mathbf{H} \quad (3.3)$$

mit der dielektrischen Funktion¹ $\varepsilon(\omega)$ und relativen Permeabilität $\mu(\omega)$ des Mediums. Die Größen ε_0 und μ_0 sind die absoluten Größen im Vakuum. Die Materialfunktionen seien abhängig von der Kreisfrequenz ω der Anregung. Einsetzen von ebenen Wellen

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \text{Re} (\mathbf{E}_0 \cdot e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}) \quad (3.4)$$

mit einem Wellenvektor \mathbf{k} in die Maxwellgleichungen liefert eine Definition der Dispersion

$$\frac{\omega^2}{|\mathbf{k}|} = \frac{1}{\mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon} = \frac{c^2}{n^2}, \quad (3.5)$$

wobei n der Brechungsindex des Mediums ist. Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. In nichtmagnetischen Medien ($\mu = 1$) ergibt sich

$$n^2 = \frac{\mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon}{c^2} = \frac{c^2 \mu \varepsilon}{c^2} = \varepsilon. \quad (3.6)$$

Statt des Wellenvektors kann mit der Beziehung

$$2\pi = |\mathbf{k}| \cdot \lambda_{SP} \quad (3.7)$$

die anschaulichere Wellenlänge λ_{SP} verwendet werden. Mit Hilfe der Maxwellgleichungen und der genannten Materialgrößen lässt sich die Ausbreitung von Licht in Materie berechnen. Da die Materialgrößen nach einer Mittelung der elektromagnetischen Felder über mehrere Moleküle hervorgehen, sind Abweichungen zu erwarten, sobald die geometrische Ausdehnung eine Mittelung nicht mehr rechtfertigt. Bei Geometrien in der Größenordnung von 10 nm treten daher *neue* Effekte auf. Im besonderen werden klassische Oberflächenladungen in elektronische Oberflächenzustände übergehen, die nicht mehr durch eine einfache klassische Elektrodynamik beschrieben werden können.

3.3 Metall als Dielektrikum

In den Experimenten wird die Wechselwirkung von Licht mit Metallen gemessen. In diesem Abschnitt wird eine konsistente Beschreibung von Metallen durch die klassische Elektrodynamik vorgestellt. Anhand eines einfachen Modells wird der Verlauf der Materialgröße erklärt [Ashcroft, 1976][Bohren, 1998]. Damit lässt sich das Problem der Lichtstreuung an metallischen Nanoobjekten mit den Maxwellgleichungen lösen.

Die Elektronen im Metall am oberen Rand der Energieverteilung nahe der Fermikannte können durch Photonen in Zustände höherer Energie mit verändertem Impuls angeregt werden. Diese Elektronen sind quasi frei. Die optische Antwort eines Ensembles

¹Eigentlich *relative dielektrische Konstante*. Da im Folgenden die Abhängigkeit von der Wellenlänge betrachtet wird, wird der Begriff *Funktion* verwendet.

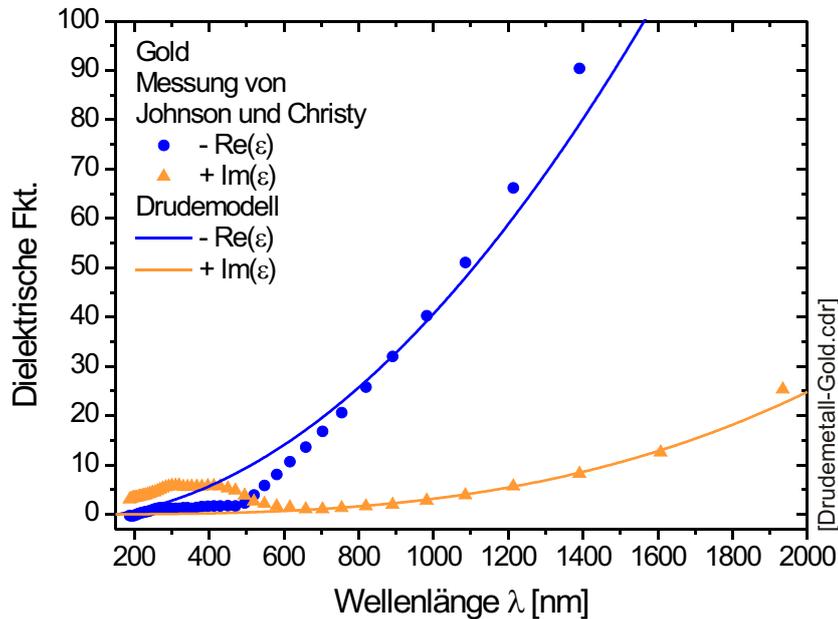


Abbildung 3.1: Drude-Metall (Gold). Die wellenlängenabhängige dielektrische Funktion von Gold ist eine komplexe Größe. Aus Messungen der Phase und Amplitude ergeben sich Real- und Imaginärteil. Das Modell von Drude ($\omega_p = 1,22 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $\gamma = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$) beschreibt näherungsweise den Verlauf der Messwerte von Johnson und Christy [Johnson, 1972]. Der Realteil ist negativ. In der Darstellung wurde sein Betrag eingezeichnet.

lässt sich durch die Anpassung harmonischer Oszillatoren modellieren, dem Drude-Modell [Ashcroft, 1976]. Die Modellierung durch angeregte Oszillatoren führt zu Phasenbeziehungen und Amplituden, die sich durch eine komplexe Darstellung effizient beschreiben lassen. Das Ergebnis ist eine Materialfunktion mit Real- und Imaginärteil

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = \varepsilon' + i\varepsilon'' & (3.8) \\ \varepsilon' &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \\ \varepsilon'' &= \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \end{aligned}$$

Die molekularen Oszillatoren besitzen dabei eine Dämpfung γ und eine Resonanzfrequenz, die sogenannte Plasmafrequenz ω_p . Sie ist durch $\omega_p^2 = N_e e^2 / m^* \varepsilon_0$ gegeben. Dabei ist N_e die Dichte der freien Elektronen, e die Elementarladung und m^* die effektive Elektronenmasse. Die Dämpfung ist gegeben durch $\gamma = N_e e^2 / \sigma m^*$ mit der spezifischen Leitfähigkeit σ .

Neben der Phaseninformation, die durch die komplexe Darstellung hinzugekommen ist, fällt auf, dass der Realteil negativ werden kann. Dies kann durch eine Phasenverschiebung von 180° erklärt werden. Abb. 3.1 zeigt die dielektrische Funktion für Gold. (Die dielektrische Funktion für Silber findet sich in Anh. A.) Das Drude-Modell beschreibt näherungsweise den Verlauf der Messdaten von Johnson und Christy [Johnson, 1972]. Vor allem im Bereich großer Wellenlängen ab etwa 700 nm beschreibt das Modell die Messwerte gut. Das Modell der quasi-freien Elektronen trifft für höhere Photonenergien nicht mehr zu. Das Modell motiviert die Einführung komplexer Materialfunktionen und erklärt den prinzipiellen Verlauf der Funktion. Mithilfe der tabellierten komplexen dielektrischen Funktion kann die Wechselwirkung von Licht mit Metallen innerhalb der klassischen Elektrodynamik vollständig beschrieben werden.

3.4 Lichtstreuung

Die Lösung der Maxwellgleichungen liefert zunächst elektrische und magnetische Felder. Doch in den meisten Experimenten sind nur Summen bzw. integrale Größen zugänglich. Ein Detektor steht in einer beliebigen Entfernung und misst das gesamte gestreute Licht. Dieser Messwert beinhaltet Informationen über den Streuprozess. In diesem Abschnitt werden fundamentale Größen zusammengestellt, die in einem Experiment von Bedeutung sind.

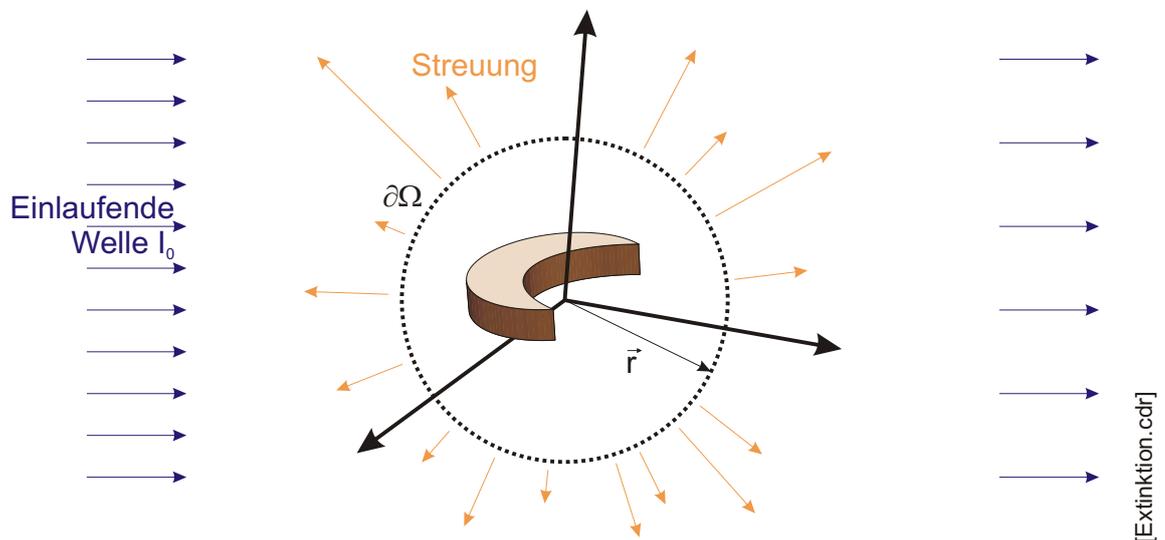


Abbildung 3.2: Lichtstreuung. Licht trifft auf einen Streukörper, der von einer Kugeloberfläche $\partial\Omega$ eingeschlossen ist. Ein Teil des Lichts wird gestreut, ein anderer Teil im Objekt absorbiert. Der übrige Anteil des Lichts wird transmittiert.

In Abb. 3.2 ist die prinzipielle Versuchsanordnung skizziert. Licht trifft als ebene Welle auf ein Objekt. Ein Objekt sei ein Raumbereich mit konstanter dielektrischer Funktion $\varepsilon(\omega) \neq 1$. Das Licht tritt mit dem Objekt in Wechselwirkung. Ein Teil des Lichts wird gestreut, während ein anderer Teil durch das Gebiet Ω hindurchtritt und in einem Detektor gemessen wird.

Das Objekt sei vollständig von einer Kugeloberfläche $\partial\Omega$ eingeschlossen (Kap. 3.4 aus [Bohren, 1998]). Das Integral über das Skalarprodukt der Poyntingvektoren \mathbf{S} und der Oberflächennormalen liefert die Leistung W_a , die innerhalb der Kugel absorbiert wird

$$W_a = - \oint_{\partial\Omega} \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA. \quad (3.9)$$

Die Definition wurde so gewählt, dass für $W_a > 0$ Energie innerhalb der Kugel Ω dissipiert wird. Deshalb ist W_a die absorbierte Leistung im Metallobjekt. Die Leistung W_a setzt sich aus drei Termen zusammen

$$W_a = W_i - W_s + W_{ext}. \quad (3.10)$$

Dabei ist W_i die Leistung der einfallenden Welle, die auch ohne Metallobjekt innerhalb von Ω dissipiert wird. Dieser Anteil verschwindet, da der Anteil, der in die Kugel gelangt, auch wieder austritt. W_s ist die Leistung des gestreuten Lichts und W_{ext} der Rest. W_{ext} und W_i sind die Leistungen von ebenen Wellen mit der gleichen Ausbreitungsrichtung. Das gestreute Licht wird winkelabhängig in verschiedene Raumwinkel gestreut. Die Integration über die gesamte Oberfläche der Poyntingvektoren \mathbf{S}_s des gestreuten Lichts liefert die skalare Größe

$$W_s = \oint_{\partial\Omega} \mathbf{S}_s \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA. \quad (3.11)$$

Eine Normierung auf die einfallende Strahlungsleistung I_0 (mit einer Dimension mit einer Fläche) liefert den Wirkungsquerschnitt der Extinktion

$$C_{ext} = C_a + C_s, \quad (3.12)$$

wobei mit $C_a = W_a/I_0$ der Wirkungsquerschnitt der Absorption und $C_s = W_s/I_0$ der Wirkungsquerschnitt der Streuung ist. Diese Gleichung definiert die Extinktion als Summe aus Streuung und Absorption im Metallobjekt.

Die Extinktion kann direkt aus einer Transmissionsmessung einer Probe ermittelt werden. Die Differenz aus einfallender und gemessener Intensität charakterisiert die Extinktion und entspricht der Summe aus weggestreutem Licht und absorbierter Leistung. Diese drei Größen charakterisieren das Verhalten von Streukörpern.

Aufgrund der Richtungsabhängigkeiten können im Fernfeld der einfallende Lichtstrahl, die Extinktion und Streuung als ebene Welle betrachtet werden. Lokal in der unmittelbaren

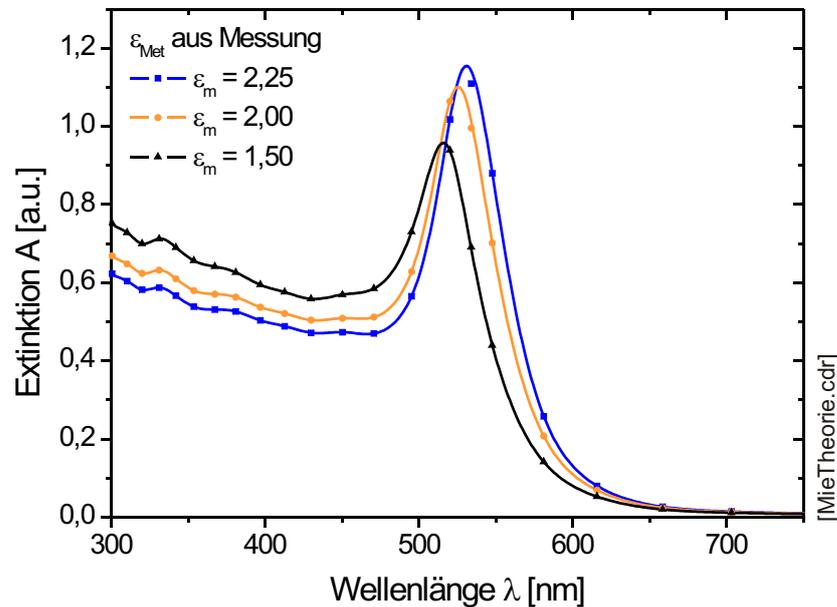


Abbildung 3.3: Mie-Streuung. Die Extinktion wurde mithilfe der Mie-Theorie berechnet. Dabei wurden unterschiedliche dielektrische Konstanten ϵ_m der Umgebung verwendet und die interpolierte dielektrische Funktion ϵ_{Met} für Gold aus den Messungen von Johnson und Christy [Johnson, 1972].

Umgebung des Streuobjektes kommt es jedoch durch die lokalen Ströme und elektromagnetischen Felder zu charakteristischen Nahfeldern. Im Experiment stehen zwei Kanäle zur Verfügung, zum einen Fernfeldmessungen der Streuung oder Extinktion und zum anderen Messungen des Nahfeldes.

3.5 Ergebnisse der Mie-Theorie

Zur Berechnung der optischen Antwort von metallischen Nanoobjekten gibt es unterschiedliche Ansätze. Bereits 1908 entwickelte Gustav Mie eine Theorie zum Verständnis der Farbvielfalt von Absorption und Streuung bei dispergierten Goldkolloiden in Wasser [Mie, 1908]. In diesem Abschnitt werden Ergebnisse aus der Mie-Theorie vorgestellt, um ein Grundverständnis für metallische Nanoobjekte zu gewinnen.

Gustav Mie leitete eine analytische Lösung für die Extinktion sphärischer Metallnanopartikel her (Kap. 12.1 aus [Bohren, 1998]). Für Partikel mit Durchmessern, die klein gegen die Wellenlänge des anregenden Lichts sind (hier kleiner als 20 nm), ergibt sich in quasi-

statischer Näherung eine Lösung

$$C_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V N \frac{\varepsilon''(\omega)}{[\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon''^2(\omega)} \quad (3.13)$$

der Extinktion. Dabei ist ω die Kreisfrequenz des anregenden Lichts, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, V das Partikelvolumen und N die Partikelbelegung pro Fläche. Die dielektrische Funktion des Metalls wird durch $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ beschrieben und die des umgebenden Mediums durch ε_m .

Abb. 3.3 zeigt die berechneten Extinktionsspektren für verschiedene dielektrische Konstanten der Umgebung. Für die dielektrische Funktion wurden die interpolierten Messwerte von Johnson und Christy verwendet (vgl. Anh. A). Ausgeprägte Resonanzen liegen im optischen Spektralbereich. Je nach dielektrischer Umgebung ändert sich der Farbeindruck der Goldkolloide.

Nanopartikel aus Gold zeigen im allgemeinen eine typische Resonanz im Spektralbereich von 500 nm bis 600 nm. Bei Silber tritt die Resonanz bei Wellenlängen um 400 nm auf. Diese Schwingung wird als Partikelresonanz bezeichnet [Kreibig, 1995]. Bei Metallen kann das Elektronengas zu kohärenten Schwingungen angeregt werden, die von der Plasmfrequenz abhängen. Diese Resonanz der angeregten Plasmonen kann durch die Geometrie verschoben werden, so dass sich für Nanopartikel die genannten typischen Partikelresonanzen zeigen.

Aus der Mie-Theorie ergibt sich ein weiterer Effekt. In quasi-statischer Näherung schwingt das Elektronengas transversal zur einfallenden Welle. Für größere Kolloide (mit Durchmessern ab 50 nm) treten Retardierungseffekte auf. Durch die fortlaufende Welle ist am Anfang des Partikels beispielsweise ein positives elektrisches Feld, während am Ende des Partikels ein negatives Feld herrscht. Dadurch ergibt sich eine Plasmonenschwingung parallel zur Ausbreitungsrichtung der einfallenden Lichtwelle.

Anhand eines einfachen analytisch lösbaren Modells wurde das Auftreten der Partikelresonanz im optischen Spektralbereich gezeigt, die unter anderem durch Retardierungseffekte auftritt. Außerdem wurde eine Abhängigkeit des Farbspektrums von der Umgebung festgestellt.

3.6 Implementation der Nanosicheln mit einer Finite Elemente Methode

Die Methode der finiten Elemente eignet sich zur Berechnung der optischen Antwort von metallischen Nanosicheln. Mit einer FEM-Variante wurden bereits unterschiedliche Geometrien untersucht [Kottmann, 2000a]. In dieser Arbeit wurde eine Software (*FEMlab 3.1*:

mit *Electromagnetics Module, Comsol AB, Stockholm S*) verwendet, mit der bereits photonische Kristalle und Wellenleiter berechnet wurden [FEMlab, 2004b]. Die Software basiert auf Matlab (*Matlab: Version 6.5, MathWorks, Natick USA*). Die Implementation in Matlab-Skripten ruft Femlab-Funktionen auf. Der Quellcode ist in Anh. C.4 dokumentiert.

In einem Gebiet Ω befinden sich ein oder mehrere Objekte. Die Objekte und die Umgebung sind durch unterschiedliche dielektrische Konstanten definiert. An jedem Ort innerhalb des Gebiets Ω werden die Maxwellgleichungen gelöst, wobei die Randbedingungen definiert werden, wie beispielsweise eine einfallende Ebene Welle als Erreger. Die Finite Elemente Methode zerlegt das Gebiet in eine Vielzahl von Stützpunkten bzw. finite Elemente, an denen das Feld berechnet wird. Zu jedem Stützpunkt wird eine Testfunktion definiert. Alle Testfunktionen zusammen bilden eine vollständige Basis und spannen den finiten Raum S auf, so dass ein beliebiges Feld innerhalb des Gebiets dargestellt werden kann. Die Maxwellgleichungen werden in einer Integralgleichung dargestellt. Diese Integralgleichung wird nach den Komponenten des finiten Raums S entwickelt. In dieser Darstellung ergibt sich ein System aus linearen Gleichungen, in dem die Koeffizienten der Basisfunktionen mithilfe der Randbedingungen berechnet werden müssen. In Anh. C.1 ist die mathematische Herleitung ausgeführt. Weitere Darstellungen sind in [Alberty, 1999][FEMlab, 2004a] beschrieben.

In der gewählten Software sind bereits die benötigten Differentialgleichungen implementiert. Mithilfe von Matlab-Skripten wurde das Gebiet mit seinen Objekten, zugehörigen Materialkonstanten und Randbedingungen definiert. Als Lösung wird das elektromagnetische Feld im Gebiet ausgerechnet. Mit entsprechenden Schleifen werden Parameter verändert und die Werte weiterverarbeitet, um weitere Größen zu berechnen.

Dieser Abschnitt gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil wird die Konstruktion der Nanosicheln beschrieben, im zweiten die Zerlegung in finite Elemente und im letzten Teil wird dargestellt, wie aus den berechneten lokalen Feldern Werte für den Vergleich mit dem Experiment hergeleitet werden.

Konstruktion der Nanosicheln

Die Proben werden im Experiment senkrecht zur Oberfläche beleuchtet (siehe Abb. 3.4a). Der elektrische Feldvektor liegt dabei in der Ebene. Eine Berechnung des Problems in drei Dimensionen war nicht möglich. Zum Einen bedarf es einer größeren Rechenleistung und zum Anderen war die Implementation des Problems in zwei Dimensionen noch innerhalb dieser experimentellen Arbeit lösbar. Angenommen wird, dass die Nanosicheln sich wie Antennen bzw. elektrische Schwingkreise verhalten. Deswegen wird das gesamte Problem um eine Dimension reduziert. Die Nanosicheln können näherungsweise als zweidimensionale Objekte aufgefasst werden. Abb. 3.4b veranschaulicht den Ansatz des zweidimensionalen Modells. Der elektrische Feldvektor liegt in der Ebene mit dem Ziel, die Na-

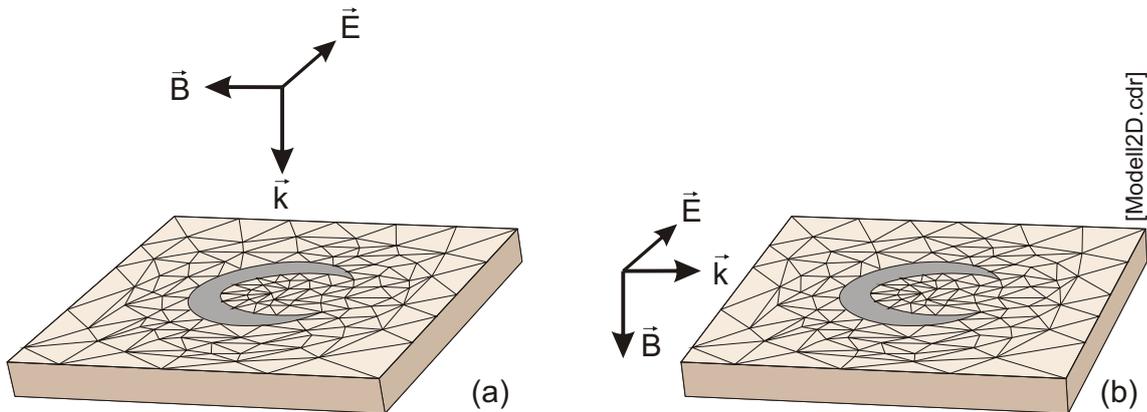


Abbildung 3.4: Modell in 2 Dimensionen. (a) Im Experiment wird die Probe senkrecht beleuchtet. Der elektrische Feldvektor liegt in der Ebene. (b) Bei der zwei-dimensionalen Rechnung wurde ebenfalls der elektrische Feldvektor in die Ebene gelegt.

nosicheln in gleicher Weise anzuregen. Die zugehörigen partiellen Differentialgleichungen beschreiben transversalmagnetische Wellen in der Ebene, die Anh. C.2 explizit aufgeführt sind. Die Annahme ist, dass grundlegende Abhängigkeiten an diesem Modell untersucht werden können. Die Grenze des Modells wird sich zeigen, sobald Retardierungseffekte auftreten, die sich aus der Beleuchtungsrichtung ergeben. Ebenso wird der Einfluss der Dicke des Metallfilms komplett vernachlässigt.

Diese Vereinfachung hat zwei bedeutende Vorteile: Die Anzahl der finiten Elemente bzw. Knoten reduziert sich. Um eine hinreichende Genauigkeit zu erzielen, werden viele Knoten benötigt. Eine dreidimensionale Darstellung erfordert das Vielfache an verwendeten Knoten und damit ein Vielfaches der Rechendauer. Die Rechnung des zwei-dimensionalen Modells aus Abb. 3.11 bedarf einer Rechendauer von ca. 50 Stunden². Ein drei-dimensionales Modell hätte dann in einer sehr groben Auflösung eine Dauer benötigt, die 10-100 länger wäre. Der zweite Vorteil ist, dass das zwei-dimensionale Problem mit der gewählten Software (innerhalb dieser experimentellen Arbeit) implementiert werden konnte. Andere Gruppen, die ähnliche Objekte untersuchen, verwenden ebenfalls Vereinfachungen auf zweidimensionale Systeme [Kottmann, 2000a].

Die Unterschiede zum realen System hängen mit der Vereinfachung der Dimension zusammen. Die Nanosicheln haben eine begrenzte Filmdicke. Außerdem entstehen durch die begrenzte Dicke zusätzliche Grenzflächen zum Substrat bzw. zum oberen Halbraum. Die veränderte Beleuchtungsrichtung wirkt sich insbesondere bei Retardierungseffekten aus. Dennoch wird angenommen, dass fundamentale Schwingungen im vereinfachten Modell

²Diese Rechnung wurde mit Femlab 3.1 durchgeführt. In der Version 2.3 hätte diese Rechnung mehr als 6 Mal solange gebraucht.

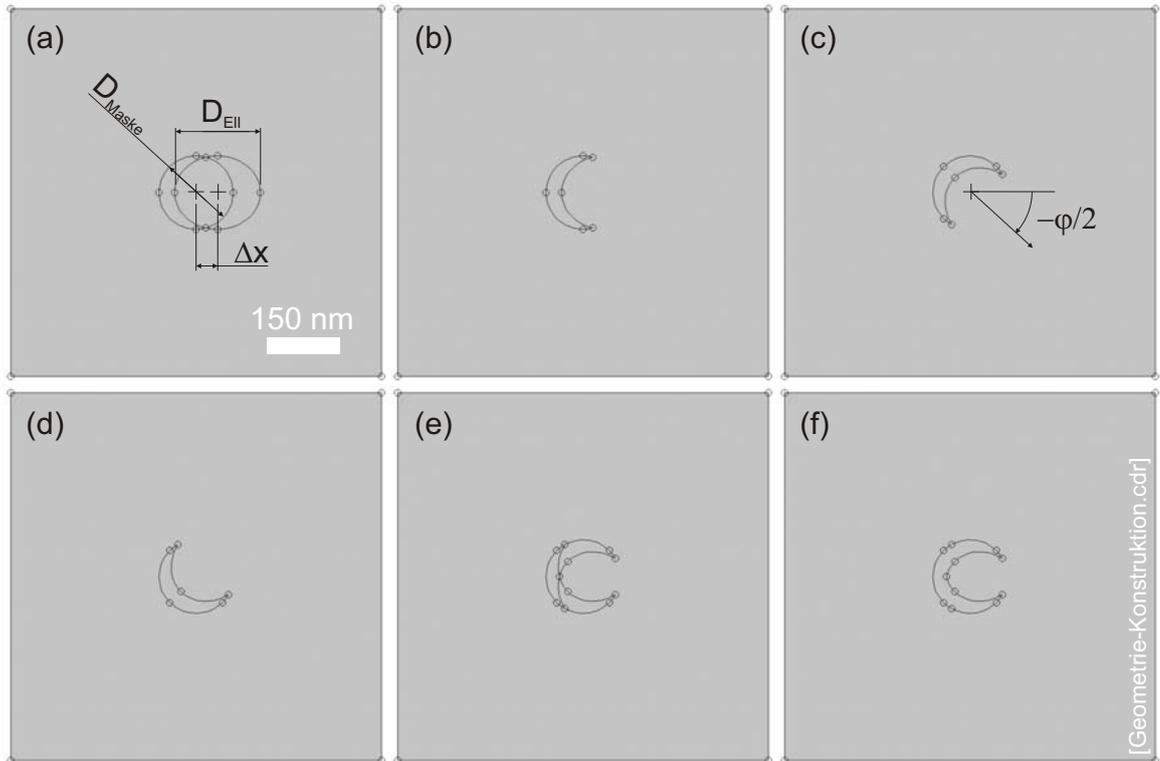


Abbildung 3.5: Geometrische Konstruktion der Nanosicheln. (a) Senkrechte Projektion des Maskenkolloids ergibt einen Kreis, und der schräge Schattenwurf des Maskenkolloids liefert eine versetzte Ellipse. (b) Die Differenz der Projektionen liefert eine halbmondartige Nanosichel. (c), (d) Drehen der beiden Nanosicheln, so dass ein Rotationswinkel von φ entsteht. (e) Überlagerung beider Halbmonde. (f) Verbinden der Objekte liefert eine Nanosichel.

ein ähnliches Verhalten zeigen.

Abb. 3.5 zeigt die Konstruktion der Nanosicheln in zwei Dimensionen. Ausgangspunkt ist die Konstruktion analog zum Herstellungsprinzip aus Kap. 2. Zunächst wird eine halbmondartige Nanosichel aus zwei Ellipsen konstruiert. Der Kreis stellt die senkrechte Projektion des Maskenkolloids auf das Substrat dar. Die dazu verschobene Ellipse ist durch den schrägen Schattenwurf des Maskenkolloids bestimmt. Der Mittelpunkt der Ellipse ist um

$$\Delta x = \frac{D_{\text{Maske}}}{2} \cdot \tan \vartheta \quad (3.14)$$

gegenüber dem Zentrum des Kreises verschoben. Dabei ist D_{Maske} der Durchmesser des Maskenkolloids und ϑ der Bedampfungswinkel (vgl. Abschnitt 2.2). Die kurze Achse der Ellipse ist identisch mit dem Durchmesser des Kreises, während die lange Achse durch den

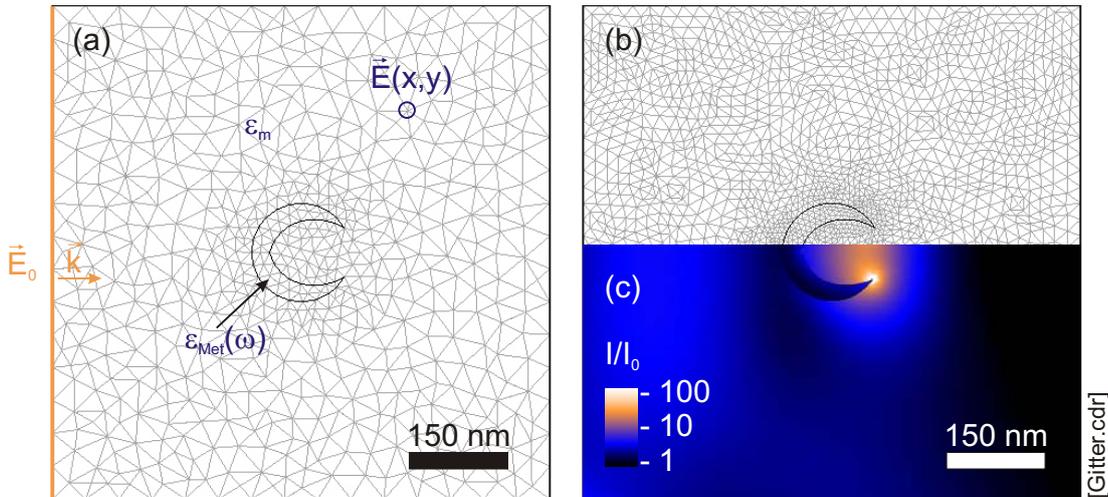


Abbildung 3.6: FEM-Gitter. (a) Adaptives Gitter mit etwa 1500 Knoten. An jedem Knoten werden die Materialfunktionen definiert. Die einfallende Welle läuft nach rechts. Das Feld $\mathbf{E}(x, y)$ wird an jedem Knoten berechnet. (b) Verfeinerung des Gitters auf über 6000 Knoten. (c) Lösung des elektrischen Feldes der Rechnung für eine einfallende Welle mit $\lambda = 600$ nm.

Schattenwurf

$$D_{EU} = \frac{D_{Maske}}{\cos \vartheta} \quad (3.15)$$

gegeben ist. Aus der Differenz von Kreis und Ellipse ergibt sich eine halbmondförmige Nanosichel, wie Abb. 3.5ii zeigt. Der Halbmond wird um $-\varphi/2$ und eine Kopie um $+\varphi/2$ (Abb. 3.5iii und vi) gedreht. Die Überlagerung liefert eine Nanosichel mit einem Rotationswinkel von φ (Abb. 3.5iv). In Abb. 3.5vi wurden die inneren Grenzflächen entfernt.

Zur Berechnung wird das Objekt in einen umgebenden Raum Ω eingebettet. Dazu wird die Nanosichel in einem Quadrat mit einer Seitenlänge vom fünffachen des Kolloiddurchmessers zentriert.

Das FEM-Gitter

Der Raum Ω mit seiner Nanosichel lässt sich mithilfe der Software in finite Elemente einteilen [FEMlab, 2004a]. In der ersten Stufe erzeugt die Software ein adaptives Gitter mit etwa 1500 Knoten, wie Abb. 3.6a zeigt. Die Methode des adaptiven Gitters definiert in der Nähe von starken Geometrieänderungen (in der Nähe von Krümmungen und Spitzen) mehr Knoten als in Regionen ohne Änderungen der Geometrie. Dadurch wird die Lösung exakter. Abb. 3.6b zeigt, wie in der zweiten Stufe das Gitter auf über 6000 Knoten verfeinert wird.

Den Nanosicheln wird eine dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ zugewiesen. Als frequenzabhängige Materialfunktion $\varepsilon(\omega)$ werden die (interpolierten) Messwerte von Johnson und Christy verwendet [Johnson, 1972]. Für die Wahl dieses Parametersatzes spricht, dass ein einheitliches Messverfahren über einen großen Spektralbereich verwendet wurde (vgl. Anh. A). Es treten keine Sprünge in der Funktion auf, die eventuell fälschlicherweise den Nanosicheln zugeschrieben werden. Dem umgebenden Medium wird eine dielektrische Konstante ε_m zugeordnet. Das Gebiet wird vom linken Rand des Quadrats mit einem oszillierenden elektrischen Feld der Kreisfrequenz ω angeregt. D. h. in Abb. 3.6 wurde als Amplitude der Anregung $\mathbf{E}(0, y) = E_0 \cdot \mathbf{e}_y$ gewählt, wobei E_0 eine beliebige Konstante ist und \mathbf{e}_y der Einheitsvektor in y -Richtung. Die übrigen Randbedingungen können weder als anregendes Feld noch als konstantes Feld gewählt werden. Dadurch würde die Reflexion an der Grenzfläche stattfinden. Daher wurde eine *schwach reflektierende Randbedingung* gewählt. In Anh. C.3 wird gezeigt, dass ebene Wellen an dieser Grenzfläche nicht reflektiert werden, so dass die Grenzfläche nicht als gewöhnliche reflektierende Grenzfläche erscheint.

Die (stationäre) Lösung der FEM-Rechnung liefert für jeden Knoten das elektrische Feld $\mathbf{E}(x, y)$ mit Betrag und Phase. In diesem zwei-dimensionalen Modell sind die Koordinaten durch x und y bestimmt. Abb. 3.6c zeigt exemplarisch die Lösung einer Rechnung. Zur Betrachtung des Nahfeldes wird als Intensitätsverstärkung die Größe

$$V_{NF} = \left| \frac{\mathbf{E}(x, y)}{\mathbf{E}_0} \right|^2 = \frac{I(x, y)}{I_0} \quad (3.16)$$

verwendet. I_0 ist die Intensität der einfallenden Welle und $I(x, y)$ die lokale Intensität des Feldes. Es ergibt sich eine Intensitätsverteilung, Mit dieser Darstellung entsteht zu jeder berechneten Wellenlänge eine Karte mit der Intensitätsverteilung des Feldes im berechneten Gebiet, die mit Nahfeldmessungen verglichen werden kann.

Berechnung der Absorption

Sobald die Rechnungen mit Fernfeldmessungen verglichen werden, sind Informationen notwendig, die über die Kenntnis des lokalen Feldes hinausgehen. In Gl. 3.12 sind drei Größen miteinander verknüpft, die das gesamte Objekt charakterisieren: Streuung, Extinktion und Absorption. Eine resonante Anregung des Objekts zeigt sich durch ein Maximum in den Spektren. Nachfolgend wird ein Ausdruck für die absorbierte Leistung P_{abs} in einem Metallobjekt hergeleitet. Für kleine Objekte ist die Absorption nahezu proportional zur Extinktion, d. h. Resonanzen treten in jedem Spektrum auf und lassen sich in gleicher Weise analysieren. Am Beispiel von Nanodreiecken wurde gezeigt, dass die Extinktions-, Streu-, und Absorptionsspektren einen nahezu identischen Verlauf aufweisen, so dass anhand eines Spektrums Resonanzen untersucht werden können [Jensen, 1999c]. Die Berechnung

der Absorption wurde ausgewählt, da die Lösung besser konvergiert als die Lösung für die Streuung bzw. Extinktion.

Die Lösung der Finite Elemente Methode liefert lokale elektrische Feldstärken $\mathbf{E}(x, y)$. Die absorbierte Leistung P_{abs} in Metallen resultiert aus ohmschen Verlusten. In mikroskopischer Form ist die absorbierte Leistungsdichte das Skalarprodukt aus der Stromdichte \mathbf{j} und dem elektrischen Feld \mathbf{E} . Die Summe über das Volumen V liefert die gesamte absorbierte Leistung

$$P_{abs} = \int_V \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} d^3x \quad (3.17)$$

(Kap. 6.7 aus [Jackson, 1999]). Benötigt wird ein Ausdruck für die Stromdichte \mathbf{j} . Das Ampèresche Gesetz (Gl. 3.1) lautet mikroskopisch

$$\mu_0(\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{x}, t)) - \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mathbf{j}_{mik}(\mathbf{x}, t). \quad (3.18)$$

Dabei ist \mathbf{j}_{mik} die mikroskopische Stromdichte. Die mikroskopischen Ladungsverschiebungen lassen sich durch Polarisierungen im Material darstellen, weshalb schließlich die makroskopischen Größen \mathbf{D} und \mathbf{H} eingeführt wurden. Da die Nanosicheln elektrisch neutral sind, werden keine makroskopischen Ladungen bewegt. Gl. 3.18 kann analog für \mathbf{D} , \mathbf{H} und dem makroskopischen Strom \mathbf{j}_{mak} aufgestellt werden. Es gilt außerdem, dass kein makroskopischer Strom \mathbf{j}_{mak} fließt. Daraus ergibt sich:

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{x}, t) - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{j}_{mak}(\mathbf{x}, t) = 0. \quad (3.19)$$

Mit dieser Gleichung und Gl. 3.18 lässt sich die Stromdichte mit $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ für nicht-magnetische Medien und $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}$ vereinfachen zu

$$\mathbf{j}_{mik}(\mathbf{x}, t) = \varepsilon_0 \left(\varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right). \quad (3.20)$$

Der stationäre Zustand wird bei einer sinusförmigen Anregung untersucht. Die zeitabhängigen Größen können durch eine komplexe Amplitude und einen zeitabhängigen Term beschrieben werden $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{x}) \cdot e^{-i\omega t}$. Durch diesen Produktansatz kann die Zeitabhängigkeit $e^{-i\omega t}$ in der Differentialgleichung separiert werden. Damit lassen sich die zeitlichen Ableitungen ausführen und die Gleichung liefert

$$\mathbf{j}_{mik}(\mathbf{x}) = i\omega \cdot \varepsilon_0 (1 - \varepsilon(\mathbf{x})) \mathbf{E}. \quad (3.21)$$

Um die Plausibilität des Zwischenergebnisses zu testen, werden kurz folgende Überlegungen angestellt. Die Ströme \mathbf{j}_{mik} sind proportional zum elektrischen Feld \mathbf{E} . Im Vakuum ($\varepsilon = 1$) können Felder auftreten, aber keine Ströme \mathbf{j}_{mik} .

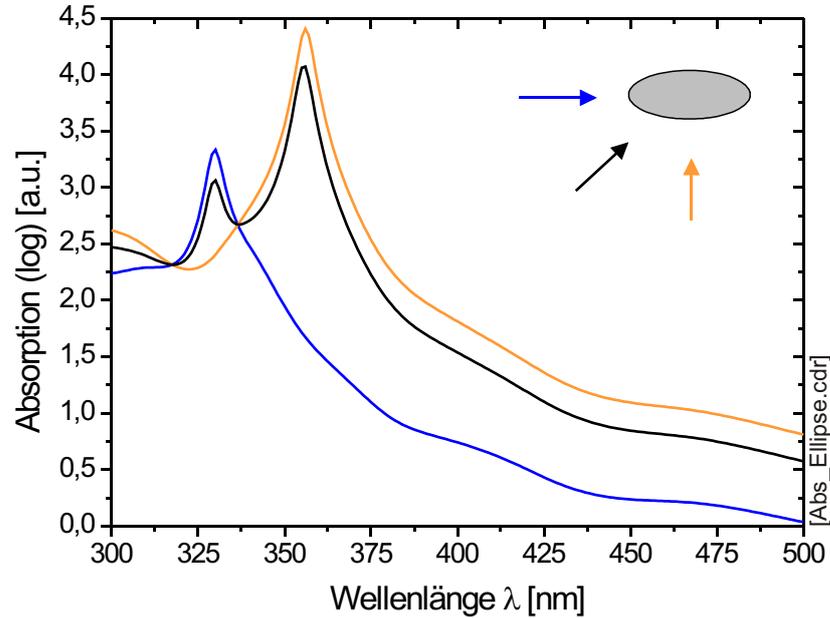


Abbildung 3.7: Das berechnete Absorptionsspektrum einer Ellipse aus Silber (20 nm \times 10 nm). Die Ellipse wurde aus verschiedenen Richtungen beleuchtet.

Das Einsetzen in Gl. 3.17 liefert eine komplexe Leistung mit einem zeitabhängigen Term. Die zeitliche über eine Periode gemittelte Leistung \bar{P}_{abs} berechnet sich als

$$\bar{P}_{abs} = \text{Re} \left(\frac{1}{2} \int_V (\mathbf{j}_{\text{mik}}^* \cdot \mathbf{E}) d^3x \right) \quad (3.22)$$

(Kapitel 6.9 aus [Jackson, 1999]). Die dielektrische Funktion des Metalls lässt sich darstellen als $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$. Die mittlere Leistung \bar{P}_{abs} kann dann vereinfacht werden zu

$$\bar{P}_{abs} = \text{Re} \left(\frac{\varepsilon_0}{2} \int_V (i\omega \cdot \mathbf{E}(\mathbf{x})(1 - \varepsilon' - i\varepsilon'')) \cdot \mathbf{E} d^3x \right) \quad (3.23)$$

$$= \frac{\varepsilon_0}{2} \omega \int_V \varepsilon'' |\mathbf{E}|^2. \quad (3.24)$$

Das bedeutet, dass die absorbierte Leistung proportional zum Imaginärteil der dielektrischen Funktion ist. Außerdem geht die Intensität des elektrischen Feldes $|\mathbf{E}|^2$ ein. Dieser Ausdruck für \bar{P}_{abs} kann mit der Lösung $\mathbf{E}(x, y)$ der finiten Elemente Methode ausgewertet werden. Durch die Berechnung der Leistung für unterschiedliche Wellenlängen λ wird ein Spektrum $\bar{P}_{abs}(\lambda)$ zusammengesetzt. In diesen Spektren werden auftretende Resonanzen analysiert.

Statt der Absorption könnte auch die Extinktion mit dem Ergebnis berechnet werden, da sich ein ähnlicher Ausdruck mit einer Abhängigkeit der lokalen Feldstärke ergibt [Draine, 1988]. Bei der Berechnung der Extinktion tritt ein zusätzlicher Faktor auf. Dieser Faktor konvergiert schlechter. Um eine stabile Lösung zu erhalten wurde die Berechnung des Absorptionsspektrums dem Extinktionsspektrum vorgezogen. Resonante Anregungen lassen sich anhand der Absorption, Extinktion und Streuung untersuchen [Messinger, 1981].

3.7 Vergleich mit Rechnungen von Kottmann

Zur Überprüfung der Rechnungen wurden Geometrien berechnet, die bereits in der Literatur beschrieben wurden.

Abb. 3.7 zeigt das Absorptionsspektrum einer Ellipse. Es sind zwei Resonanzen zu erkennen, die Schwingungen entlang der Hauptachsen darstellen. Ein Vergleich mit der Literatur [Kottmann, 2000b] liefert das gleiche Spektrum. Im Besonderen stimmen die Positionen der Resonanzen überein.

Abb. 3.8 zeigt das Absorptionsspektrum und Nahfeld zweier Kreise aus Silber mit einem Durchmesser von 50 nm und einem Abstand von 5 nm. Es sind zwei Resonanzen zu erkennen. Ein Vergleich mit der Literatur [Kottmann, 2001d] liefert ein ähnliches Spektrum. Die Nahfelder wurden bei denselben Wellenlängen berechnet und liefern dieselben Verteilungen. Das Spektrum zeigt allerdings geringfügige Unterschiede. Im Besonderen die erste Resonanz in Abb. 3.8 zeigt eine Schulter, die in der Literatur anders ausgeprägt ist. Die Theoriegruppe berechnet jedoch die Extinktion, woraus sich geringfügige Abweichungen der beiden Spektren ergeben.

In Abb. 3.9 wurde ein gleichseitiges Dreieck mit einer Kantenlänge von 20 nm berechnet. Auch hier sind die Resonanzen und der gesamte Verlauf ähnlich der Rechnung aus [Kottmann, 2001a]. Zusätzlich wurden Ausschnitte des Nahfeldes präsentiert, die mit den Nahfeldrechnungen aus der Literatur identisch sind.

Die Beispiele haben gezeigt, dass sowohl Lücken als auch Spitzen zuverlässig gerechnet werden können. Die Rechnungen liefern ähnliche Ergebnisse des Nah- und Fernfeldes wie andere Gruppen. Aus diesem Grund wurden die Rechnungen auf die Nanosicheln ausgeweitet.

3.8 Polarisierungseffekte

Zunächst wird das Absorptionsspektrum $P_{abs}(\lambda)$ für Gold-Nanosicheln mit den Parametern $D_{Maske} = 300 \text{ nm}$ und $\varphi = 0^\circ$ berechnet. Die Nanoobjekte werden auf Substraten, wie

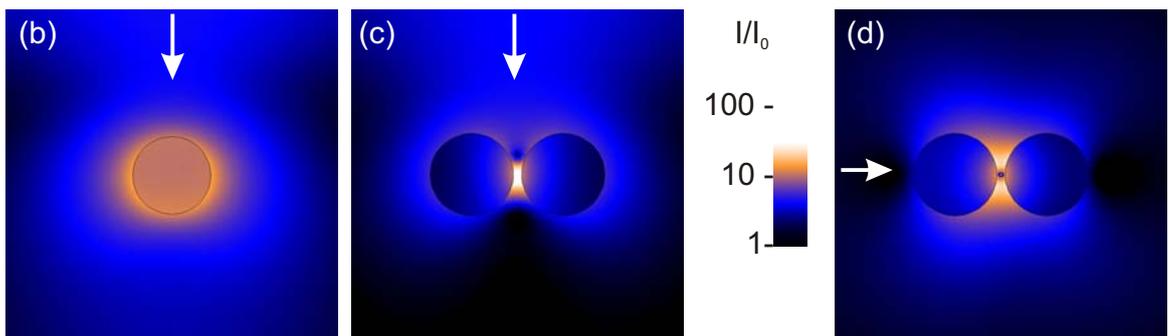
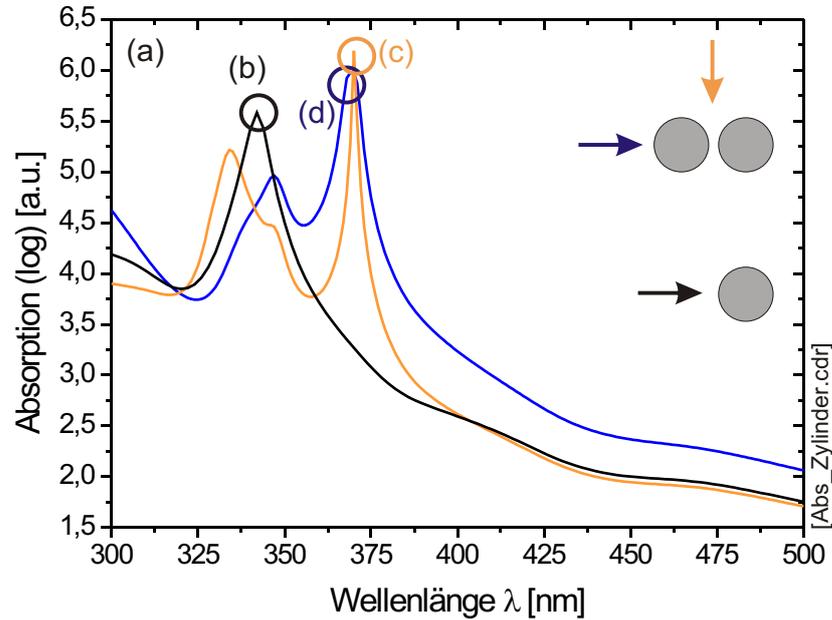


Abbildung 3.8: Absorption von Zylindern. Eine bzw. zwei Silber-Zylinder mit einem Durchmesser von 50 nm wurden berechnet. Die beiden Zylinder haben einen Abstand von 5 nm. (b) Ein Zylinder bei $\lambda = 344$ nm, zwei Zylinder bei $\lambda = 380$ nm, zwei Zylinder bei $\lambda = 374$ nm.

beispielsweise Glas hergestellt. In der zwei-dimensionalen Rechnung kann ein Substrat nicht direkt einbezogen werden. Es steht eine homogene dielektrische Konstante ϵ_m zur Verfügung. Diese Konstante kann so gesetzt werden, dass sie einem gemittelten Wert der Umgebung entspricht, der ein Substrat einbezieht. In den Rechnungen wird eine homogene dielektrische Umgebung mit einem Brechungsindex von $n = 1,5$ bzw. $\epsilon_m = 2,25$ gewählt. Die Nanosicheln sind asymmetrisch. Es wurden drei Spektren berechnet, bei denen die Nanosichel um den Winkel ϕ gedreht wurde, um Polarisierungseffekte zu untersuchen.

Abb. 3.10a zeigt das Absorptionsspektrum von Gold-Nanosicheln für unterschiedliche

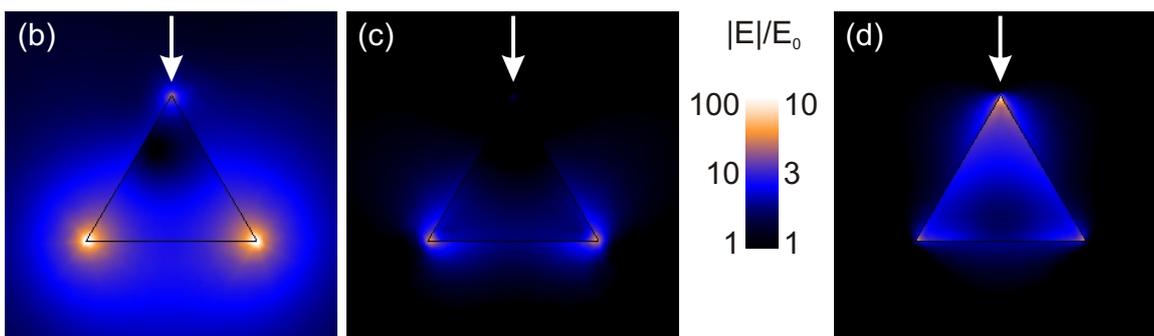
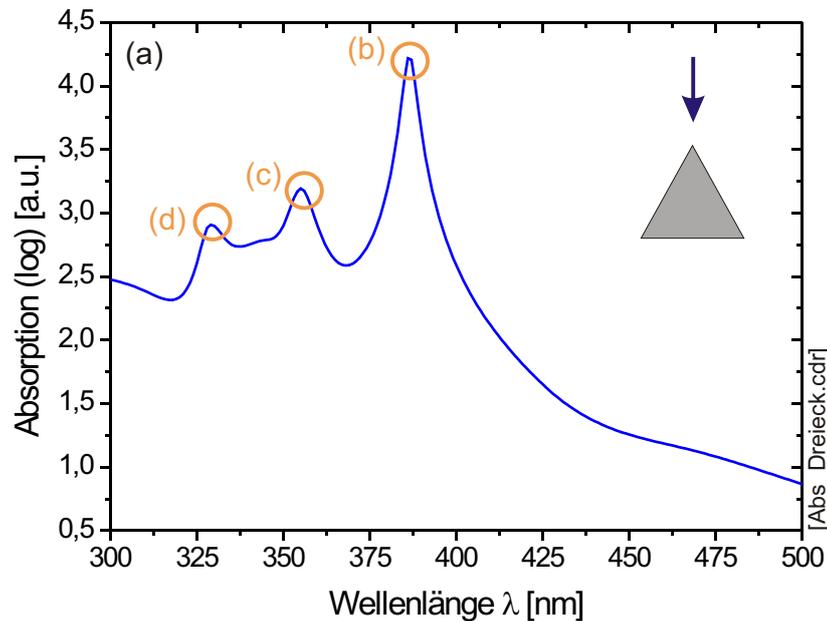


Abbildung 3.9: Absorption von Dreiecken. Das Spektrum zeigt mehrere Resonanzen eines gleichseitigen Dreiecks (Ag) mit einer Kantenlänge von 20 nm. Nahfeldverstärkung $|E|/E_0$ von Ag-Dreiecken in Resonanz (Kantenlänge von 20 nm). (a) Absorptionsspektrum (b) $\lambda = 385$ nm, (c) $\lambda = 358$ nm und (d) $\lambda = 329$ nm.

Orientierungen bezüglich der einfallenden Welle. Zunächst sind zwei Aspekte zu erkennen: Erstens weisen die Spektren eine Reihe komplizierter Resonanzen auf. Einzelne Goldkolloide zeigen im Vergleich nur eine einzelne Resonanz (siehe Abschnitt 3.5). Zweitens hängen die Spektren von der Einfallsrichtung bzw. Polarisation der einfallenden Welle ab.

Bei $\lambda = 600$ nm bis 800 nm treten scharfe Resonanzen auf. Abb. 3.10a zeigt einen Ausschnitt dieses Bereichs. Diese sehr scharfen Resonanzen sind möglicherweise nicht realistisch. Daher wurden zwei Absorptionsspektren berechnet für die Polarisation der einfallenden

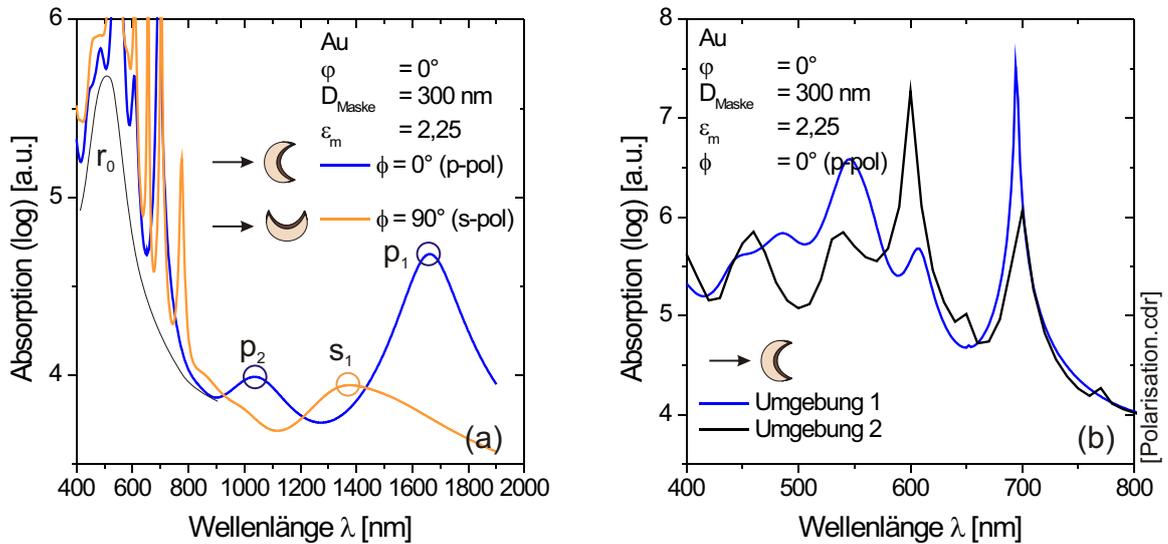


Abbildung 3.10: Polarisation. Die Nanosichel wurde von links beleuchtet. Die Nanosicheln wurden um den Winkel ϕ gedreht.

den Welle bzw. identischem Winkel $\phi = 0^\circ$. Allerdings wurde die Größe des umgebenden Rechtecks vergrößert. Abb. 3.10b zeigt die Absorptionsspektren der gleichen Nanosicheln mit unterschiedlicher Umgebung. Es zeigen sich mehrere Resonanzen, die in ihrer Lage näherungsweise übereinstimmen, allerdings in der Intensität deutlich verschieden sind. Als Ergebnis ist anzunehmen, dass die Nanosicheln in diesem Spektralbereich eine typische Partikelresonanz zeigen, wie sie auch bei anderen metallischen Nanopartikeln beobachtet wird (vgl. Abschnitt 3.5). Diese Partikelresonanz lässt sich durch die Geometrie beeinflussen [Kreibig, 1995]. Das System aus Umgebung und der Nanosichel begünstigt einige Wellenlängen. Es kommt zu stehenden Wellen zwischen dem Erreger und der Nanosichel.

Abb. 3.10b zeigt diese zusätzliche Verstärkung durch die begrenzte Ausdehnung maßgeblich im Bereich 400 nm bis 650 nm. Für größere Wellenlängen verlaufen die beide Kurven ähnlich und nach der Resonanz bei 700 nm nahezu identisch.

Die Resonanzen im Bereich von 400 nm bis 700 nm werden im Folgenden als Partikelresonanz aufgefasst. Es wird angenommen, dass die Nanosicheln eine Partikelresonanz besitzen, die in Abb. 3.10a durch r_0 angedeutet wurde. Durch die Konfiguration im Rechteck bilden sich für einige Wellenlängen stehende Wellen aus, so dass es zu zusätzlichen sehr scharfen Spitzen kommt und die Partikelresonanz überlagern. Diese Resonanzen werden im Folgenden als Kastenresonanzen bezeichnet, die die Partikelresonanz überlagern. Bei größeren Wellenlängen werden diese charakteristischen scharfen Resonanzen nicht beobachtet.

Das Auftreten von veränderten Partikelresonanzen ist geringfügig schon bei den Zylindern

dern in Abb. 3.8 zu erkennen. Dort zeigt sich bei der Resonanz mit der kürzeren Wellenlänge eine Schulter, die in den Vergleichsrechnungen in der Literatur nicht so ausgeprägt ist.

Die Nanosicheln zeichnen sich im optischen Spektralbereich durch eine Partikelresonanz r_0 aus. Die optische Antwort unterscheidet sich von Kolloiden durch das Auftreten zusätzlicher Resonanzen, die bis in den nahinfraroten Spektralbereich reichen. Diese Resonanzen unterscheiden sich von den Kastenresonanzen dadurch, dass sie nicht unnatürlich scharf sind. Diese Resonanzen p_1 , p_2 und s_1 hängen von der Polarisation der einfallenden Welle ab. Die Spektren zeigen, dass die Nanosicheln zwei Vorzugsrichtungen aufweisen: zum einen entlang der Symmetrieachse und zum anderen senkrecht zu ihr.

In dieser Arbeit werden die Typen von Resonanzen als p- bzw. s-Resonanzen klassifiziert. Wird die Resonanz durch ein elektrisches Feld angeregt, das parallel zur Gerade, die beide Spitzen verbindet, polarisiert ist, so handelt es sich um eine p-Resonanz und das Licht sei p-polarisiert. Senkrecht dazu wird eine s-Resonanz durch s-polarisiertes Licht angeregt. Es ist zu beobachten, dass die Resonanztypen abwechselnd auftreten. In Abb. 3.10 werden die drei langwelligen Resonanzen p_1 , s_1 und p_2 durch Licht von abwechselnder Polarisation angeregt.

Zusammenfassend zeichnen sich die Spektren der Nanosicheln durch mehrere Resonanzen aus, die im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich lokalisiert sind. Durch das einfallende Licht werden zwei linear unabhängige Oszillatoren angeregt. Die nachfolgenden Abhängigkeiten wurden mit beiden Polarisationen des anregenden Lichts untersucht.

3.9 Rotationswinkel

Es wurden Nanosicheln mit einem Durchmesser von $D_{Maske} = 60$ nm bis 400 nm hergestellt. Damit liegt die Ausdehnung der Nanosicheln in der Größenordnung der optischen Wellenlänge. Die optischen Eigenschaften, wie Nahfelder und Fernfeldspektren, werden bei metallischen Nanopartikeln in dieser Größenordnung durch die Geometrie beeinflusst [Kottmann, 2001a].

In der Rechnung wurden Gold-Nanosicheln mit einem Durchmesser $D_{Maske} = 150$ nm untersucht, wobei der Rotationswinkel φ verändert wurde. Als dielektrische Umgebung wurde $\varepsilon_m = 2,25$ gewählt, um ein Substrat zu berücksichtigen. Der Rotationswinkel wurde kontinuierlich vergrößert, bis sich die Spitzen bei einem Rotationswinkel von $\varphi = 150^\circ$ berühren. Die Rechnung wurde für beide Polarisationsrichtungen der einfallenden Welle durchgeführt.

Abb. 3.11 zeigt das Ergebnis der Rechnung. Bei etwa 600 nm lässt sich wieder eine Kastenresonanz erkennen, die eine breitere Partikelresonanz überlagert. Der Rotationswinkel

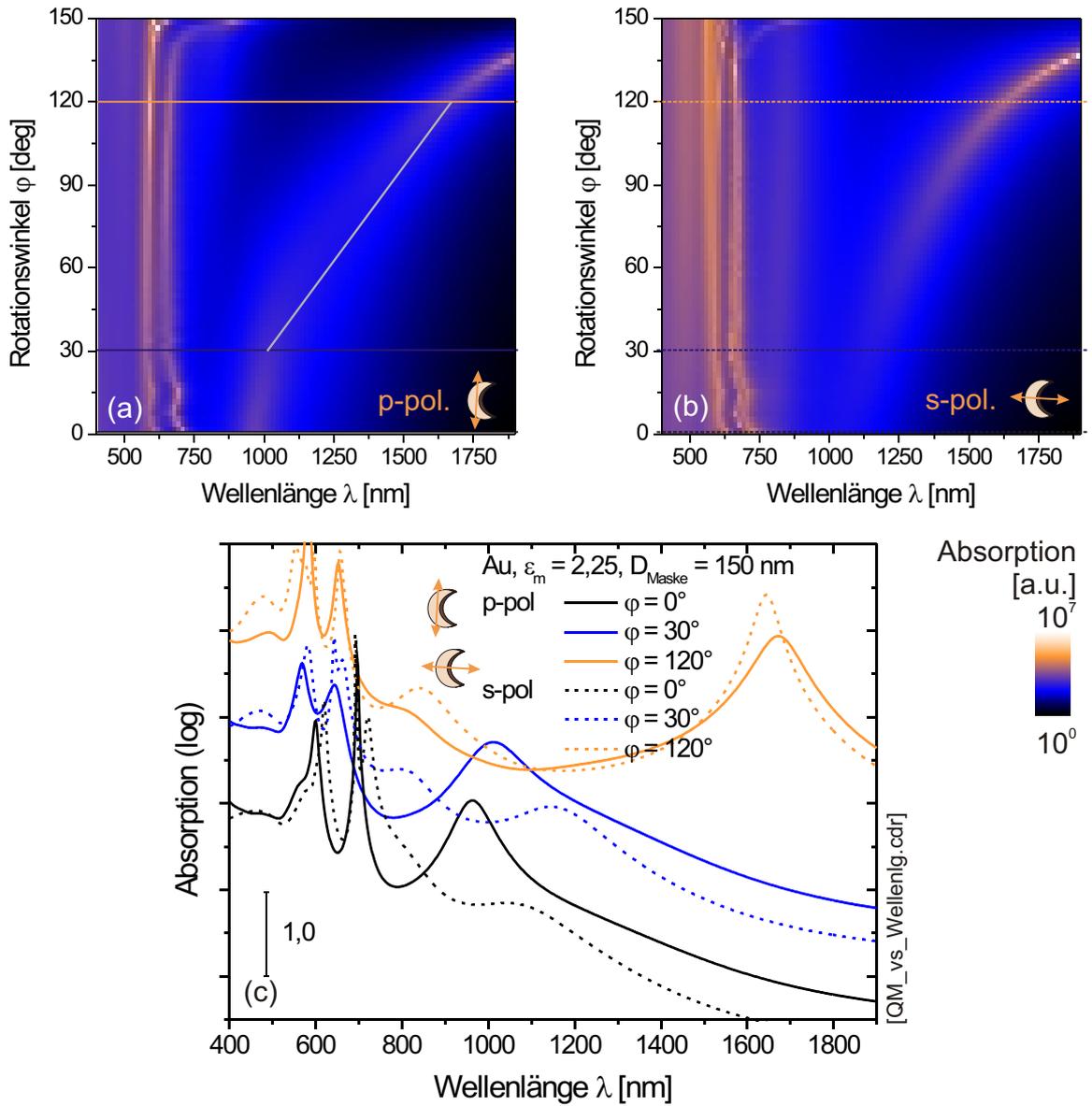


Abbildung 3.11: Rechnung: Rotationswinkel. Die Absorption von Nanosicheln mit $D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$ und $\epsilon_m = 2,25$ wurden für verschiedene Rotationswinkel φ berechnet. (a) p-polarisiertes Licht. (b) s-polarisiertes Licht. (c) Querschnitte der Absorption bei festem Rotationswinkel φ .

zeigt nahezu keinen Einfluss auf die Lage. Eine langwellige Resonanz wird mit wachsendem Rotationswinkel weit in das nahinfrarote Spektrum verschoben. Durch Vergrößern des Rotationswinkels wird die Strecke von einer Spitze zur anderen im Metall verlängert. Dadurch werden die Resonanzen zu größeren Wellenlängen verschoben. Bei sehr großen Rotationswinkeln, ab etwa $\varphi = 135^\circ$, koppelt sich eine weitere Resonanz aus der Partikelresonanz aus und verschiebt sich in den roten Spektralbereich.

Der Vergleich von beiden Polarisierungen zeigt, dass die langwellige Resonanz bei kleinen Rotationswinkeln bevorzugt von p-polarisiertem Licht angeregt wird. Für größere Rotationswinkel wird die Resonanz stärker durch s-polarisiertes Licht angeregt, allerdings auch durch p-polarisiertes Licht. Die Symmetriebrechung ist bei fast geschlossenen Nanosicheln nicht so stark ausgeprägt wie bei offenen Nanosicheln. Eine klare Trennung der s- bzw. p-Resonanzen ist hier nicht möglich.

Der Rotationswinkel ermöglicht das Einstellen der Resonanz über einen großen Spektralbereich. Im Folgenden wird ein Wert für die Rotverschiebung hergeleitet, um einen Vergleichswert für das Experiment zu gewinnen. Zwischen den eingezeichneten Schnitten verläuft die Resonanz gekrümmt. Eine mittlere Steigung ergibt sich aus der Steigung der Geraden, die die beiden Resonanzen bei 30° und 120° verbindet. Die Resonanz wird von 1012 nm zu 1672 nm bei einer Änderung des Rotationswinkel um $\Delta\varphi = 90^\circ$ verschoben. Daraus ergibt sich eine mittlere Steigung für den Bereich von $d\lambda/d\varphi = 1320 \text{ nm/rad}$ bzw. eine Energieverschiebung von $dE/d\varphi = -0,307 \text{ eV/rad}$.

In Abb. 3.12a wurde die Verschiebung der Resonanzen gekennzeichnet. Es lassen sich zwei Resonanzen erkennen. Eine ist im nahinfraroten Spektralbereich angesiedelt und wird weiter zu großen Wellenlängen verschoben. Die zweite Resonanz geht erst bei sehr großen Rotationswinkeln aus der Partikelresonanz hervor. Anhand von Abb. 3.12i bis iii lassen sich unterschiedliche Nahfelder vergleichen, um Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Schwingungen zu erkennen. Das Nahfeld ist entweder in der Öffnung lokalisiert oder es ergeben sich zwei Zentren hoher Intensität an den Spitzen.

In Abb. 3.12iii ist das Nahfeld stark an den Spitzen lokalisiert. Die Resonanz verschiebt sich durch Schließen der Öffnung in den roten Spektralbereich. Das Nahfeld ist nun besonders im Zwischenraum der Spitzen lokalisiert, wie Abb. 3.12ii zeigt.

Aus den Maxwellgleichungen (Gl. 3.1) folgt, dass die oszillierenden Ladungen bzw. Oberflächenladungen Quellen und Senken des elektrischen Feldes sind. Am Anfang und Ende der Feldlinien befinden sich also Ladungen.

Das Nahfeld in Abb. 3.12ii und Abb. 3.12iii ist durch eine Schwingung von einer Spitze zur nächsten gekennzeichnet, d. h. eine 2-Pol-Schwingung³ wird angeregt. Bei der ge-

³Aufgrund von ungeraden Ladungsverteilungen wird eine Numerierung vorgezogen und auf Begriffe wie Dipol, Quadrupol verzichtet.

3 Berechnung der optischen Antwort metallischer Nanosicheln

geschlossenen Nanosichel lässt sich eine weitere kurzwellige Resonanz anregen. Diese 4-Pol-Resonanz hat ein stark lokalisiertes Nahfeld mit hoher Intensität zwischen den Spitzen und einer mittleren Intensität im Zwischenraum.

Abb. 3.12i zeigt jedoch eine Schwingung höherer Ordnung. Hier beschreibt die Schwingung einen 4-Pol, d. h. vier oszillierende Ladungen fließen zwischen den Strömen. Das Nahfeld ist besonders stark zwischen den Spitzen erhöht, aber auch im Zentrum bildet sich

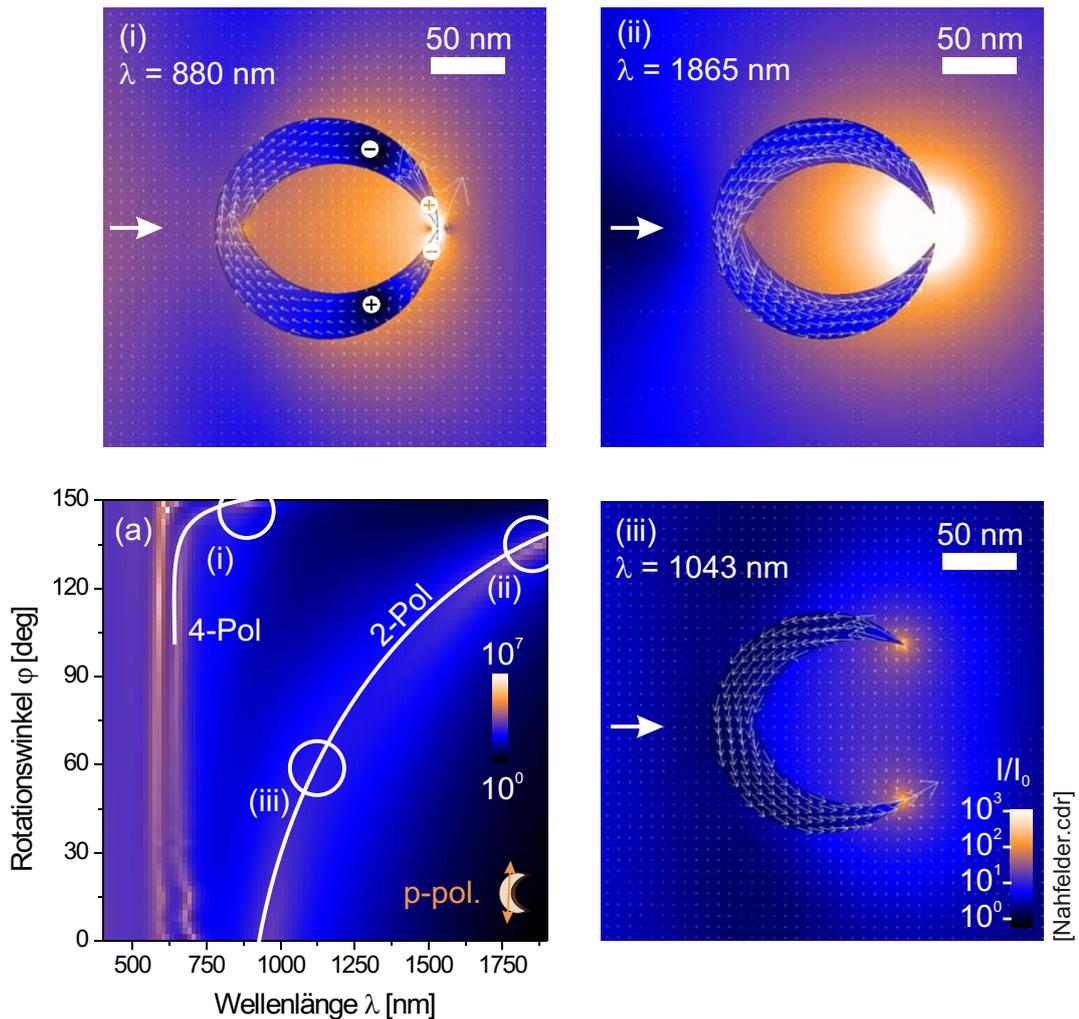


Abbildung 3.12: Nahfelder. (a) Die Absorption der Nanosicheln. Die lokale Intensitätsverteilung wurde an den Punkten in (a) berechnet, wobei $D_{Maske} = 150$ nm, $\varepsilon = 2,25$. Die Pfeile zeigen die elektrische Verschiebungsdichte \mathbf{D} an. (i) Vier Pole werden angeregt. (ii) Anregung eines 2-Pols mit hohem Nahfeld zwischen den Spitzen. (iii) 2-Polanregung mit hohem Nahfeld jeweils an den Spitzen.

ein hohes Feld aus.

Die Schwingung der s-Polarisation wird im Zusammenhang mit der Variation des Durchmessers untersucht.

3.10 Durchmesser

Geometrische Änderungen in der Größenordnung der optischen Wellenlänge zeigen Verschiebungen im optischen Spektrum. In diesem Abschnitt wird der Durchmesser D_{Maske} kontinuierlich vergrößert und die Resonanzen im Spektrum beobachtet.

In der Rechnung wurden der Rotationswinkel $\varphi = 0^\circ$ und die Umgebung mit $\varepsilon = 2,25$ konstant gehalten. Der Durchmesser wurde von 10 nm bis 500 nm durchgestimmt.

Abb. 3.13 zeigt das Ergebnis. Bei 600 nm zeigen sich die ausgeprägten Kastenresonanzen, die eine Partikelresonanz überlagern. In Abb. 3.14 wurden die Resonanzen gekennzeichnet. Die langwelligen Resonanzen werden linear mit dem Durchmesser zu größeren Wellenlängen verschoben. Bei Vergrößerung des Durchmessers verhält sich die Partikelresonanz ähnlich zur Vergrößerung des Rotationswinkels: Mit steigendem Durchmesser entstehen Resonanzen aus dem Bereich der Partikelresonanz und werden mit zunehmendem Durchmesser in den roten Spektralbereich verschoben.

Die langwellige Resonanz dominiert in der p-Polarisation. Danach folgen mehrere Resonanzen bei kürzeren Wellenlängen in beiden Polarisationen. Der Querschnitt bei 300 nm zeigt, dass die Polarisation zwischen s und p alterniert. Je größer das Objekt ist, desto mehr Resonanzen sind möglich. Der Durchmesser stellt einen weiteren Parameter dar, um die Resonanzen über einen großen Spektralbereich zu verschieben.

Die Absorptionsspektren zeigen eine Reihe von Resonanzen, die durch ihre Wellenlänge und Polarisation gekennzeichnet sind. Entsprechend sind unterschiedliche oszillierende Ladungsverteilungen und Nahfelder zu erwarten. Aus Abb. 3.13 wurden charakteristische Resonanzen ausgewählt und das Nahfeld untersucht.

Die Nahfelder sind in Abb. 3.15 dargestellt. Je nach Wellenlänge und Geometrie zeigen sich Intensitäten des Nahfeldes, die um einen Faktor 1000 gegenüber der Intensität des einfallenden Feldes verstärkt sind.

Die Resonanz mit der größten Wellenlänge ist eine sehr schwach ausgeprägte s-Resonanz. Abb. 3.15i zeigt einen horizontal schwingenden 2-Pol. Da die Schwingung parallel zur Ausbreitungsrichtung ist, handelt es sich um eine retardierte Anregung. Beim Durchlaufen der Welle durch die Nanosichel wirkt an einem Ende beispielsweise ein negatives elektrisches Feld, am anderen bereits ein positives. Das Ergebnis sind Schwingungen aufgrund der Retardierung der fortschreitenden Welle. Bei einer Anregung mit senkrechter

3 Berechnung der optischen Antwort metallischer Nanosicheln

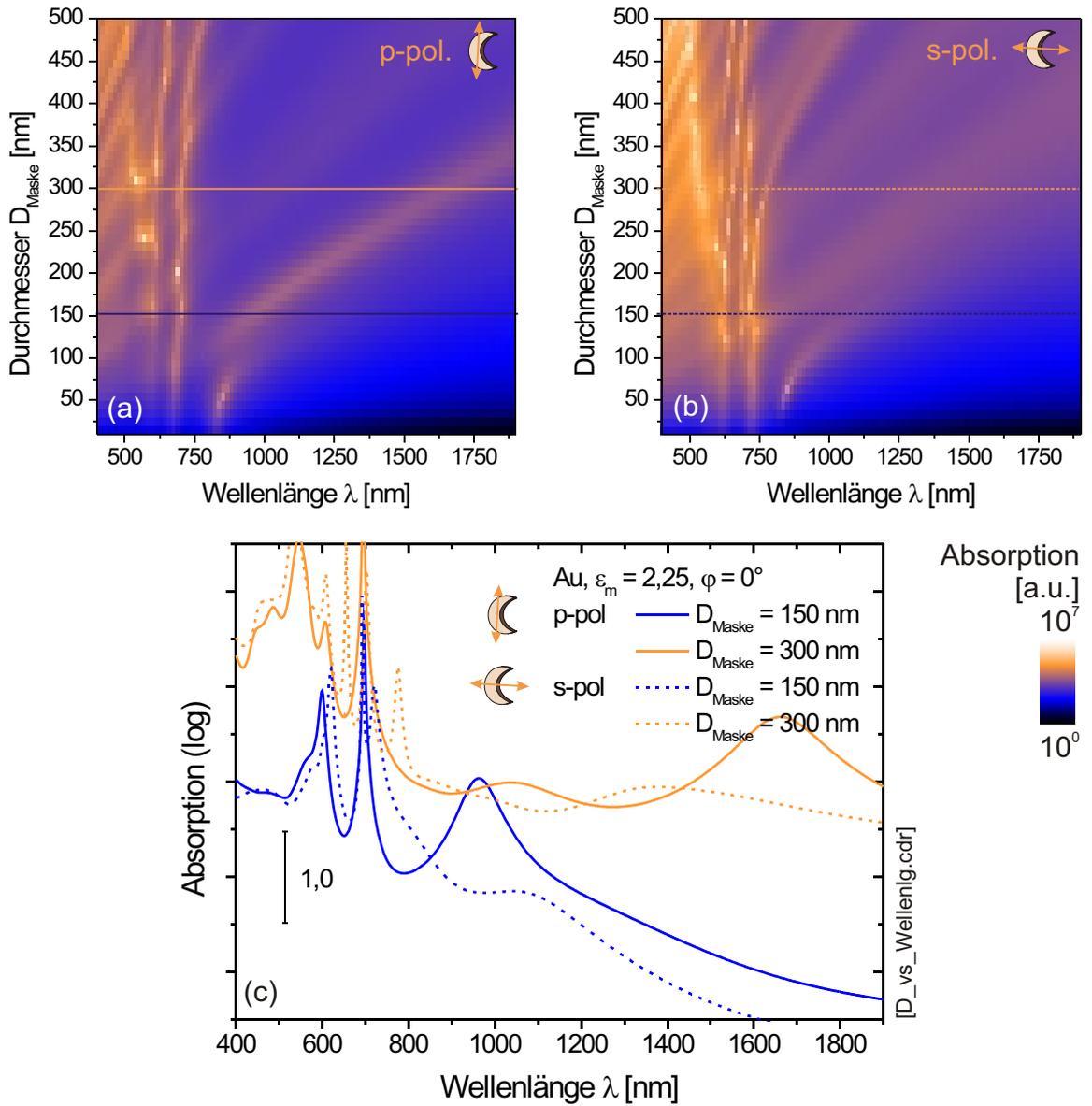


Abbildung 3.13: Rechnung: Durchmesser. Die Absorption von Gold-Nanosicheln mit $\epsilon = 2,25$, $\varphi = 0^\circ$ wurde für verschiedene Durchmesser berechnet. (a) p-Polarisation. (b) s-Polarisation. (c) Die Querschnitte der beiden Durchmesser wurden vertikal gegeneinander versetzt.

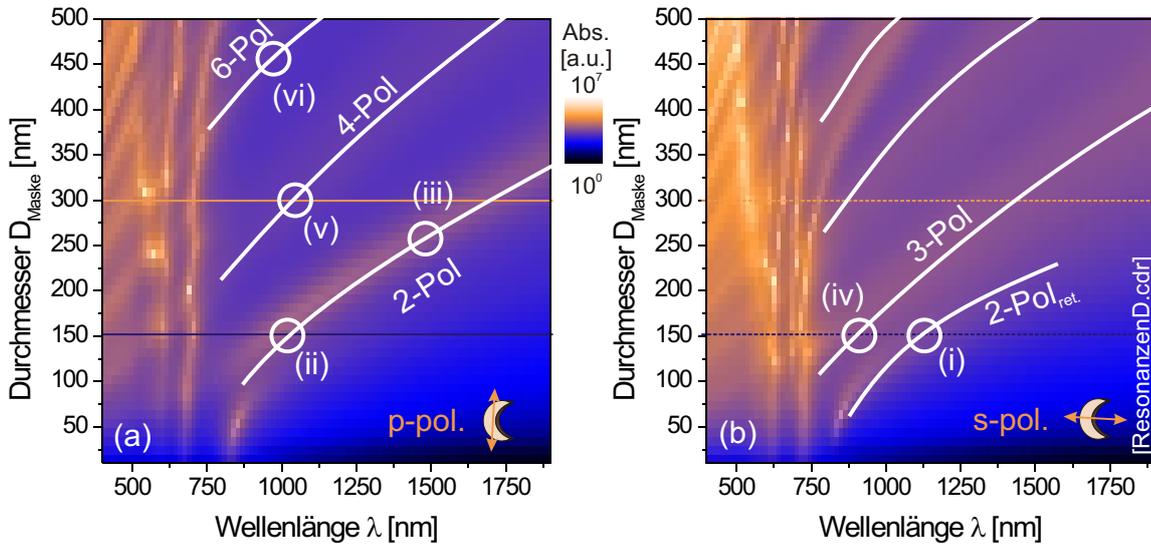


Abbildung 3.14: Resonanzen. Im Absorptionsspektrum wurden die Resonanzen markiert. Die Nahfelder wurden an verschiedenen Punkten in (a) und (b) berechnet und sind in Abb. 3.15 dargestellt. (a) *p*-Polarisation, (b) *s*-Polarisation.

Einfallsrichtung auf das Substrat würde diese Schwingung nicht angeregt werden, da eine Retardierung allenfalls entlang der Ausbreitungsrichtung erfolgt.

Beim weiteren Entlangfahren des Spektrums zeigt sich eine dominierende *p*-Resonanz. Diese ist ebenfalls eine 2-Pol-Schwingung. Die Ströme im Metall werden parallel durch das elektrische Feld angeregt. Die nächste Multipolordnung ist eine Schwingung zwischen 3 Polen, die aus Symmetriegründen nur mit *s*-polarisiertem Licht angeregt werden kann. Die Rechnung zeigt eine asymmetrische Ladungsverteilung aufgrund der seitlichen Anregung und Überlagerung mit dem einfallenden Feld. Außerdem tritt eine 4-Pol-Schwingung in *p*-Polarisation auf. Für größere Objekte zeigen sich immer kompliziertere Resonanzmoden, wie Abb. 3.15vi zeigt. Bei einer Multipolarität von $j > 4$ sind die Ladungsverteilungen nicht durch eine Aneinanderreihung von alternierenden Ladungen darzustellen. Es ergeben sich komplizierte Wellenfunktionen. Ein weiterer Hinweis auf diese komplizierten Wellenfunktionen ist in der Orientierung der elektrischen Felder \mathbf{E}_a und \mathbf{E}_i in Abb. 3.15v zu erkennen, die innerhalb der Nanosichel liegen. Die beiden Felder sind entgegengesetzt. Die Feldlinie, auf der \mathbf{E}_i liegt, verbindet die Spitzen. Die Verteilung der Ladungen des 6-Pols haben eine große Ähnlichkeit zum 4-Pol, wie Abb. 3.15vi zeigt. Die Feldlinie \mathbf{E}_i endet hier jedoch nicht an den Spitzen sondern an neuen Polen. Dadurch sind die elektrischen Felder \mathbf{E}_i und \mathbf{E}_a parallel ausgerichtet.

Die Untersuchung zeigt, dass mit steigender Multipolarität die Resonanzen kurzweiliger werden. Mit wachsender Anregungsfrequenz passen mehr Halbwellen in das Objekt. Die

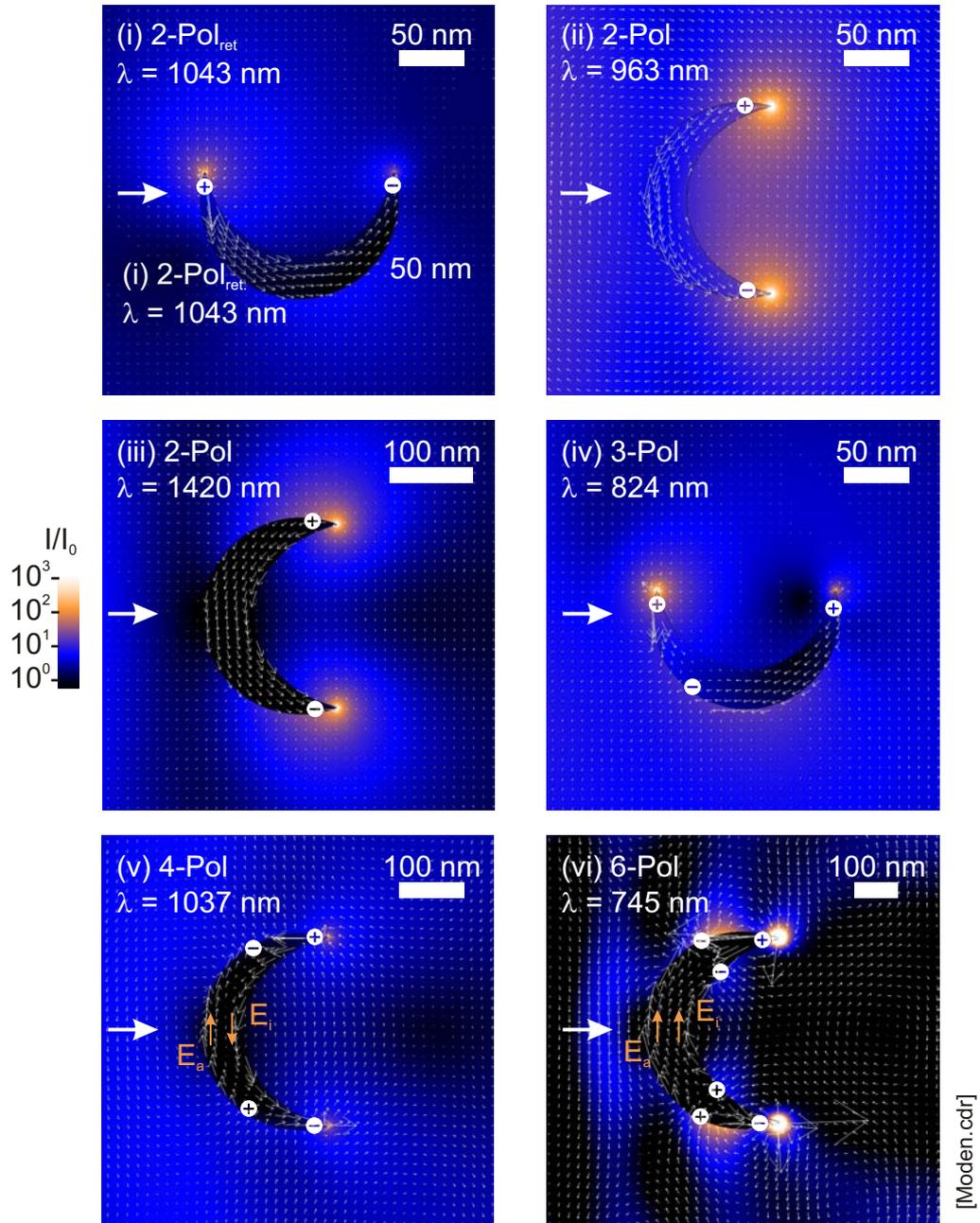


Abbildung 3.15: Moden. Die Nahfelder wurden an den Punkten in Abb. 3.14 berechnet. Der Pfeil kennzeichnet den Wellenvektor des einfallenden Feldes, wobei das elektrische Feld \mathbf{E} senkrecht in der Ebene liegt. (i) Retardierter 2-Pol. (ii) 2-Polanregung. (iii) 2-Polanregung. (iv) 3-Polanregung, wobei die Asymmetrie durch die Überlagerung mit dem einfallenden Feld, das von links kommt, entsteht. (v) Ein 4-Pol wird angeregt. (vi) Anregung eines 6-Pols.

Multipolordnung erhöht sich. Bei etwa 600 nm kommt es zu einer Anhäufung von Moden. Je nach Randbedingung ist es möglich, nach und nach Moden in den roten Spektralbereich auszukoppeln.

Die Multipolordnungen der Nanosicheln zeichnen sich im optischen Spektrum durch p- bzw. s-Polarisation aus. Im Nahfeld charakterisiert die Multipolordnung die Ladungsverteilung. Die Intensität und Lokalisierung des Nahfeldes hängt vom Zusammenspiel aus Geometrie und Multipolordnung ab.

3.11 Dielektrische Umgebung

Die Nanosicheln können von unterschiedlichen Dielektrika umgeben sein. Die Mie-Theorie zeigt bereits bei metallischen Kolloiden eine Abhängigkeit der Resonanzen von der Umgebung (vgl. Abschnitt. 3.5). Zwei Ursachen bestimmen im Experiment maßgeblich die Umgebung:

- Die Nanosicheln können auf verschiedenen Substraten (Glas, Quarzglas, Silizium, Glimmer) präpariert werden. Diese haben unterschiedliche dielektrische Eigenschaften und beeinflussen daher unmittelbar die dielektrische Umgebung.
- In Anwendungen wird die Abhängigkeit der Resonanzen auf den umgebenden Brechungsindex gezielt ausgenutzt (vgl. Kap. 7). Dabei werden umgebende organische Schichten und Flüssigkeiten durch Änderungen im optischen Spektrum nachgewiesen.

In den Rechnungen werden die spektralen Änderungen bei einer Variation der dielektrischen Umgebung untersucht. Die dielektrische Konstante wird im Bereich zwischen Vakuum $\varepsilon_m = 1.0$ und einem hochbrechendem Medium mit $\varepsilon_m = 4.0$ variiert.

Abb. 3.16 zeigt das Ergebnis der Rechnung. Die Resonanzen verschieben sich mit zunehmender dielektrischer Konstante in den roten Spektralbereich. Sie ordnen sich näherungsweise entlang von Geraden an. Diese Geraden schneiden sich etwa bei 550 nm und $\varepsilon_m = 1.0$.

3.12 Ein vereinfachtes Modell

Die obigen Untersuchungen haben gezeigt, wie sich die Resonanz im optischen Spektrum unter Variation verschiedener Parameter verändern. In den Rechnungen wurde ein zweidimensionales Modell betrachtet. Ein Vergleich mit dem Experiment wird daher nur qualitativ möglich sein. Zur Interpretation experimenteller Daten wird aus den Ergebnissen der Rechnungen ein vereinfachtes Modell hergeleitet.

3 Berechnung der optischen Antwort metallischer Nanosicheln

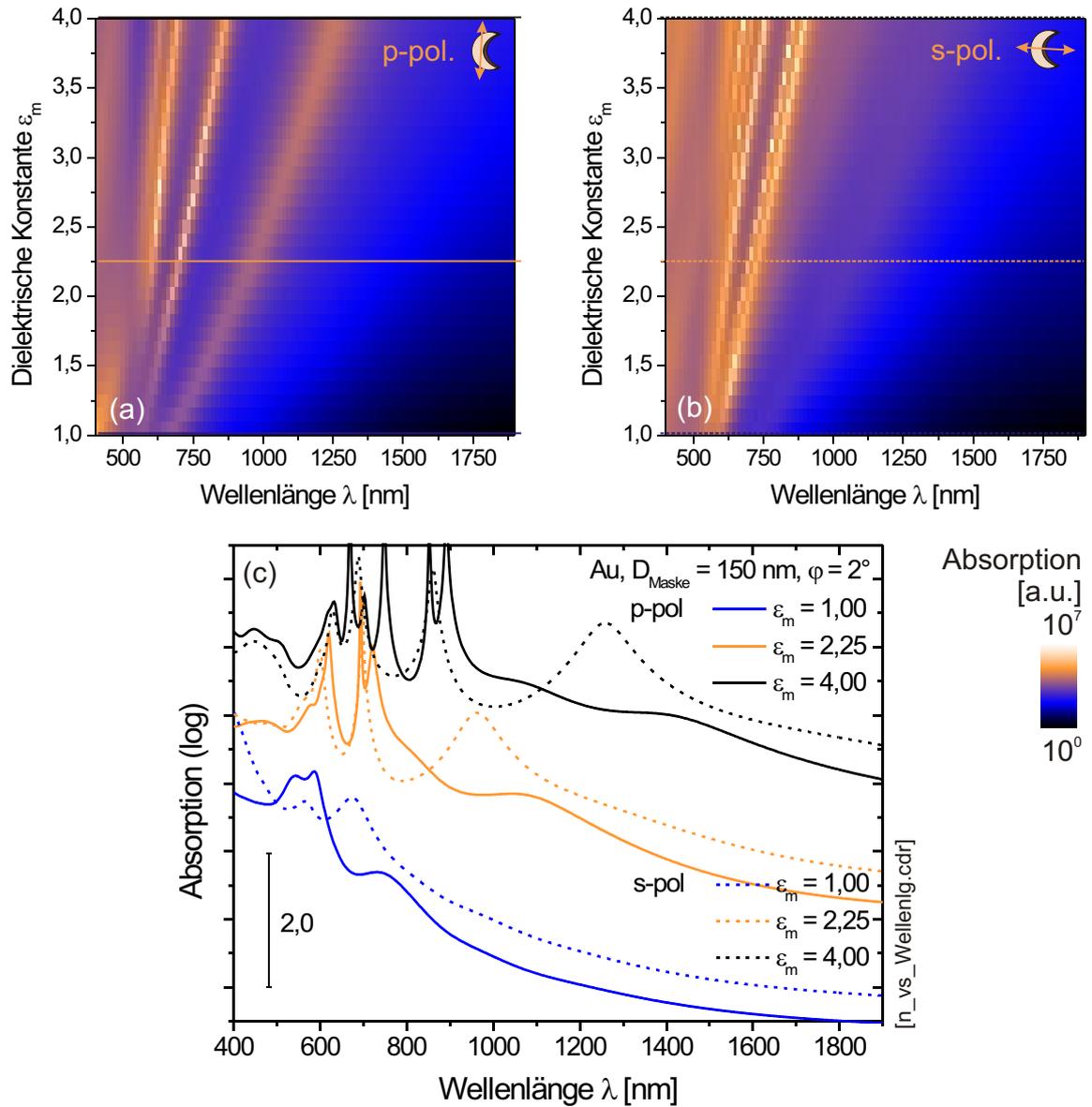


Abbildung 3.16: Rechnung: Dielektrische Umgebung. Gold-Nanosicheln mit $D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 0^\circ$ wurden für verschiedene dielektrische Umgebungen ϵ_m berechnet. (a) und (b) zeigen die Polarisationen. (c) zeigt Querschnitte für eine konstante dielektrische Umgebung ϵ_m . Die Querschnitte verschiedener ϵ_m sind zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben.

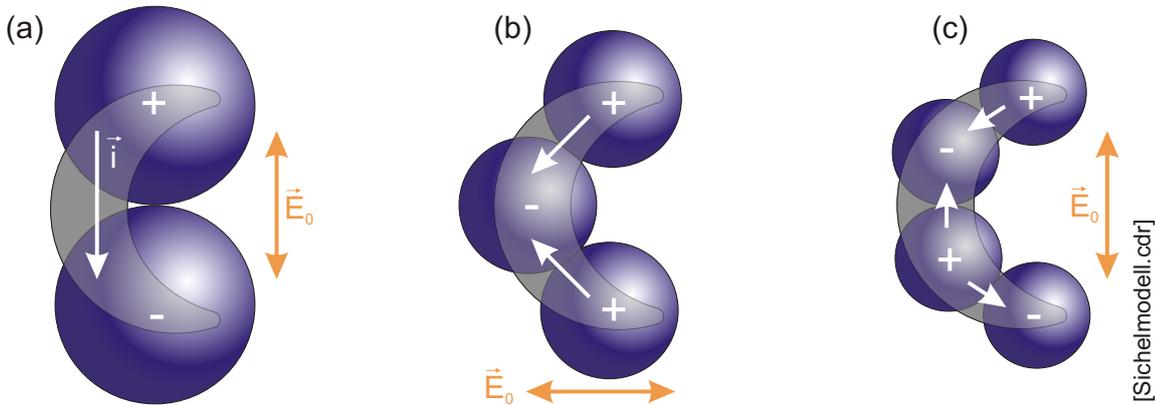


Abbildung 3.17: Modell der Multipole. (a) Der 2-Pol wird durch ein vertikales, oszillierendes elektrisches Feld angeregt. Die Ströme fließen zwischen den Ladungen. (b) Ein 3-Pol wird durch horizontal-polarisiertes Licht angeregt. (c) Der 4-Pol wird bevorzugt durch ein vertikal oszillierendes E-Feld angeregt.

Die Nanosicheln zeichnen sich durch mehrere Resonanzen im Spektrum aus. Die Polarisation der langwelligen Resonanzen alterniert mit ihrem Auftreten im Spektrum. Aus dem Nahfeld zeigt sich, dass die Multipole aus alternierenden Ladungen bestehen, die sich entlang des Objekts aufreihen.

Ein Vergleich zu Nanostäben zeigt Gemeinsamkeiten im optischen Verhalten [Schider, 2003]. Nanostäbe zeigen ebenfalls mehrere Resonanzen, die bis in den nahinfraroten Spektralbereich hinein gemessen wurden. Ein Unterschied ist, dass bei Nanostäben nur ungerade Moden entlang der langen Achse angeregt werden können. Erst eine Symmetriebrechung durch einen schrägen Einfallswinkel ermöglicht die Anregung von ungeraden Moden.

Abb. 3.17 zeigt das vereinfachte Modell. Die Nanosicheln werden als gekrümmte Stäbe betrachtet. Dies erklärt, dass ein vertikaler Dipol durch ein paralleles elektrisches Feld angeregt wird. Bei einer kleineren Wellenlänge tritt ein weiterer Pol hinzu. Das Objekt wird bevorzugt durch ein horizontales elektrisches Feld angeregt.

Dieses Modell veranschaulicht, dass sowohl eine Vergrößerung des Durchmessers als auch das Vergrößern des Rotationswinkels die Resonanzen in den roten Spektralbereich verschieben. Außerdem veranschaulicht das Modell die Polarisationsabhängigkeiten der Resonanzen. Die Kugeln in Abb. 3.17 symbolisieren eine typische Reichweite des Nahfeldes, wenn angenommen wird, dass die Reichweite des Nahfeldes etwa halb so lang ist wie die Strecke zwischen zwei benachbarten Ladungen. In diesem Bild sei außerhalb dieser Zone das Nahfeld vernachlässigbar.

Das Modell verteilt die Ladungen gleichmäßig über das Metallobjekt. Insbesondere bei

3 Berechnung der optischen Antwort metallischer Nanosicheln

höheren Multipolordnungen werden die Ladungsverteilungen immer komplizierter, so dass das Modell die Wellenfunktion des elektrischen Feldes nur grob approximiert. Für niedrige Ordnungen, wie in den Rechnungen untersucht, lassen sich anhand des Modells die Verschiebungen der Resonanzen und Lage der Nahfelder verstehen.

Die Nanosicheln ermöglichen zum einen das Verstimmen der Resonanzen mithilfe der geometrischen Parameter und zum anderen können die geometrischen Parameter genutzt werden, um das Nahfeld im Experiment zu optimieren.

Kapitel

4

Optische Charakterisierung

Die Rechnungen aus Kap. 3 zeigen optische Spektren mit mehreren Resonanzen, die durch die geometrischen Parameter verschoben werden können. Speziell in der Anwendung sollen mit dieser Eigenschaft die Resonanzen auf eine gewünschte Wellenlänge eingestellt werden.

Dieses Kapitel stellt Extinktionsmessungen am Ensemble vor, obwohl die Rechnungen am Einzelpartikel durchgeführt wurden. Es gibt zwei Aspekte, die die Übertragbarkeit von Messungen am Ensemble auf das Einzelpartikel begründen. Erstens wird eine Ausprägung von Gittereffekten dadurch verhindert, dass keine periodische Ordnung auf der Probe besteht. Zweitens sind die Nanosicheln auf der gesamten Probe identisch und definiert ausgerichtet. Dies unterscheidet die Nanosicheln von anderen asymmetrischen Nanoobjekten, beispielsweise von den weit verbreiteten Nanodreiecken [Fischer, 1981] oder Strukturen, die in Lösung synthetisiert werden [Hao, 2004].

Tab. 4.1 stellt den Parameterraum dar, der durch die Herstellung zugänglich ist. In diesem Kapitel werden die zur Verfügung stehenden Parameter nacheinander variiert und die Veränderungen im optischen Spektrum untersucht. Nach einer Einleitung beschreibt Abschnitt 4.2 Messungen der optischen Antwort auf die Polarisation des anregenden Lichts. Danach werden in Abschnitt 4.3, 4.5 und 4.6 Untersuchungen von Nanosicheln mit verschiedenen Rotationswinkeln, Durchmessern und Filmdicken vorgestellt. Die Variation der dielektrischen Umgebung wird erst in Kap. 7 untersucht und mit der Verwendung als Sensor verknüpft. Die Änderung der dielektrischen Umgebung kann durch die Änderung des Substrats, durch eine dünne Beschichtung oder durch eine Veränderung des kompletten oberen Halbraums realisiert werden. Hauptaugenmerk in dieser Arbeit wird auf Goldstrukturen gelegt, da Gold im Vergleich zu Silber wesentlich langsamer oxidiert. In Abschnitt 4.7 wird der Charakter der plasmonischen Anregung in einer Dispersionsrelation zusammengefasst. Die Partikelresonanz wird in Abschnitt 4.8 mit anderen Nanostrukturen verglichen,

Table 4.1: Parameterraum der Proben. Der Herstellungsprozess erlaubt die Variation verschiedener Parameter. Die Änderung folgender Parameter kann zur Veränderung der optischen Eigenschaften genutzt werden.

Variation	
Polarisation	Abschnitt 4.2
Rotationswinkel φ	Abschnitt 4.3
Durchmesser D_{Maske}	Abschnitt 4.5
Dicke d_{Film}	Abschnitt 4.6
Metall ε_{Met}	Abschnitt 4.2 - 4.5
Aufdampfwinkel ϑ	nicht untersucht
Dielektrische Umgebung ε_m	Kap. 7

und abschließend werden optische Eigenschaften aus diesem Kapitel zusammengefasst in Abschnitt 4.9.

4.1 Einleitung

Metallische Nanoobjekte in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichts zeigen eine Vielfalt von optischen Eigenschaften. Das Licht regt das Elektronengas in den Strukturen zu plasmonschen Schwingungen an [Kreibig, 1995]. Daraus ergeben sich Resonanzen, die das Absorptions-, Streu- und Extinktionsverhalten im Fernfeld bestimmen.

Für verschiedene Untersuchungen, wie der oberflächen-verstärkten-RAMAN-Spektroskopie, wurden unterschiedliche Nanoobjekte hergestellt und das Fernfeld gemessen. Im folgenden werden einige Ergebnisse von Fernfelduntersuchungen an unterschiedlichen Formen von Nanopartikeln vorgestellt.

Goldkolloide zeigen eine Resonanz im sichtbaren Spektralbereich bei etwa 540 nm, wie in Abschnitt 3.5 gezeigt wurde. In Messungen am Ensemble wurde gezeigt, dass eine Abweichung von der Kugelform zum Dreieck und Pentagon bei Silbernanopartikeln einer Größe von 50 nm zu einer Verschiebung der Partikelresonanz von 450 nm bis 670 nm führt [Mock, 2002][Hao, 2004]. An kolloidolithographisch hergestellten Silber-Nanodreiecken auf einem Substrat (siehe S. 25) mit einer Länge der Grundfläche von etwa 120 nm wurde eine Resonanz bei etwa 580 nm gemessen. Die Extinktionsspektren von Dreiecken mit abgerundeten Spitzen bzw. unterschiedlichen Seitenverhältnissen zeigen eine Partikelresonanz die zwischen 420 nm und 780 nm liegt [Haynes, 2001].

Mithilfe von Polystyrolkugeln wurden durch Aufdampfen metallische Becher mit einer Größe von etwa 300 nm erzielt. Das Streuspektrum in einem Dunkelfeldmikroskop liefert

bereits mehrere Resonanzen, die im optischen Spektralbereich ausgeprägt sind. Bei kolloid-lithographisch hergestellten Gold-Nanoringen auf einem Substrat mit einem Durchmesser von 20 nm bis 40 nm wurde eine sehr schwach ausgeprägte Resonanz im roten Spektralbereich und eine langwellige Resonanz gemessen, die bei unterschiedlicher Dicke des Rings im Spektralbereich von 1000 nm bis etwa 1400 nm verschoben wurde. Auf Substraten wurden Nanostäbe mit einer Länge von 100 nm bis 1000 nm aus Silber hergestellt, die neben der typischen Partikelresonanz weitere Resonanzen bis in den nahinfraroten Spektralbereich haben [Schider, 2003].

Metallische Nanopartikel zeigen im Fernfeld unterschiedliche Spektren. Sie unterscheiden sich durch die Lage der Partikelresonanz im optischen Spektralbereich. Bei komplizierteren Geometrien treten zusätzliche Resonanzen auf, die sich bis in den nahinfraroten Spektralbereich erstrecken. Im diesem Kapitel werden Resonanzen im Extinktionsspektrum der Nanosicheln untersucht.

4.2 Polarisierungseffekte

Kap. 3 zeigte Polarisierungseffekte der Nanosicheln. Polarisierungseffekte können aufgrund der identischen und definierten Ausrichtung der Objekte auf dem Substrat in Ensemblemessungen untersucht werden. Bisherige Strukturen, die kolloidlithographisch hergestellt wurden, ermöglichten das nicht. Entweder sind die Objekte in der Ebene symmetrisch, wie beispielsweise Nanoringe [Aizpurua, 2003] oder nicht einheitlich ausgerichtet.

Ziel ist die Messung der Extinktionsspektren und die Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit. Dazu wurden die Nanosicheln unterschiedlich zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtstrahls ausgerichtet.

4.2.1 Messung der Polarisation

Die Extinktion wurde mit einem Spektrometer gemessen (*UV/Vis/NIR Spectrometer: Lambda 900, PerkinElmer, Boston USA*). Abb. 4.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau. Dabei wird die Transmission $T = I/I_0$ von transparenten Proben gemessen. Ein Monochromator fährt das Lichtspektrum durch. Ein zusätzlicher Glan-Thompson-Polarisator kann in den Strahlengang gestellt werden, um die Polarisation des einfallenden Lichts zu definieren. Über eine Software wird das Spektrometer angesteuert und ausgelesen. Dabei lassen sich der Monochromator und der Winkel α des Polarisators automatisiert durchfahren ($\alpha = 0^\circ$ bedeutet, dass der elektrische Feldvektor in Richtung s-pol zeigt, vgl. Abb. 4.1).

Für das Experiment wurden zwei Proben hergestellt: eine mit Gold- und eine mit Silber-Nanosicheln auf Glassubstraten ($D_{Maske} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 120^\circ$, Au, $d_{Film} = 2 \times 20 \text{ nm}$)

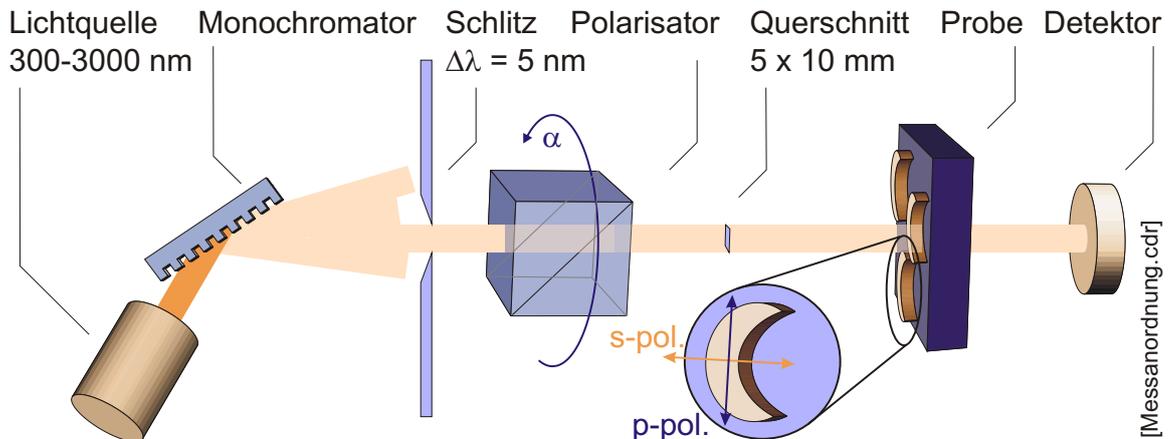


Abbildung 4.1: UV/Vis/NIR-Messanordnung. Das Licht wird von einer Quelle auf einen Monochromator gerichtet und ein Strahl selektiert. Das Licht tritt durch die Probe und wird im Detektor gemessen. Zusätzlich kann ein Glan-Thompson-Polarisator in den Strahlengang gestellt und um definierte Winkel rotiert werden.

($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 0^\circ$, Ag, $d_{\text{Film}} = 32 \text{ nm}$) (Objektträger: Reinweißes Glas, Menzel, Braunschweig D). Die Rechnungen aus Kap. 3 zeigen Resonanzen, die sich vom sichtbaren bis in den nahinfraroten Spektralbereich erstrecken. Deshalb wird die Messung im kompletten Bereich des Spektrometers ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 3200 \text{ nm}$) durchgeführt.

Zunächst wird das Extinktionsspektrum mit unpolarisiertem Licht gemessen, d. h. ohne Polarisator. Das gemessene Signal setzt sich aus der Lichtintensität der Lampe und den durch die optischen Elemente verursachten Änderungen zusammen. Daher wurde zunächst das Spektrum eines gereinigten Glassubstrats als Referenz aufgenommen und das Spektrum hierauf normiert.

Zusätzlich wurde das Extinktionsspektrum $A(\lambda)$ für zwei Polarisierungen gemessen: $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$. Weitere Messungen mit Polarisator werden an ausgewählten Wellenlängen λ_i durchgeführt, bei denen die Extinktion im unpolarisierten Spektrum ein Maximum bzw. ein Minimum annimmt. Nacheinander werden die einzelnen Wellenlängen angesteuert. Bei jeder Wellenlänge λ_i wird der Polarisator im Intervall von $\alpha = 0^\circ$ bis 180° in Schritten von 10° rotiert. Dadurch ergibt sich ein Datensatz von Extinktionen $A_\lambda(\alpha)$.

4.2.2 Polarisationsabhängigkeit der Resonanzen

Abb. 4.2 zeigt die Ergebnisse der Messungen für unpolarisiertes Licht für die Goldprobe. Abb. 4.2a zeigt im Extinktionsspektrum mehrere Resonanzen. Außerdem sind Wellenlängen markiert, bei denen die Polarisationsabhängigkeit gemessen wurde. Das Ergebnis $A_\lambda(\alpha)$ ist in Abb. 4.2b und c dargestellt. Das Intervall wird bis 360° erweitert, indem die Periodizität

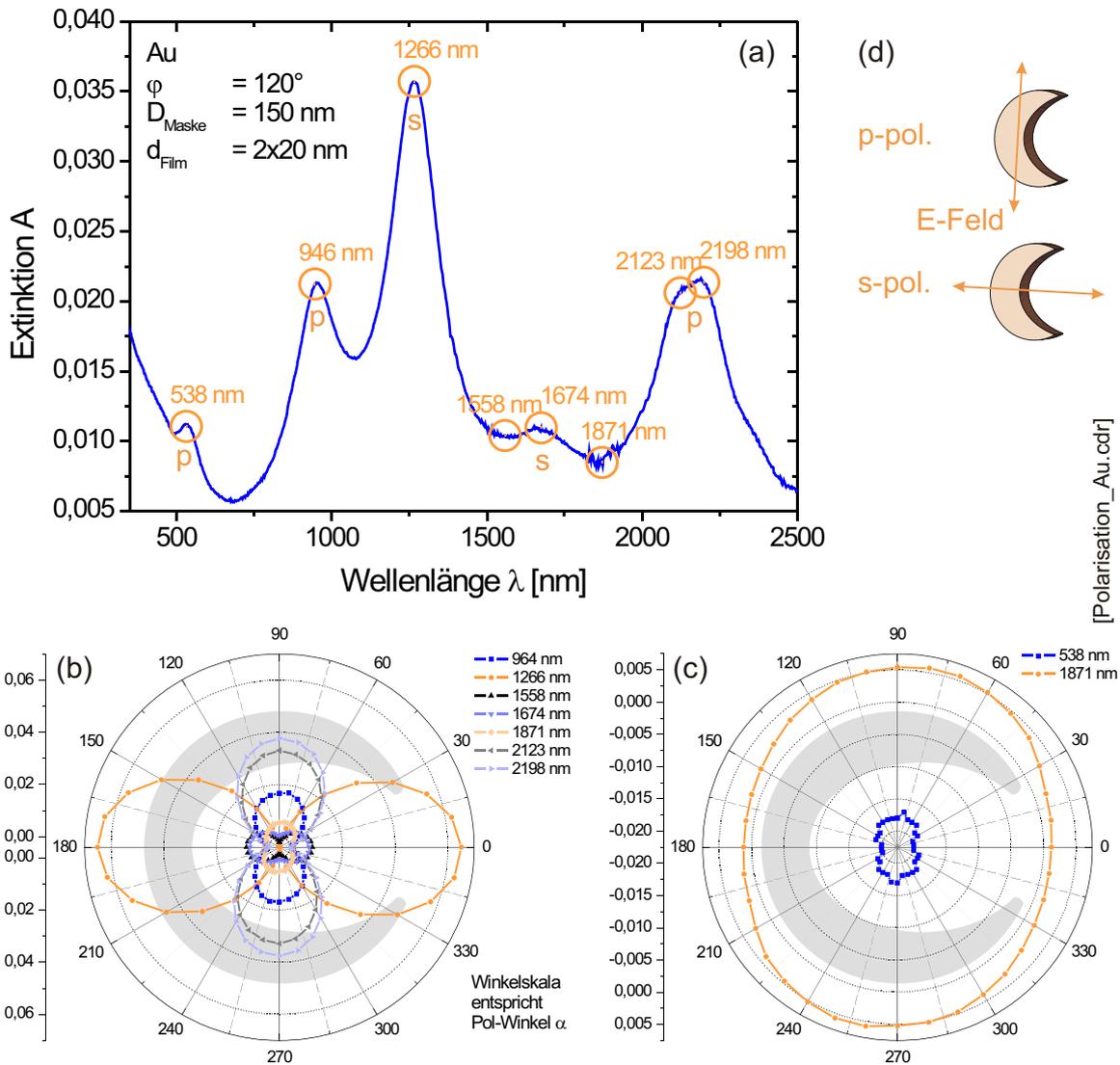


Abbildung 4.2: *Polarisation Gold.* (a) Extinktionsspektrum mit unpolarisiertem Licht. Die Wellenlängen für die Polarisationsmessung wurden mit der zugehörigen Polarisation markiert. (b), (c) Extinktion in Abhängigkeit des Polarisationswinkels α . Die Silhouette ist mit der entsprechenden Orientierung eingezeichnet. α gibt die Richtung des elektrischen Feldvektors bezüglich der Nano-sichel an. (d) Definition der Polarisation.

des Polarisators von 180° genutzt wird, d. h. die von 0° bis 180° aufgenommenen Daten wurden um 180° versetzt angehängt. Das Extinktionsspektrum zeigt zwei Vorzugsrichtungen, die orthogonal zueinander sind. Daraus wird in dieser Arbeit folgende Polarisationsdefinition hergeleitet: Eine p-Resonanz wird durch ein elektrisches Feld angeregt, das parallel

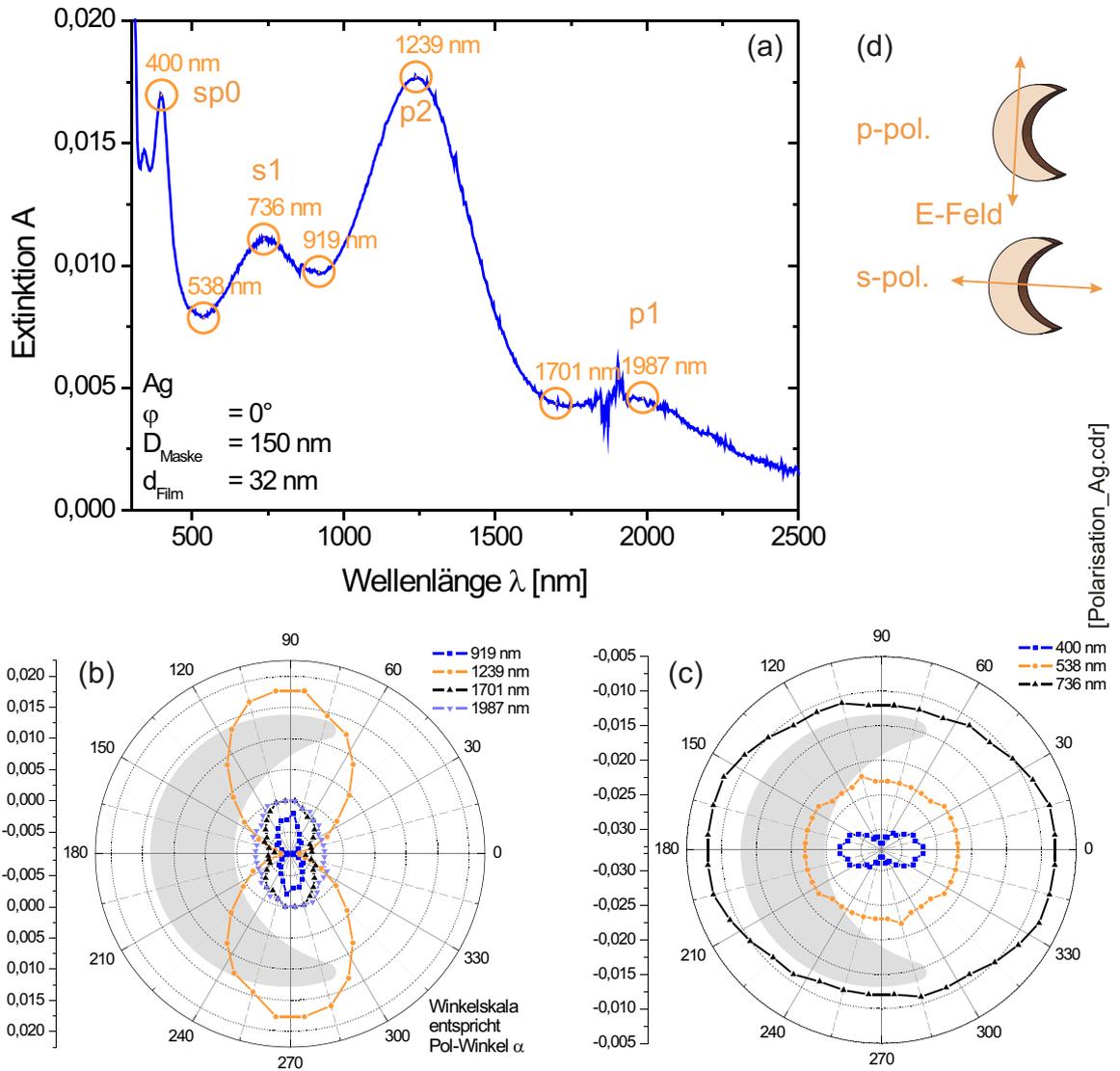


Abbildung 4.3: Polarisation Silber. (a) Extinktionsspektrum mit unpolarisiertem Licht. Die Wellenlängen für die Polarisationsmessung wurden mit der zugehörigen Polarisation markiert. (b), (c) Extinktion in Abhängigkeit des Polarisationswinkels α . Die Silhouette ist mit der entsprechenden Orientierung eingezeichnet. α gibt die Richtung des elektrischen Feldvektors bezüglich der Nanostruktur an. (d) Definition der Polarisation.

zur langen Achse steht, wie Abb. 4.2d zeigt. Senkrecht dazu wird eine s-Resonanz durch s-polarisiertes Licht angeregt.

In Abb. 4.4 sind die Spektren mit s- und p-polarisiertem Licht gegenübergestellt. Bei den Maxima des s-polarisierten Spektrums verschwindet das p-polarisierte Spektrum jeweils,

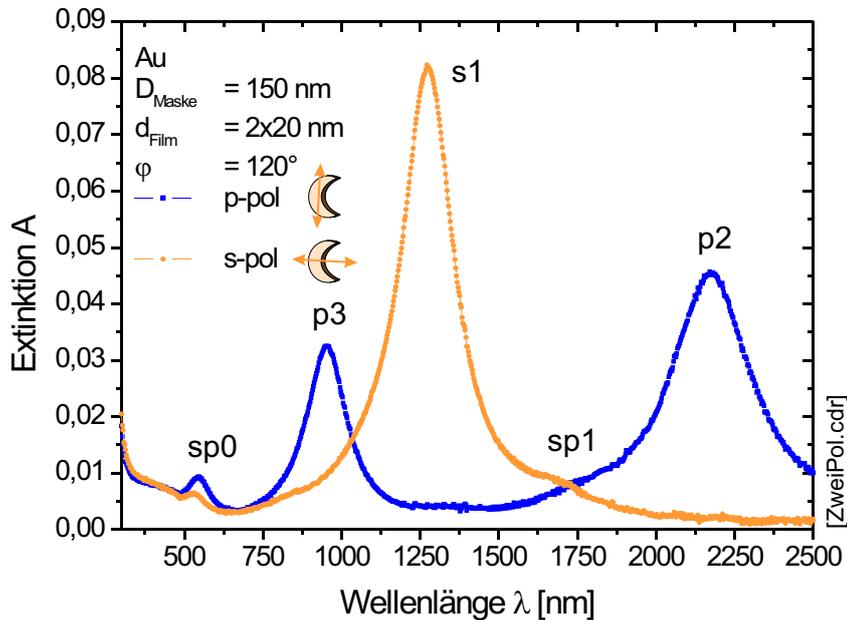


Abbildung 4.4: Polarisation der Extinktion (Gold). Die Extinktionsspektren wurden mit p- und s-polarisiertem Licht gemessen. Die Beschriftung der Resonanzen bezeichnet die Vorzugsrichtung der Polarisation. Die Nummerierung sei hier noch willkürlich und wird in Abschnitt 4.3 in einen Kontext gesetzt.

und umgekehrt, d. h. die Resonanzen sind klar getrennt. Aus diesem Resultat lassen sich nun die Resonanzen im unpolarisierten Spektrum (Abb. 4.2a) beschriften. Ausgeprägt sind besonders die p-Resonanzen bei 2150 nm und 964 nm, ebenso die s-Resonanz bei 1266 nm. Schwächer ausgeprägt sind die p-Resonanzen bei 538 nm und die s-Resonanz bei 1674 nm.

Zwischen zwei Resonanzen, wie im Minimum 1871 nm, tritt keine Polarisationsabhängigkeit auf. Dies kann dadurch erklärt werden, dass an diesem Punkt die Absorption beider benachbarter Resonanzmoden gleich groß ist und damit keine Polarisationsrichtung bevorzugt ist. Gegensätzlich verhält sich das Minimum bei 1558 nm, das zwischen zwei s-Resonanzen liegt. Hier absorbiert das Minimum stärker s-polarisiertes Licht.

Abb. 4.3 zeigt die analoge Darstellung für Silber-Nanosicheln. Es zeigen sich p-Resonanzen bei 1987 nm und 1239 nm und s-Resonanzen bei 736 nm und 400 nm. Auch hier ist das Absorptionsverhalten der Minima gekennzeichnet durch die benachbarten Resonanzen. Das Minimum bei 1701 nm wird wie die benachbarten Resonanzen durch p-polarisiertes Licht angeregt. Das Minimum bei 919 nm stellt sich als Übergang von einer s-Resonanz in eine p-Resonanz dar und zeigt (näherungsweise) keine Polarisierungseffekte. Die Wellenlänge wurde um wenige Nanometer vom Minimum rotverschoben gemessen, so

dass die Winkelverteilung in Abb. 4.3c geringfügig elliptisch ist. Das Minimum bei 532 nm ist ebenfalls durch einen Wechsel der Polarisation der benachbarten Resonanzen gekennzeichnet und zeigt auch keine Polarisationseffekte.

Für Nanosicheln existieren demnach zwei Resonanztypen, die von unterschiedlicher Polarisation der einfallenden Lichtwelle angeregt werden. Gemeinsam ist beiden Metallen, dass die zwei beobachteten Resonanzen der größten Wellenlängen jeweils von p-polarisiertem Licht angeregt werden.

Die kurzwelligste Resonanz unterscheidet sich von Gold und Silber durch die Polarisation. Die Wellenlänge entspricht jeweils der typischen Partikelresonanz der entsprechenden Metalle. Weiterhin zeigt ein Minimum Polarisationsabhängigkeiten, wenn es zwischen zwei gleichen Resonanztypen liegt.

4.2.3 Vergleich mit berechneten Strukturen

In Kap. 3 wurde das Verhalten der Nanosicheln in einem zwei-dimensionalen Modell untersucht. Dazu wurden verschiedene Absorptionsspektren berechnet.

Spektrum der Resonanzen. Sowohl die Rechnungen, als auch die Messungen zeigten mehrere Resonanzen im Spektrum. Diese sind vom optischen bis ins nahinfrarote Spektrum verteilt. Während in der Rechnung die Partikelresonanz um 600 nm hervortritt, sind im Experiment gerade die langwelligen Resonanzen stark ausgeprägt (vgl. Abb. 3.10a mit Abb. 4.4). Quantitativ können die Spektren nicht verglichen werden, da die Rechnung nur eine Vereinfachung auf zwei Dimensionen mit idealisierter Geometrie darstellen. Eine Erklärung ist, dass durch die begrenzte Ausdehnung (engl. finite Size) der Nanoobjekte eine dielektrische Beschreibung durch den Wert $\varepsilon(\lambda)$ eines Metallblocks nicht mehr zutrifft. Die berechneten Spektren ermöglichen qualitative Vergleiche und eine Interpretation der Messungen.

Polarisation. Die Rechnung zeigte Polarisationseffekte, die in der Messung noch stärker hervorgetreten sind. Das Auftreten der p- und s-Resonanz in nahezu alternierender Reihenfolge zeigt sich sowohl in der theoretischen als auch in der experimentellen Untersuchung (vgl. Abb. 3.10a mit Abb. 4.4). Die Resonanzen im Experiment sind deutlich voneinander getrennt. Abb. 4.4 zeigt, dass eine Resonanz stets durch eine Polarisationsrichtung dominiert wird. In der Rechnung (Abb. 3.10a) ist das nicht der Fall. Die Resonanzen sind vergleichsweise breit, so dass sie sich teilweise überlagern.

4.3 Rotationswinkel bei Gold-Nanosicheln

Die Extinktionsspektren der Nanosicheln zeigen eine Folge von Resonanzen, die mit unterschiedlichen Polarisationen angeregt werden können. In diesem Abschnitt werden Na-

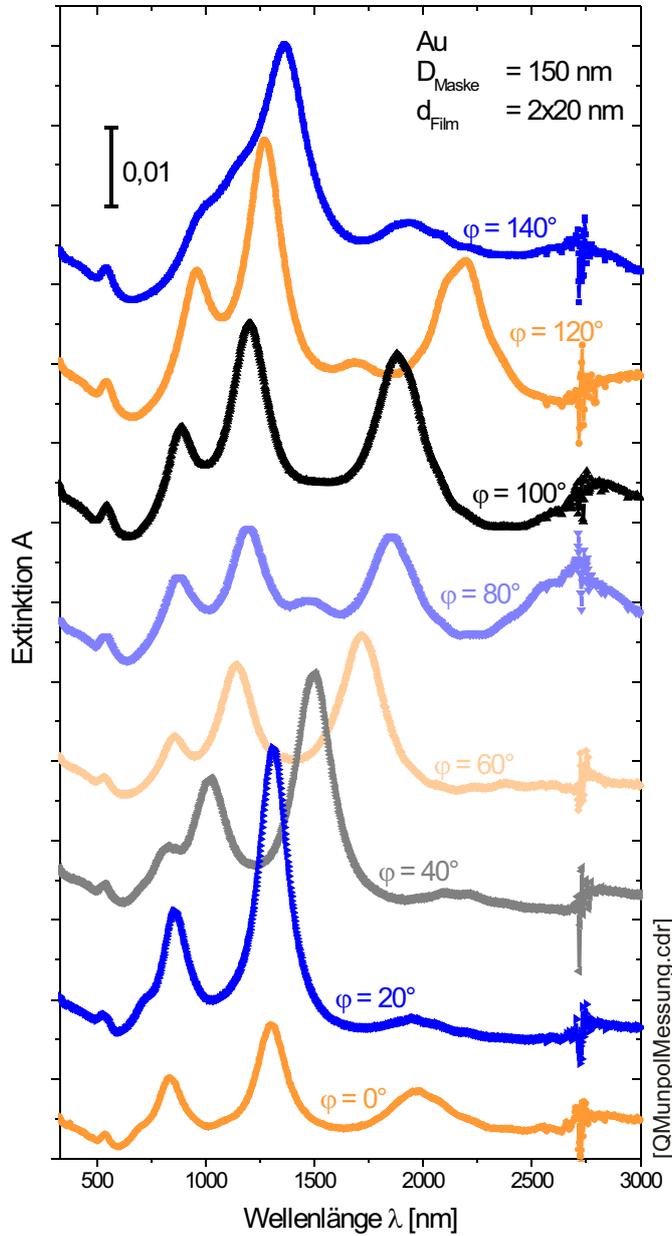


Abbildung 4.5: Messung von Nanosicheln unterschiedlicher Öffnungswinkel. Die Extinktionsspektren mit unpolarisiertem Licht wurden zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben. Das Rauschen bei 2700 nm ist auf eine geringe Transparenz durch die Absorption von Wasser zurückzuführen.

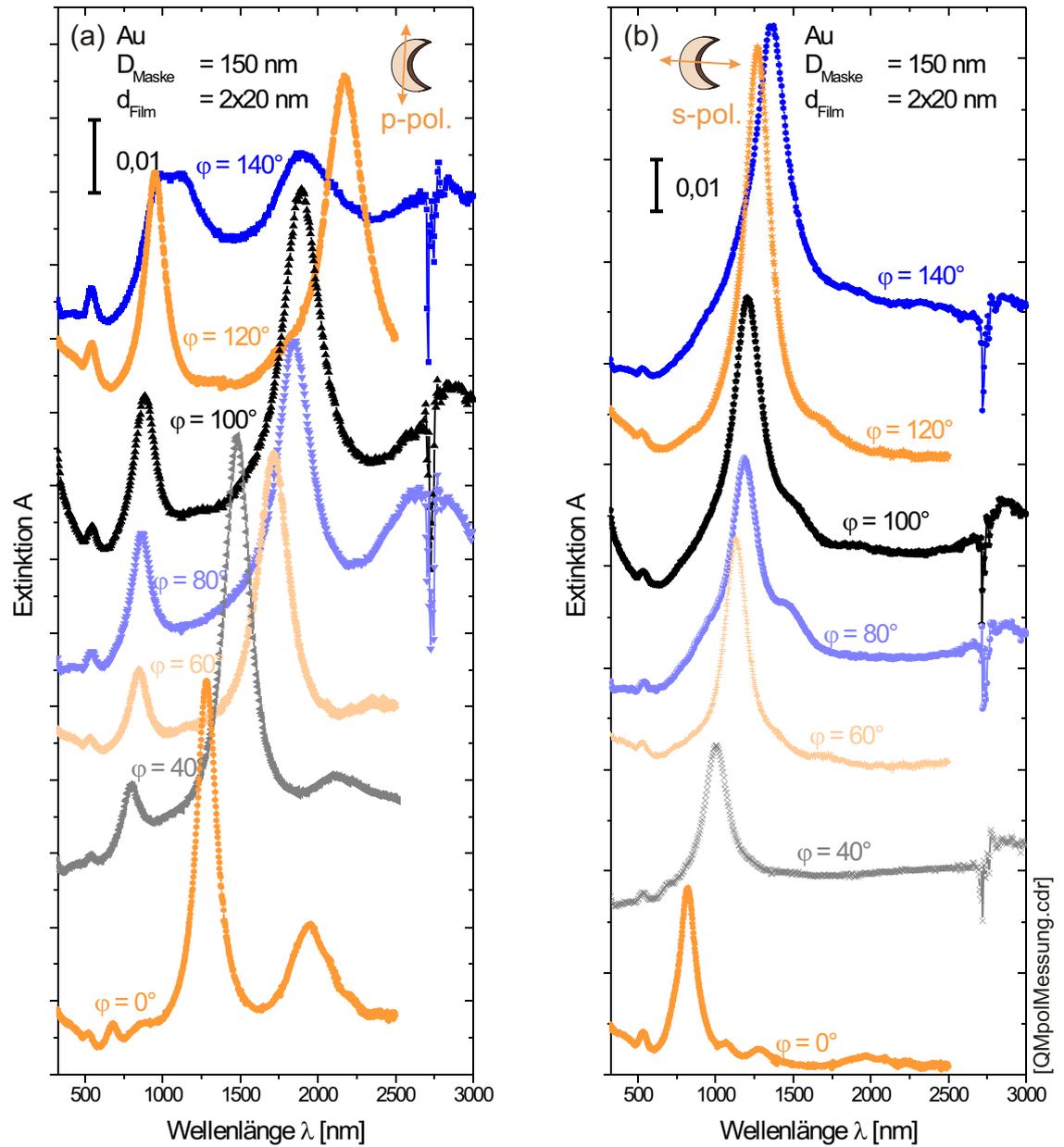


Abbildung 4.6: Messung von Nanosicheln unterschiedlicher Öffnungswinkel (Polarisation). Die Extinktionsspektren wurden (a) mit p-polarisiertem Licht gemessen, (b) mit s-polarisiertem Licht.

nosicheln mit verschiedenen Öffnungswinkeln präpariert und deren Unterschiede in den Spektren untersucht.

4.3.1 Messung

Die Extinktion wird wieder im Spektrometer (*UV/Vis/NIR Spectrometer: Lambda 900, PerkinElmer, Boston USA*) in Transmission gemessen.

Proben mit Nanosicheln ($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 0^\circ \dots 140^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 2 \times 20 \text{ nm}$) auf Glassubstraten (*Objekträger: Reinweißes Glas, Menzel, Braunschweig D*) wurden zur Untersuchung verschiedener Öffnungswinkel hergestellt. Dabei wurde der Rotationswinkel in Schritten von 20° vergrößert.

Als Referenz dient wie zuvor ein identisches, gereinigtes Glassubstrat. Die Proben wurden mit p-polarisiertem, s-polarisiertem und unpolarisiertem Licht gemessen, damit Verschiebungen im Spektrum genau verfolgt werden können. Für die Polarisationsmessungen wurde der Glan-Thompson-Polarisator in den Strahlengang gebracht (vgl. Abb. 4.1). Probe und Polarisator wurden entsprechend zueinander ausgerichtet.

4.3.2 Verschiebung der Resonanzen

Abb. 4.5 zeigt die gemessenen Spektren der Proben mit unpolarisiertem Licht und Abb. 4.6 mit polarisiertem Licht. Die Resonanzen verschieben sich mit wachsendem Rotationswinkel zu größeren Wellenlängen. Unterschiede in den Amplituden von Probe zu Probe wurden nicht untersucht, da die Anzahl der Nanosicheln von Substrat zu Substrat schwankt.

Bei 2700 nm ist das Rauschen der Messung stark ausgeprägt. Grund ist eine Absorptionsbande bzw. Ober- und Kombinationsschwingungen von Wasser [Hesse, 1995]. Feuchtigkeit und dünne Wasserfilme auf den Optiken bedingen eine schlechtere Transparenz im Bereich von Absorptionsbanden des Wassers.

Das Spektrum der Probe mit einem Rotationswinkel von $\varphi = 140^\circ$ folgt nicht dem Trend der Messungen von 0° bis 120° (Abb. 4.6a). Die beiden Resonanzen im nahen Infrarot sind schwächer ausgeprägt und in die andere Richtung verschoben, als der Trend bei kleineren Winkeln vorgibt. Beim s-polarisierten Spektrum ist dies jedoch nicht der Fall (Abb. 4.6b). Eine Erklärung ist, dass die Nanosicheln bei einem Rotationswinkel φ von 140° nahezu geschlossen sind. Entweder treten spezielle Moden durch die sich nahezu berührenden Spitzen auf oder einige Nanosicheln sind geschlossen und andere nicht, so dass sich zwei Spektren überlagern.

Für die weitere Analyse ist es sinnvoll, die Position der Resonanz durch Anpassen von Kurven exakt zu ermitteln. Ziel ist es, durch dieses Verfahren nicht nur qualitativ die Verschiebungen der Resonanzen aufzuzeichnen, sondern auch tiefere Einblicke und ein Ver-

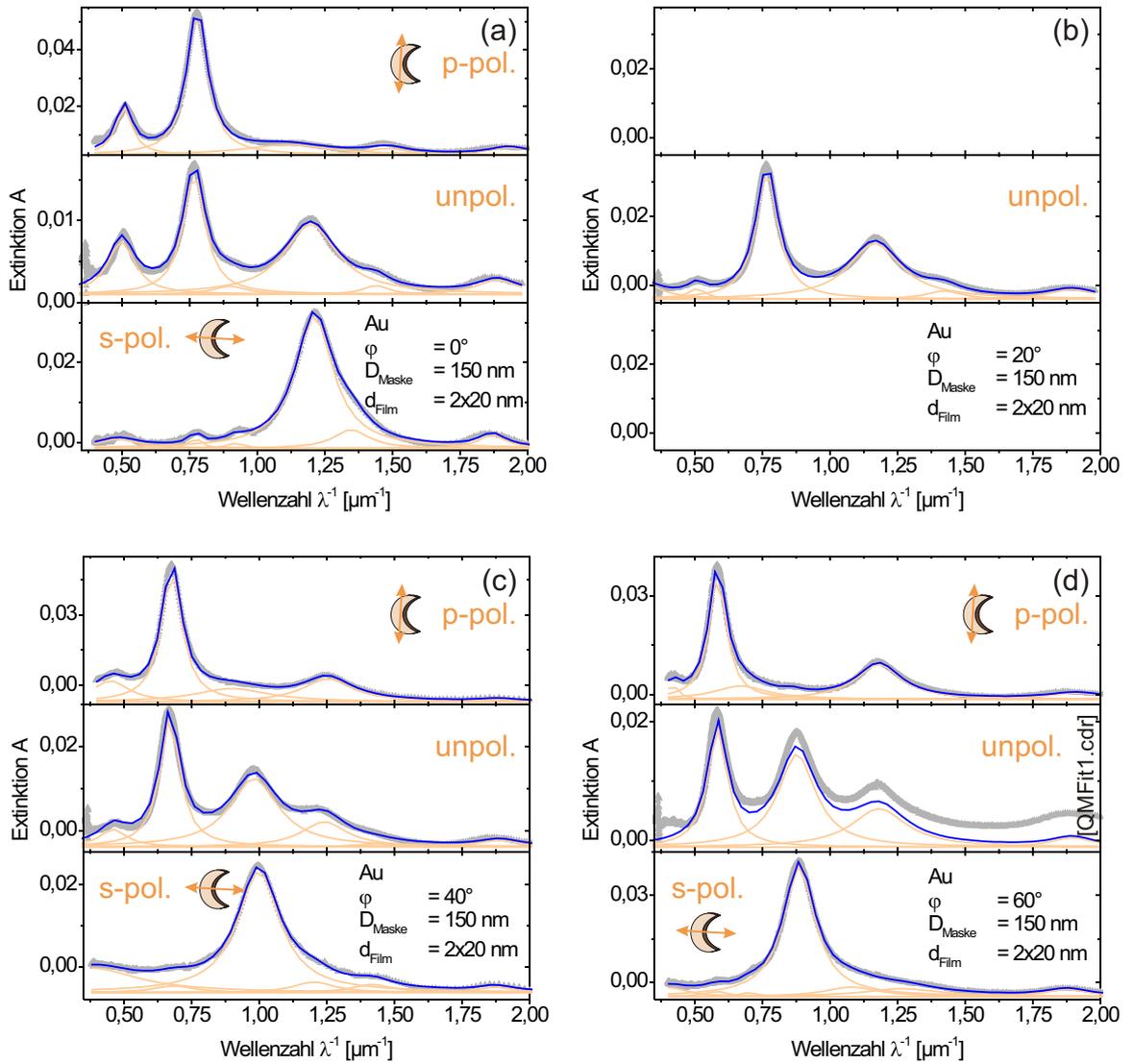


Abbildung 4.7: Fit von Nanosicheln unterschiedlicher Öffnungswinkel (von 0° bis 60°). Die polarisierten und unpolarierten Extinktionspektren wurden zusammengestellt, um eine Zuordnung der Resonanztypen zu ermöglichen.

4.3 Rotationswinkel bei Gold-Nanosicheln

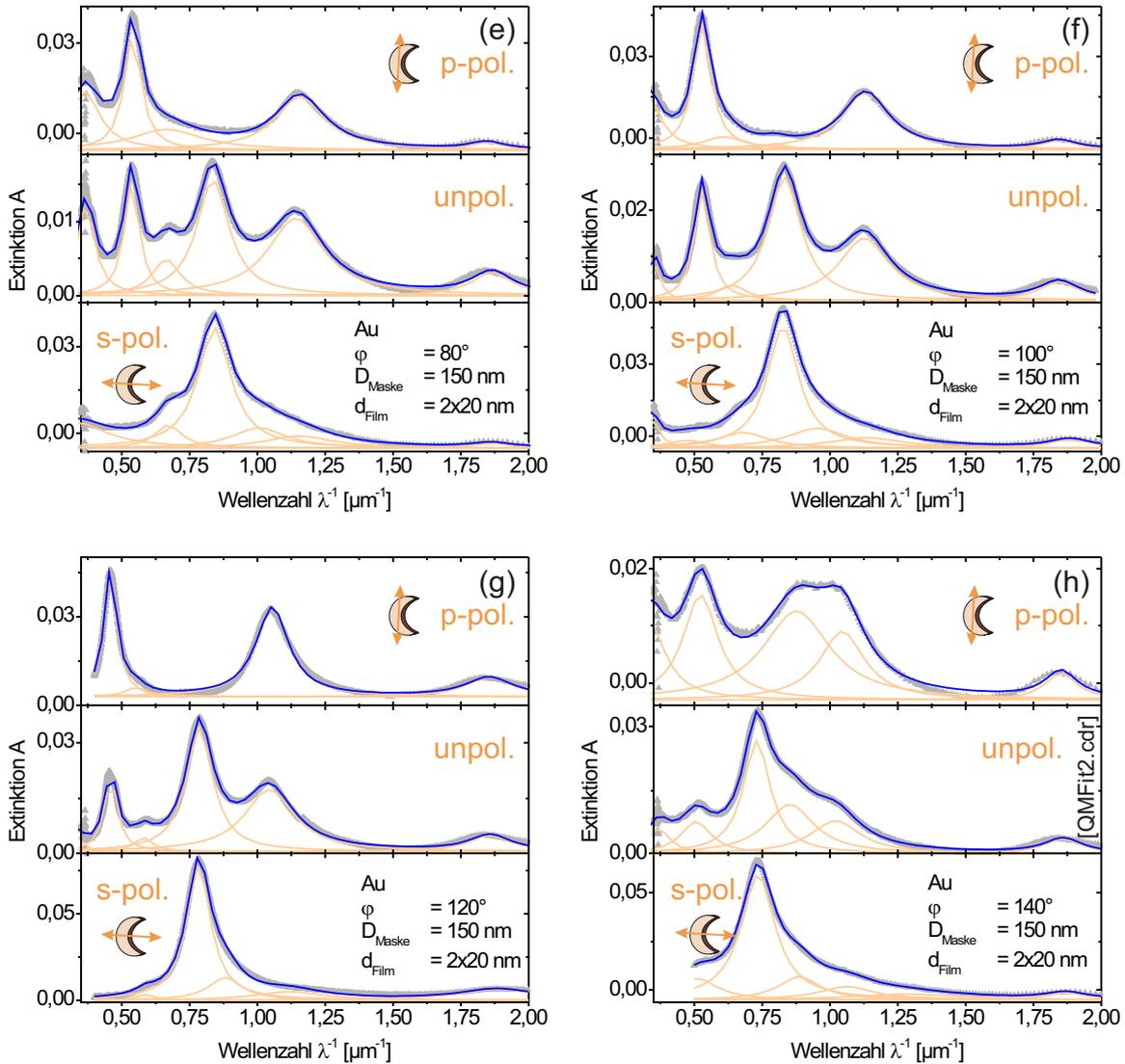


Abbildung 4.8: Fit von Nanosicheln unterschiedlicher Öffnungswinkel (von 80° bis 140°). Für die Nanosicheln mit großen Rotationswinkeln tritt eine schwache Resonanz auf (In (e) bei 0,65).

ständnis für das optische Verhalten zu entwickeln. Deswegen wurden an die Spektren Kurven angepasst, um gegebenenfalls sogar schwache Resonanzen zu lokalisieren.

In der klassischen Elektrodynamik zeigen Resonanzen makroskopischer Antennen bzw. elektrischer Schwingkreise ein Lorentzprofil im Spektrum [Tietze, 1989]. Bei atomaren und molekularen Oszillatoren werden (resonante) Übergänge ebenfalls durch Lorentzprofile im Energiespektrum beschrieben (Kap. 3.1 aus [Demtröder, 2003]). Inhomogenitäten der Strukturen auf der Probe könnten dann noch die Spektren gaussverbreitern. In Anh. D.1 werden Anpassungen von Gauss- und Lorentzkurven verglichen. Die Extinktionsspektren werden durch Lorentzkurven besser angepasst als Gausskurven, wie ein χ^2 -Test ergeben hat.

Eine Summe aus Lorentzkurven wurde an die Extinktionsspektren angepasst. Dazu ist es notwendig die Extinktion entweder gegen die Energie, Frequenz oder Wellenzahl aufzutragen. Die Extinktionsspektren $A(\lambda^{-1})$ wurden durch eine Summe von n Lorentzkurven

$$A(\lambda^{-1}) = A_0 + \sum_{i=1}^n \frac{2A_i}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_i}{4 \cdot (\lambda^{-1} - \lambda_i^{-1})^2 + \Gamma_i^2}. \quad (4.1)$$

angepasst. Dabei sind A_i die Amplituden, Γ_i die Halbwertbreiten und λ_i^{-1} die Wellenzahl. Die Spektren in Abb. 4.7 und Abb. 4.8 wurden gegen die Wellenzahl aufgetragen. Anhand der Spektren mit polarisiertem und unpolarisiertem Licht können die Verschiebungen der Resonanzen verfolgt werden.

Die Lage der Resonanzen wird mit einer Genauigkeit von $\Delta\lambda_i^{-1}/\lambda_i^{-1} = \pm 2 \cdot 10^{-3}$ ermittelt. Die Präparationsgenauigkeit des Rotationswinkels von $\Delta\varphi = \pm 3^\circ$ bestimmt maßgeblich den Fehler in dieser Abbildung.

In Abb. 4.9 sind von allen Proben die Wellenlänge und Photonenergie der Resonanzmaxima gegen den Rotationwinkel φ aufgetragen. Anhand der Polarisationsmessungen lassen sich drei Resonanzen eindeutig als p-Resonanz klassifizieren und eine als s-Resonanz. Neben den ausgeprägten Resonanzen kann eine Resonanz bei etwa 1700 nm und 100° lokalisiert werden, die mit steigendem Rotationswinkel stärker wird. Diese Resonanz unterscheidet sich von den übrigen dadurch, dass sie keine eindeutige Polarisationsabhängigkeit zeigt. In den Polarisationsmessungen ist die Resonanz in beiden Spektren zu erkennen. Außerdem ist die Resonanz schwach ausgeprägt und unterscheidet sich daher von den übrigen fundamentalen Resonanzen.

Die Maxima in Abb. 4.9a orientieren sich näherungsweise entlang von Geraden. Empirisch lässt sich ein Schnittpunkt der Geraden bei 550 nm und -180° erkennen. In der Energiedarstellung (Abb. 4.9b) wird eine andere Systematik nahegelegt. Die Linien stellen Parallelen dar mit einer Steigung von $dE/d\varphi = -(0,202 \pm 0,039) \text{ eV/rad}$. Ausnahme ist

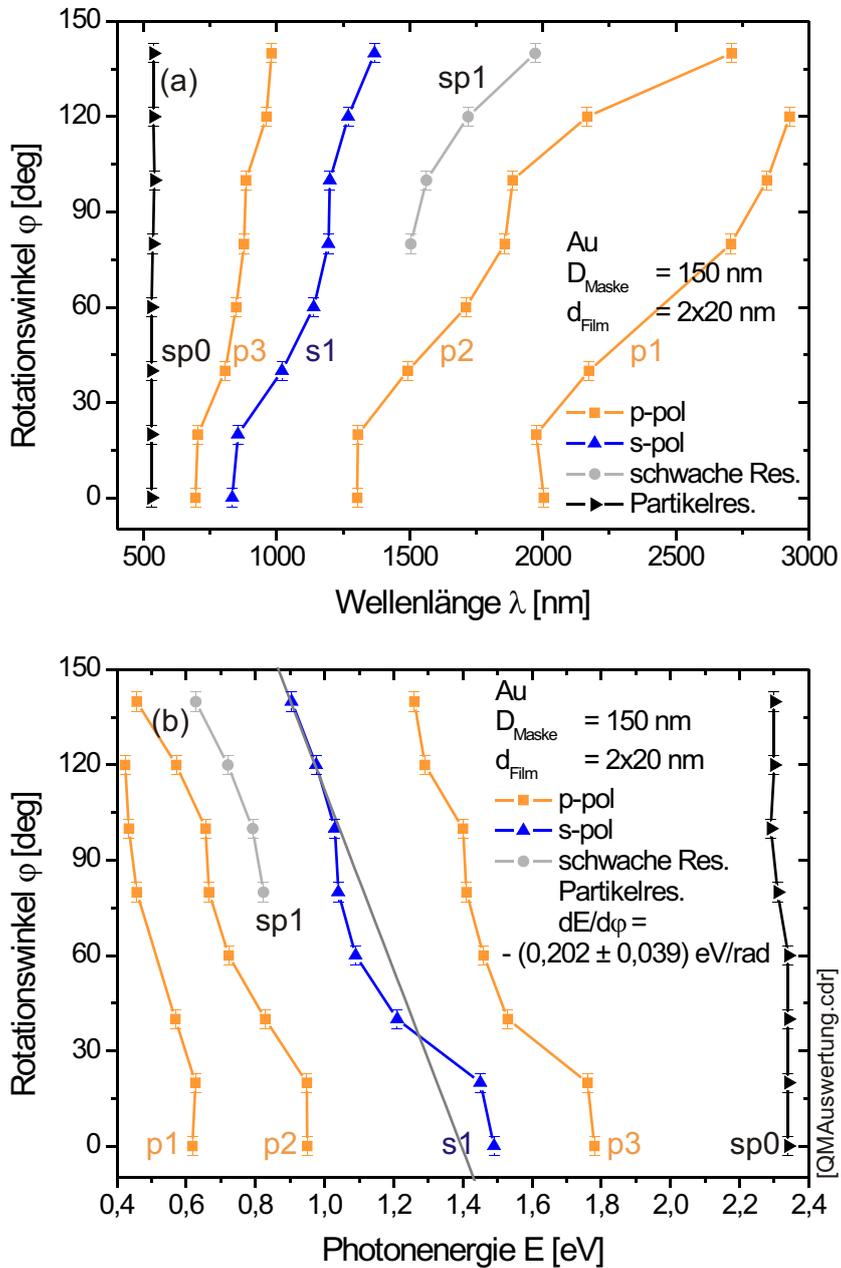


Abbildung 4.9: Auswertung von Nanosicheln unterschiedlicher Öffnungswinkel. Aufgetragen sind die aus den Lorentzfits bestimmten Positionen der Resonanzmaxima. (a) Rotationswinkel gegen Wellenlängen. (b) Rotationswinkel gegen Photonenergie. Unterdrückte Resonanzen sind Resonanzen geringer Amplitude und zeigen keine eindeutige Polarisationsabhängigkeit.

die Resonanz bei 550 nm. Diese kann als Partikelresonanz identifiziert werden (vgl. Abschnitt 3.5).

Die Rechnungen in Kap. 3 haben gezeigt, dass s- und p-Resonanzen dicht beieinander liegen bzw. sich sogar überlagern. Dies konnte im Experiment nicht bestätigt werden.

4.3.3 Vergleich mit berechneten Strukturen

In Abschnitt 3.9 wurden Absorptionsspektren der Nanosicheln berechnet, wobei der Rotationswinkel variiert wurde.

Über den Rotationswinkel φ werden in der Rechnung die Resonanzen verschoben. Größere Rotationswinkel bauen längere Strukturen auf, so dass sich Resonanzen mit größerer Wellenlänge anregen lassen. Die Rechnung lieferte in erster Näherung einen linearen Zusammenhang zwischen der Photonenergie und dem Rotationswinkel mit einer Steigung $dE/d\varphi = -(0,202 \pm 0,039) \text{ eV/rad}$. Im Experiment (Abb. 3.11c) wird die Resonanz von 1012 nm nach 1672 nm bei einer Änderung des Rotationswinkels um $\Delta\varphi = 90^\circ$ gemessen. Daraus ergibt sich eine Steigung von $dE/d\varphi = -0,307 \text{ eV/rad}$. Beide Werte liegen in der gleichen Größenordnung. Das zwei-dimensionale Modell mit finiten Elementen beschreibt eine beobachtete Verschiebung in derselben Größenordnung.

Ein wesentlicher Unterschied ist, dass in der Rechnung die Resonanzen der Polarisationen nicht klar voneinander getrennt sind (vgl. Abb. 3.11). Die Differenz der Wellenlänge der Maxima ist kleiner als die Halbwertsbreite der Resonanzen. Eine Erklärung sind Retardierungseffekte in der Rechnung. Angenommen, es existiert beispielsweise eine p-Resonanz, die bevorzugt durch p-polarisiertes Licht angeregt wird. Bei p-polarisiertem Licht schwingt das Elektronengas transversal zur Ausbreitungsrichtung. Die Nanosicheln wurden im Modell seitlich beleuchtet. S-Polarisiertes Licht kann durch Retardierungseffekte die Nanosichel zu longitudinalen Schwingungen (in Bezug auf die Beleuchtungsrichtung) anregen. Die Schwingung wäre dann im Wesentlichen identisch zur zuvor beschriebenen Resonanz, so dass eine klare Trennung der s- und p-Resonanzen in der Rechnung nicht möglich ist. Dementsprechend zeigt die Rechnung die gleiche Resonanz, die von beiden Polarisierungen angeregt wird. Der Retardierungseffekt bewirkt dann möglicherweise eine geringfügige Verschiebung im optischen Spektrum.

Ein weiterer Unterschied ist die Anzahl der auftretenden Resonanzen. Die Messung zeigt vier stark ausgeprägte Resonanzen und die Partikelresonanz, während die Rechnung nur zwei Resonanzen neben der Partikelresonanz liefert.

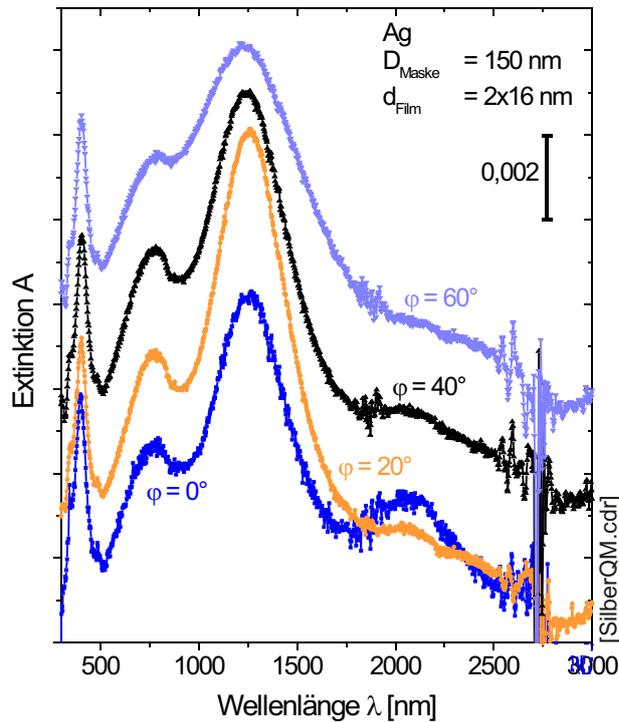


Abbildung 4.10: Silber-Nanosicheln verschiedener Öffnungswinkel. Nanosicheln aus Silber mit verschiedenen Öffnungswinkeln zeigen nahezu identische Extinktionsspektren

4.4 Rotationswinkel bei Silber-Nanosicheln

Analog zum Experiment aus Abschnitt 4.3 wurden auch Silber-Nanosicheln mit verschiedenen Öffnungswinkeln hergestellt und die Unterschiede im Extinktionsspektrum untersucht.

Es wurden Nanosicheln mit ($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 0^\circ \dots 60^\circ$, Ag, $d_{\text{Film}} = 2 \times 16 \text{ nm}$) auf Glassubstraten hergestellt (*Objekträger: Reinweißes Glas, Menzel, Braunschweig D*). Abb. 4.10 zeigt die Extinktion. Im Vergleich zu Gold konnte keine Winkelabhängigkeit beobachtet werden.

Grund ist vermutlich die Oxidation während der Herstellung. Bei der Herstellung von Nanosicheln mit kleinen Öffnungswinkeln werden zwei dünne Silberfilme nacheinander aufgedampft. Jeder Bedampfungsschritt entspricht dem Hinzufügen einer halbmondförmigen Nanosichel, die überlappend eine Nanosichel mit kleinerer Öffnung ergeben (vgl. Abschnitt 2.1). Silber-Nanosicheln mit verschiedenen Öffnungswinkeln verhalten sich optisch identisch. Ursache ist möglicherweise eine Oxidschicht, die die beiden halbmondförmigen Nanosicheln entkoppelt. Nach dem ersten Bedampfungsschritt wird die Aufdampfanlage

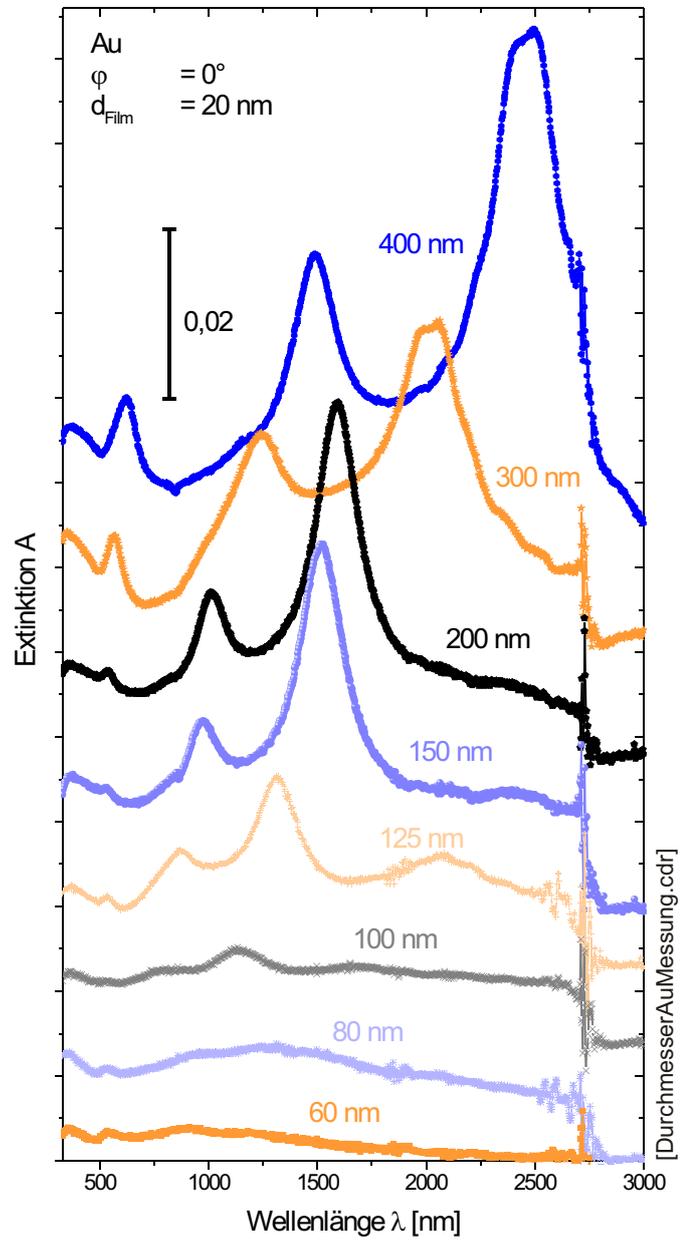


Abbildung 4.11: Messung von Nanosicheln unterschiedlicher Durchmesser (Au). Die Spektren sind zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben.

belüftet, die Probe manuell gedreht und erneut bedampft. Im Zeitraum zwischen den beiden Bedampfungen oxidiert möglicherweise die Oberfläche, so dass kein zusammenhängender Silberfilm und damit keine zusammenhängende Nanosichel mit verkleinertem Öffnungswinkel entsteht.

Das Problem kann mit einem verbesserten Halter gelöst werden. Die Probe könnten dann zwischen den beiden Bedampfungen durch einen Motorantrieb unter Vakuum gedreht werden. Da für die übrigen Experimente Gold vorgezogen wurde, war diese Erweiterung in dieser Arbeit nicht notwendig.

4.5 Durchmesser

Als weiterer Parameter wird der Einfluss des Durchmessers untersucht. Es wurden Nanosicheln mit unterschiedlichen Durchmessern hergestellt und die Verschiebungen in den Extinktionsspektren untersucht.

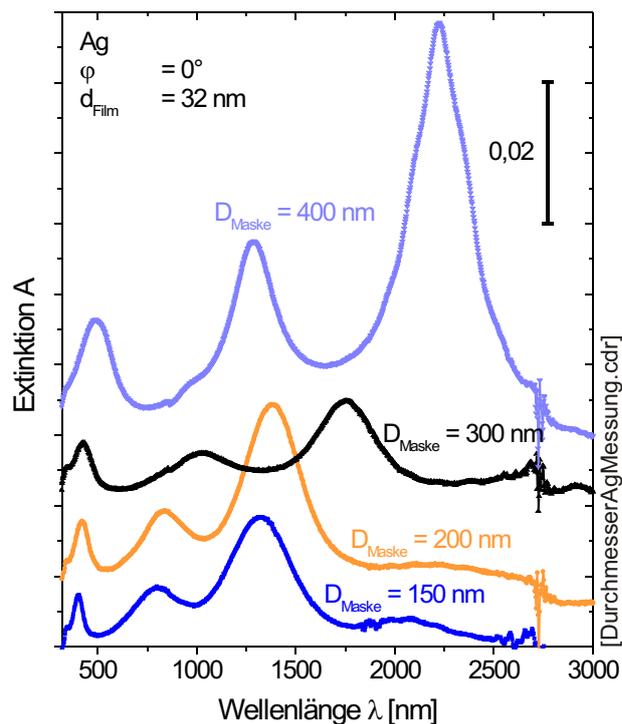


Abbildung 4.12: Messung von Nanosicheln unterschiedlicher Durchmesser (Ag). Die Spektren sind zur besseren Übersicht vertikal zueinander verschoben.

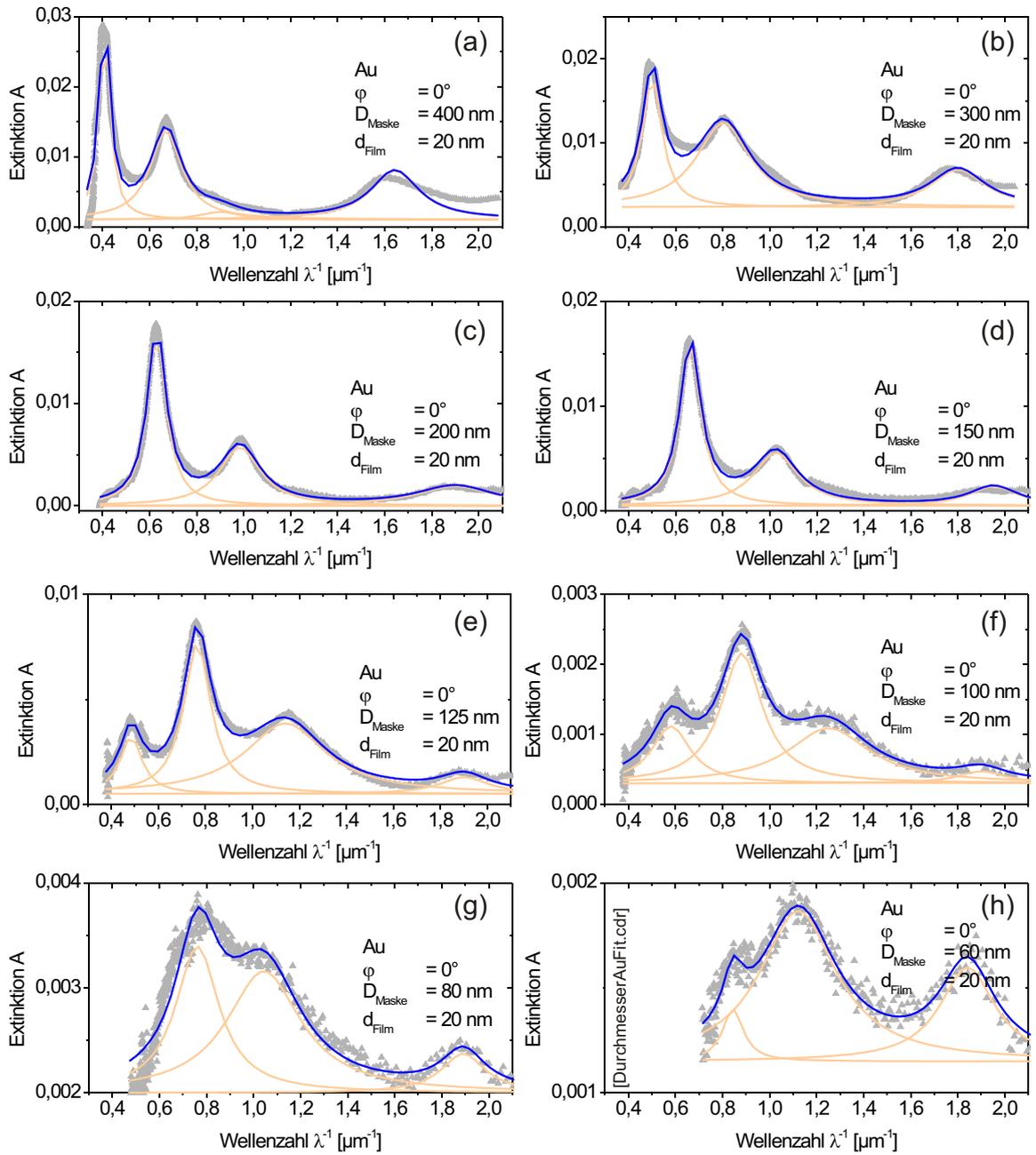


Abbildung 4.13: Fit von Nanosicheln unterschiedlicher Durchmesser (Au). Die Extinktionsspektren wurden mit unpolarisiertem Licht gemessen. An die Spektren wurde eine Linearkombination aus Lorentzkurven angepasst.

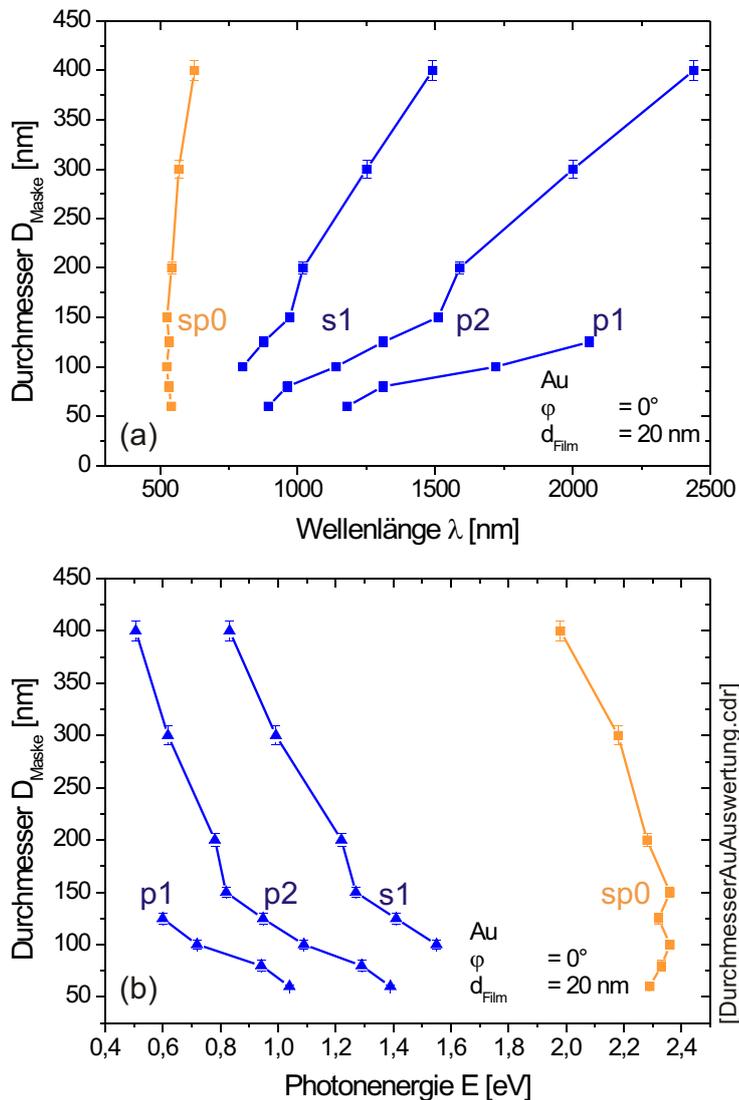


Abbildung 4.14: Auswertung von Nanosicheln unterschiedlicher Durchmesser (Au). Aufgetragen sind die aus den Lorentzfits bestimmten Positionen der Resonanzmaxima. (a) Durchmesser gegen Wellenlänge. (b) Durchmesser gegen Photonenergie.

4.5.1 Durchführung der Messung

Für das Experiment wurden Glassubstrate (*Objektträger: Reinweißes Glas, Menzel, Braunschweig D*) mit Nanosicheln aus Gold ($D_{\text{Maske}} = (80 \dots 400) \text{ nm}$, $\varphi = 0^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 20 \text{ nm}$) bzw. Nanosicheln aus Silber vorbereitet ($D_{\text{Maske}} = (150 \dots 400) \text{ nm}$, $\varphi = 0^\circ$, Ag, $d_{\text{Film}} = 32 \text{ nm}$).

Die Messung wurde analog zu Abschnitt 4.3.1 durchgeführt. Die Proben wurden nacheinander im UV/Vis/NIR-Spektrometer mit unpolarisiertem Licht gemessen.

4.5.2 Verschiebung der Resonanzen

Abb. 4.11 zeigt die gemessenen Extinktionsspektren für Gold und Abb. 4.12 die Spektren für Silber.

Die Spektren der Nanosicheln mit $D_{\text{Maske}} \leq 100$ nm sind nur noch schwach ausgeprägt. Dies liegt daran, dass die aufgedampfte Filmschicht bereits in der Größenordnung des Radius der Polystyrolkolloide liegt. Dadurch berührt der Metallfilm teilweise die Unterseite der Kolloide. Einige Nanosicheln werden dadurch beim Herunternehmen der Kolloide entfernt. Die Anzahl der hergestellten Strukturen auf einem Substrat nimmt damit für $D_{\text{Maske}} \leq 100$ nm ab, so dass dementsprechend das Signal geringer wird.

Die Resonanzen verschieben sich mit zunehmendem Durchmesser zu größeren Wellenlängen. Analog zur Beobachtung bei Vergrößerung des Rotationswinkels ermöglichen größere bzw. ausgedehntere Objekte Resonanzen mit größerer Wellenlänge.

Zur Bestimmung der Veränderungen im Spektrum wird wieder analog zu Abschnitt 4.3.2 eine Linearkombination aus Lorentzkurven (Gl. 4.1) an die Daten angepasst. Die Extinktion wurde dazu gegen die Wellenzahl aufgetragen und die Kurven angepasst. Abb. 4.13 zeigt die angepassten Kurven für Gold und Abb. 4.15 für Silber.

Die Positionen der Resonanzen wurden durch die Anpassungen der Kurven ermittelt. In Abb. 4.14 ist der Durchmesser der Kolloide D_{Maske} gegen die Photonenergie bzw. Wellenlänge der Resonanzen für Gold aufgetragen. Die vergleichbare Darstellung für Silber zeigt Abb. 4.16.

In der Energiedarstellung für Gold lässt sich empirisch ein Trend erkennen. Alle *Geraden* treffen sich etwa bei $\lambda = 550$ nm und $D_{\text{Maske}} = 0$ nm. Bei Silber lässt sich ein Schnittpunkt näherungsweise bei $\lambda = 400$ nm und $D_{\text{Maske}} = 0$ nm feststellen. Im Unterschied zu den Messungen mit verschiedenen Rotationswinkeln verschiebt sich die Partikelresonanz.

4.5.3 Vergleich mit berechneten Strukturen

In Abschnitt 3.10 wurden Absorptionsspektren von Nanosicheln mit unterschiedlichen Durchmessern berechnet.

Beide Herangehensweisen, d. h. Messung und Rechnung, zeigten, dass größere Durchmesser zu Resonanzen mit größerer Wellenlänge führen. Die Wellenlänge der Resonanzen skaliert etwa mit dem Durchmesser der Nanosicheln. In beiden Untersuchungen lässt sich folgender Zusammenhang erkennen: In einer Auftragung der Resonanzmaxima gegen die

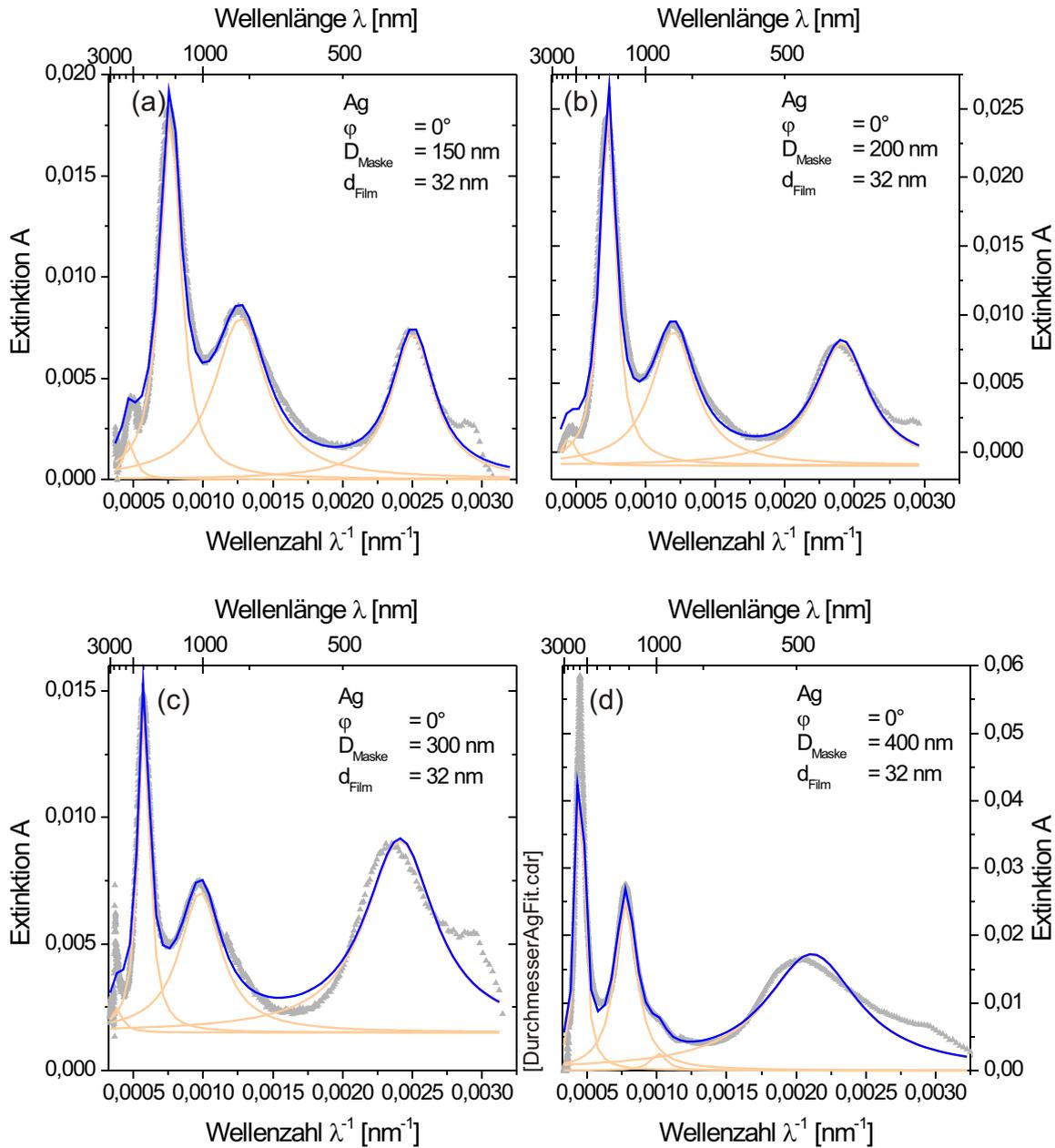


Abbildung 4.15: Fit von Nanosicheln unterschiedlicher Durchmesser (Ag). Die Extinktion wurde mit unpolarisiertem Licht gemessen. An die gemessenen Extinktionsspektren wurde eine Linearkombination aus Lorentzkurven angepasst.

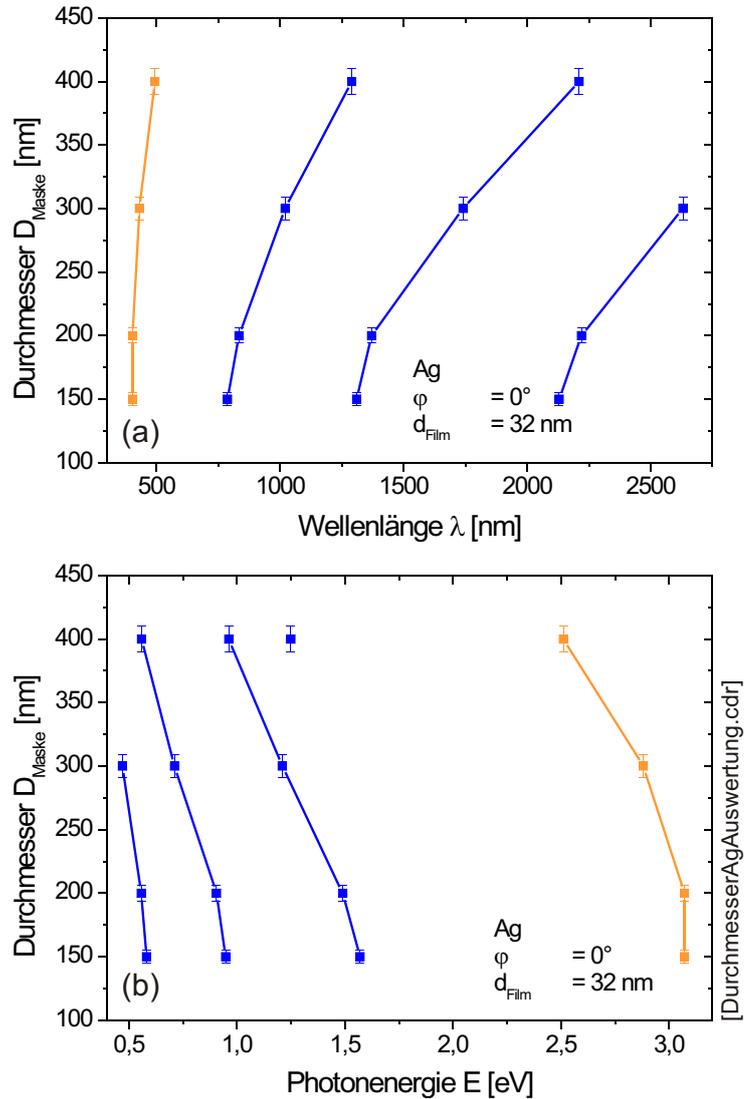


Abbildung 4.16: Auswertung von Nanosicheln unterschiedlicher Durchmesser (Ag). Mit Lorentz-kurven wurde die Position der Maxima im Extinktionsspektrum für Nanosicheln verschiedener Durchmesser bestimmt. Die Positionen der Resonanzmaxima wurden in einem Diagramm Durchmesser gegen Wellenlänge eingetragen (a) und in ein Diagramm Durchmesser gegen Photonenergie (b).

Wellenlänge ergibt sich ein linearer Zusammenhang (vgl. Abb. 3.13 mit Abb. 4.14a). Die Geraden der verschiedenen Resonanzen laufen nahezu in einem Schnittpunkt zusammen, bei einer Wellenlänge von 500 nm und einem Durchmesser von 150 nm.

In der Messung werden zwei aufeinander folgende p-Resonanzen beobachtet ($p1$ und

p_2). Dieses Verhalten lässt sich in den Rechnungen nicht zeigen. Prinzipiell gibt es zwei mögliche Erklärungen. Erstens, eine s -Resonanz zwischen p_1 und p_2 ist im Experiment nur schwach, und daher kaum erkennbar, ausgeprägt. Zweitens ist der Unterschied auf die unterschiedlichen Systeme zurückzuführen: reale Nanosicheln auf einem Substrat bei senkrechter Beleuchtung und das zwei-dimensional idealisierte Modell mit seitlicher Beleuchtung.

4.6 Dicke

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Extinktionsspektren von der Schichtdicke d_{Film} des aufgedampften Metalls untersucht.

4.6.1 Durchführung der Messung

Zur Durchführung des Experiments wurden Gold-Nanosicheln mit verschiedenen Dicken d_{Film} hergestellt. Dabei wurden zwei Grenzen beachtet. Die Schichtdicke muss hinreichend dick sein, um einen kontinuierlichen Goldfilm bei der Herstellung zu gewährleisten ($d_{Film} \geq 20$ nm). Außerdem muss die Filmstärke kleiner sein als der Radius der Kolloide. Bei Schichtdicken mit $d_{Film} \geq 50$ nm sind die Nanosicheln nicht mehr reproduzierbar herstellbar.

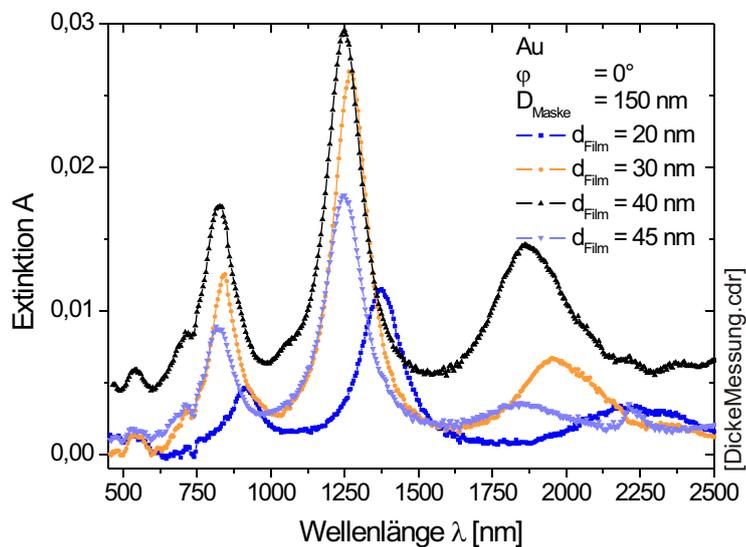


Abbildung 4.17: Messung von Nanosicheln unterschiedlicher Filmstärke. Die Extinktionsspektren wurden mit unpolarisiertem Licht gemessen.

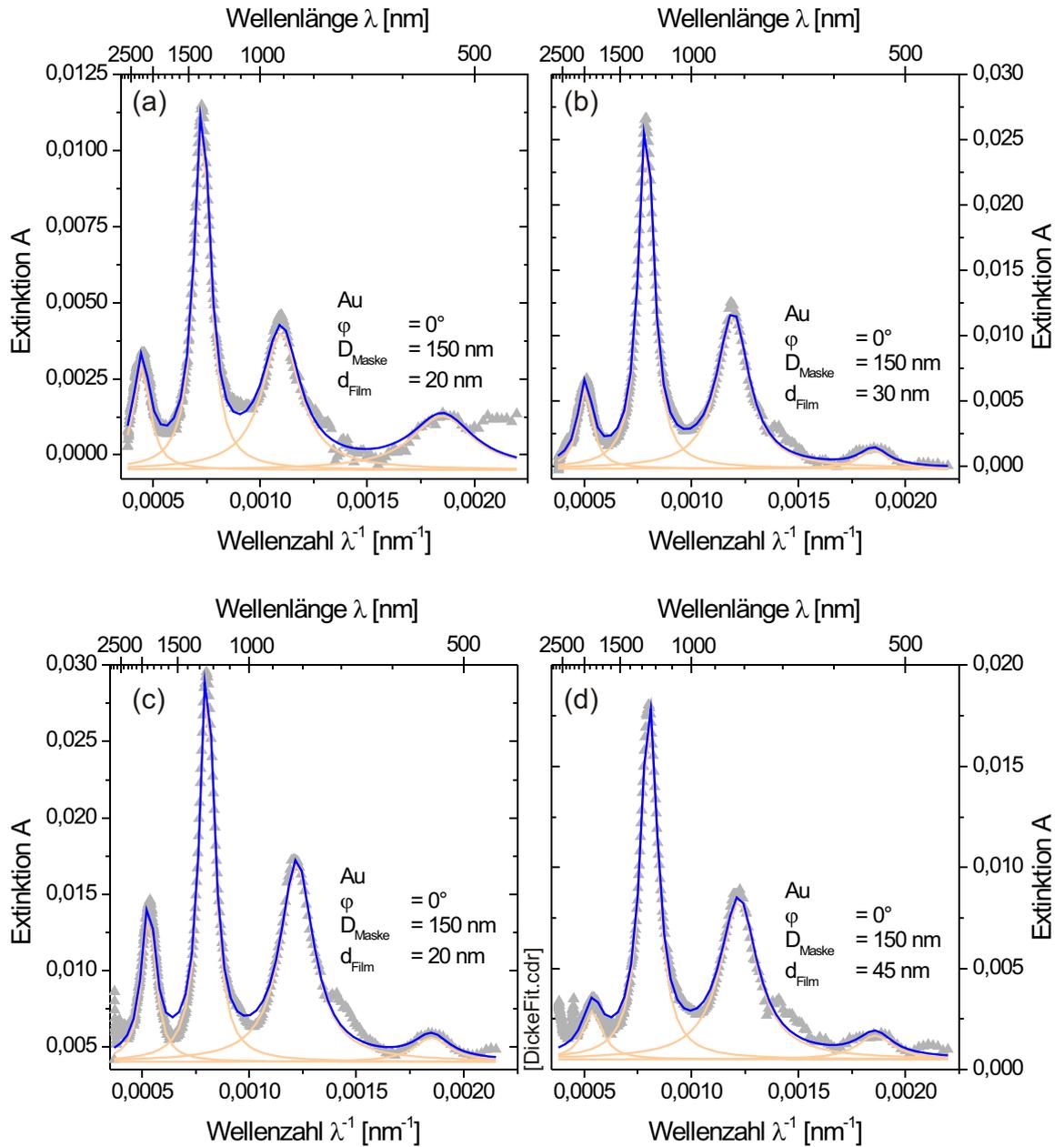


Abbildung 4.18: Auswertung Filmdicke. An die gemessenen Extinktionsspektren wurde eine Summe von Lorentzkurven angepasst.

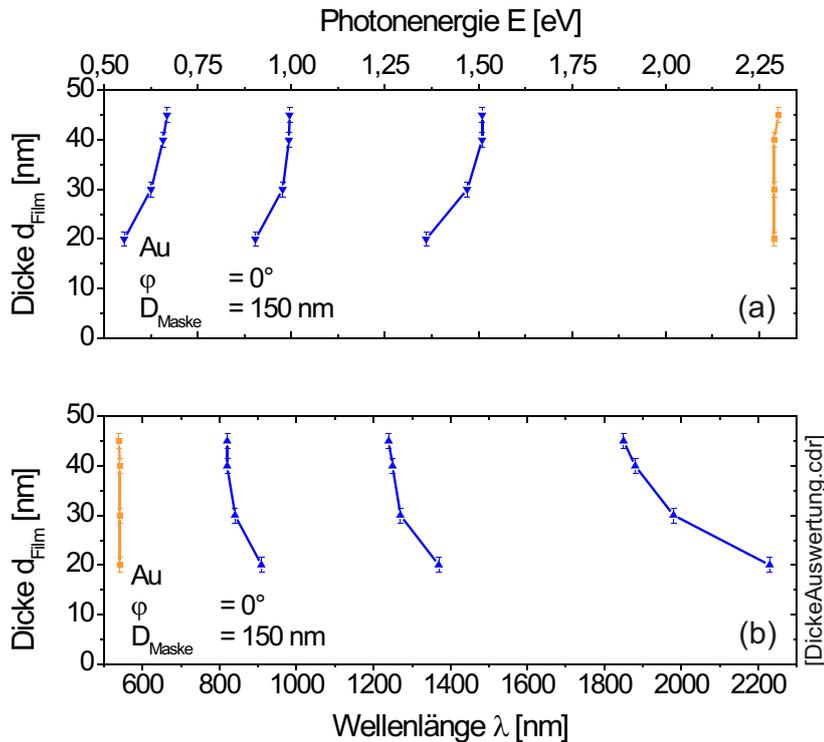


Abbildung 4.19: Auswertung Filmdicke. Die Maxima der Extinktionsspektren streben mit steigender Filmdicke d_{Film} gegen eine feste Wellenlänge. (a) zeigt nahezu parallel verschobene Kurven, mit Ausnahme der Partikelresonanz bei 550 nm.

Es wurden Proben mit Nanosicheln ($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 0^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 20 \dots 45 \text{ nm}$) hergestellt. Die Extinktion wird mit unpolarisiertem Licht analog zu Abschnitt 4.3.1 im UV/Vis/NIR-Spektrometer gemessen.

4.6.2 Ergebnisse

Abb. 4.17 zeigt die Messwerte. Analog zu den vorangegangenen Abschnitten wurden Lorentzkurven an die Messungen angepasst. Dazu wurde die Extinktion gegen die Wellenzahl aufgetragen. Abb. 4.18 zeigt die Spektren. In Abb. 4.19 sind die Photonenergie bzw. Wellenlänge der Resonanzen gegen die Dicke d_{Film} aufgetragen. Der Fehler resultiert aus der Reproduzierbarkeit der Schichtdicke.

Entgegen einer einfachen Annahme werden Verschiebungen der Resonanzen beobachtet. Die Verschiebung ist umso größer, je größer die Wellenlänge ist. Ausnahme ist die Resonanz bei 550 nm, die innerhalb der Messgenauigkeit kaum eine Veränderung zeigt.

Der Verlauf sowohl in der Wellenlängen- also auch in der Energiedarstellung ist durch

ein Sättigungsverhalten charakterisiert. Die Resonanzen streben bei zunehmender Dicke eine konstante Resonanzwellenlänge an, die ab einer Dicke von etwa 40 nm stagniert. Keinen Einfluss hat die Filmdicke auf die Partikelresonanz bei 550 nm. In der Darstellung der Photonenergie sind die übrigen Kurven näherungsweise parallel zueinander (Abb. 4.19a).

4.7 Dispersionsrelation

Die vorangegangenen Auswertungen haben die Verschiebungen der Resonanzen durch Veränderungen einzelner Parameter beschrieben. In diesem Abschnitt werden die plasmonischen Anregungen der Nanosicheln durch eine einheitliche Dispersionsrelation beschrieben.

Bei den metallischen Nanoobjekten, wie Nanoringen [Aizpurua, 2003] und Kolloiden (Kap. 3.5), wurde eine Resonanz gemessen. Erst sehr asymmetrische Objekte, wie Nanostäbe [Schider, 2003], zeigen ebenfalls ein kompliziertes Spektrum mit mehreren Resonanzen.

Plasmonen von Nanostrukturen sind durch ihre Dispersionsrelation gekennzeichnet. Die Dispersionsrelation stellt einen Zusammenhang zwischen der anregenden Energie und dem Wellenvektor her. Bei Oberflächenplasmonen in der Ebene verläuft die Dispersionsrelation für niedrige Energien entlang der Lichtlinie. Der Wellenvektor k_{SP} entfernt sich mit steigender Energie von der Lichtlinie und nähert sich asymptotisch einer Grenzenergie [Raether, 1988]. Für eindimensionale Strukturen, wie Nanostäbe, gelingt es ebenfalls, einen Wellenvektor zu definieren [Schider, 2003]. In Abschnitt 3.11 wurde ein einfaches Modell der Nanosicheln vorgestellt, dass die Nanosicheln im Wesentlichen als gekrümmte Nanostäbe beschreibt. Daher liegt es nahe, die Vorgehensweise zur Beschreibung einer Dispersionsrelation zu adaptieren. Die Nanodrähte werden als eindimensionale Resonatoren mit einem Kastenpotential betrachtet. Aus diesem könnten bei senkrechtem Beleuchten nur Resonanzen beobachtet werden, wenn der elektrische Feldvektor parallel zur langen Achse der Struktur liegt. In Resonanz bilden sich stehende Wellen des Elektronengases aus. Aus Symmetriegründen können in senkrechter Beleuchtung nur geradzahlige Anzahlen von Halbwellen angeregt werden. Die Anzahl der Halbwellen wird im folgenden als Multipolordnung j bezeichnet. Durch eine Symmetriebrechung gelingt auch das Anregen ungeradzahligter Multipolordnungen. Dieses Verhalten zeigt eine Ähnlichkeit zu den Nanosicheln. In p-Polarisation zeigen sich eine Anzahl von Resonanzen. Durch die Messung in s-Polarisation ergeben sich weitere Resonanzen. Wie die Rechnungen bereits gezeigt haben, ist das Modell der gekrümmten Nanostäbe für niedrige Multipolordnungen geeignet. Für Multipolordnungen $j > 4$ werden die Wellenfunktionen komplizierter, so dass die Vorstellung eines linearen Resonators kaum noch zutrifft. Dennoch liefert dieses Vorgehen eine Möglichkeit, dieses Modell zu testen, um eine einheitliche Beschreibung der Resonanzen

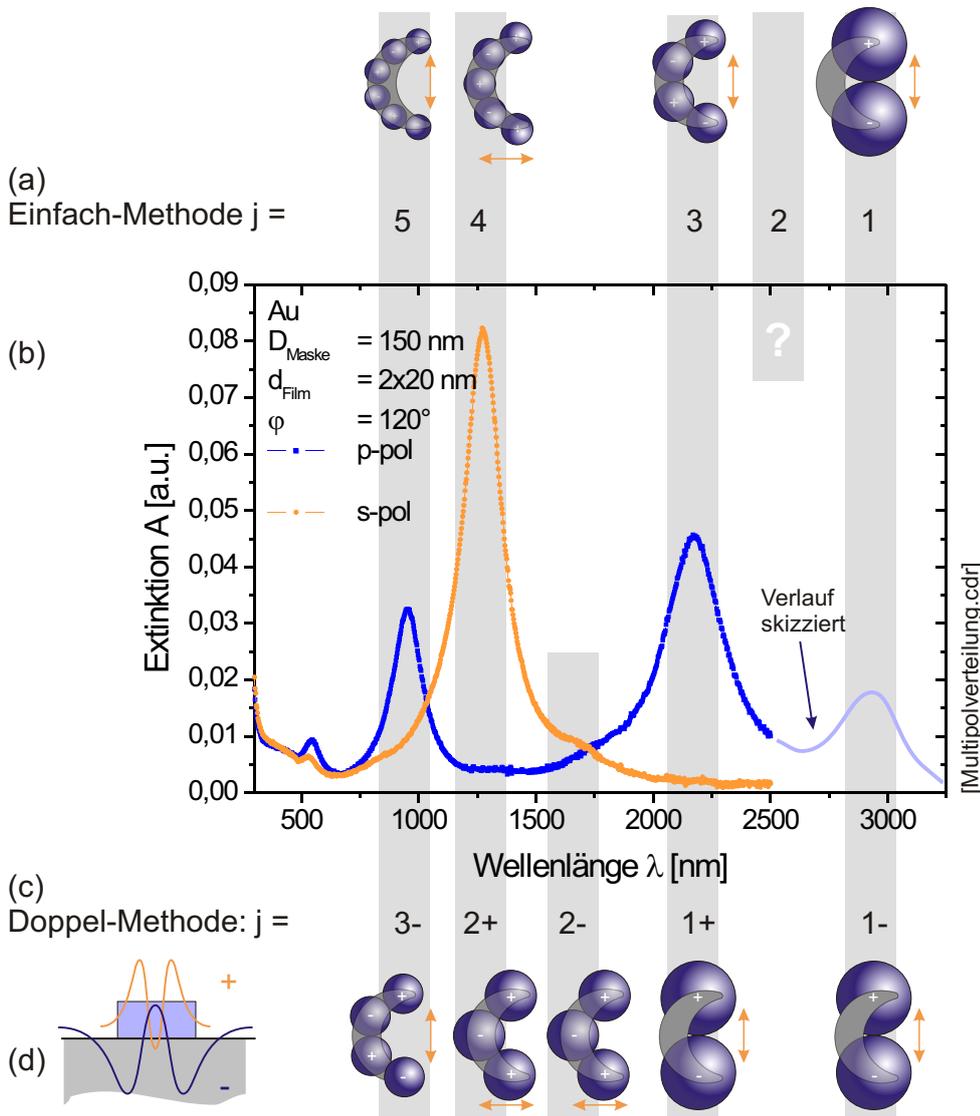


Abbildung 4.20: Zuordnung der Multipole. (a) Zuordnung der Multipolordnung j mit der Einfach-Methode. Die Skizze der Nanosicheln zeigt die zugehörigen Ladungsverteilungen mit ihrer Reichweite des Nahfeldes durch die Kugel. Der Pfeil zeigt die Anregungsrichtung des elektrischen Feldes. (b) Extinktionspektrum aus Abschnitt 4.5. (c) Zuordnung der Multipolordnung j und m mit der Doppel-Methode. (d) Querschnitt durch die Nanosichel und durch das Substrat. Symbolischer Verlauf der elektrischen Nahfelder für $m = +$ bzw. $m = -$ und $j = \text{konst}$

zu finden und die Art der Resonanzen zu beschreiben.

Ziel der Dispersionsrelation ist es, der anregenden Photonenergie einen Wellenvektor zu-

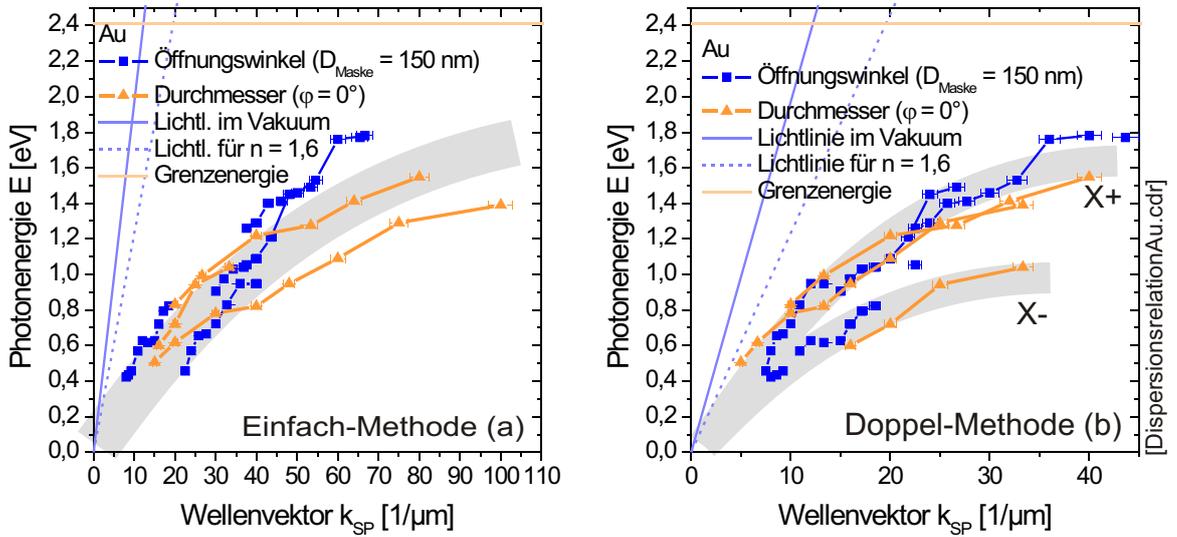


Abbildung 4.21: Dispersionsrelation (Gold). Die Wertepaare stammen aus zwei Messreihen: Abschnitt 4.3 und 4.5. (a) Einfach-Methode, (b) Doppelmethode.

zuordnen. Die Photonenergie ist durch eine Resonanzwellenlänge λ des anregenden Lichts bestimmt. In Resonanz werden stehende Wellen mit j Halbwellen entlang von Nanodrähten angeregt. Aus der Kenntnis der Drahtlänge s ergibt sich eine Wellenlänge von $\lambda_{SP} = 2w/j$ für das angeregte Plasmon. Diesem kann ein Wellenvektor von $k_{SP} = 2\pi/\lambda_{SP}$ zugeordnet werden. Diese Methode wurde nun auf die Nanosicheln angewendet.

Zur Erstellung der Dispersionsrelation wurde aus der anregenden Wellenlänge die Photonenergie E bestimmt mit

$$E = \frac{hc}{\lambda}. \quad (4.2)$$

Dabei ist h die Planck-Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Der zugehörige Wellenvektor k_{SP} wird durch die Gleichung

$$k_{SP} = \frac{2\pi}{\lambda_{SP}} \quad (4.3)$$

bestimmt. Dabei ist λ_{SP} die Wellenlänge der stehenden Welle in der Metallstruktur. Die Wellenlänge λ_{SP} ergibt sich aus der Anzahl der Wellenberge j im Resonator der Länge s

$$s = \frac{j}{2} \lambda_{SP}, \quad (4.4)$$

wobei j die Multipolordnung darstellt. Die typische Länge des Resonators wird durch den

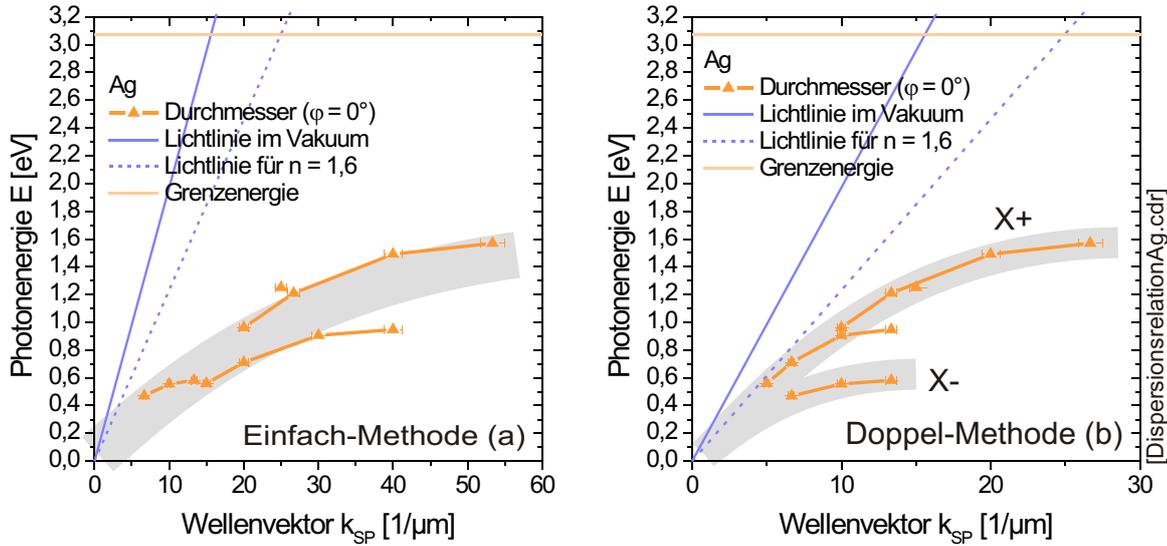


Abbildung 4.22: Dispersionsrelation (Silber). (a) Die Wertepaare stammen aus einer Messreihe: Abschnitt 4.5. (a) Einfach-Methode, (b) Doppelmethode.

Kreisbogen, der die Nanosicheln umrandet, abgeschätzt:

$$s = \pi D_{Maske} \left(\frac{\pi + \varphi}{2\pi} \right) \quad (4.5)$$

Der erste Term (πD_{Maske}) beschreibt den Kreisumfang eines Maskenkolloids und der zweite Term den Anteil der durch eine Nanosichel mit Rotationswinkel φ abgedeckt wird.

Daraus ergeben sich Wertepaare aus Resonanzenergie E und Multipolordnung j für Nanosicheln mit den Geometrieparametern D_{Maske} und φ . Mithilfe von Gl. 4.3, Gl. 4.4 und Gl. 4.5 ergibt sich ein Wellenvektor

$$k_{SP} = \frac{j}{D_{Maske} \left(\frac{\pi + \varphi}{2\pi} \right)} \quad (4.6)$$

mit zugehöriger Resonanzenergie E .

Zunächst wurde die Multipolordnung j der Resonanzen für Gold-Nanosicheln bestimmt. Für Nanosicheln mit einem Durchmesser von 60 nm tritt die Resonanz mit der größten Wellenlänge bei 1400 nm auf (Abb. 4.14). Weitere Resonanzen größerer Wellenlänge treten nicht auf. Dieser beobachteten Resonanz kann daher die Ordnung $j = 1$ zugewiesen werden. Diese Resonanz kann mit Abb. 4.14 verfolgt werden und im Spektrum der Nanosicheln mit einem Durchmesser von 150 nm identifiziert werden. Diese Resonanz kann weiter verfolgt werden in den Spektren verschiedener Öffnungswinkel. Abb. 4.20b zeigt

ein gemessenes Extinktionspektrum aus Abschnitt 4.5. Für den Rotationswinkel $\varphi = 120^\circ$ ist die Resonanz der Ordnung $j = 1$ nicht mehr gemessen worden. Daher wurde durch Extrapolation von Abb. 4.14 der Verlauf ab $\lambda = 2500$ nm skizziert. Bei der weiteren Zuordnung der Multipole wurden zwei Methoden ausgetestet:

Einfach-Methode: Dazu wurden die beobachteten Resonanzen fortlaufend nummeriert. Bei Nanostäben werden aufgrund der Symmetrie hauptsächlich ungerade Ordnungen angeregt. Dies entspricht bei der beobachteten Polarisationsabhängigkeit den p-Resonanzen. Diesen wurden demzufolge ungerade Multipolordnungen zugeordnet und den s-Resonanzen die geraden Multipolordnungen. Es fällt auf, dass $j = 2$ fehlt, denn zwischen den beiden langwelligen p-Resonanzen wird keine s-Resonanz beobachtet. Abb. 4.20a zeigt diese Zuordnung und die zugehörige Ladungsverteilung in Skizzen der Nanosicheln. Dabei kennzeichnen die Kugeln die Reichweite des Nahfeldes der Ladungen. Es wird angenommen, dass sich die Kugeln gerade berühren. So ergibt sich der Kugeldurchmesser als Abstand der Ladungen.

Doppel-Methode: Eine weitere Zuordnung der Multipole ist möglich. Die Reihenfolge für aufsteigende Multipolordnungen alterniert zwar zwischen p und s. Allerdings spaltet nun jeder Typ in zwei Zustände auf ($p+$ und $p-$). Die Multipolordnung j kennzeichnet, wie im oberen Beispiel, die p- und s-Resonanz. Eine zweite Ordnungszahl m beschreibt die Aufspaltung in zwei benachbarte Resonanzen der gleichen Polarisation, z. B. $2+$ für $j = 2$ und $m = +$. Dies würde auch die sehr schwachen Resonanzen in den Spektren erklären, die in Abb. 4.20b als Schulter bei 1700 nm zu erkennen ist. Es treten daher Partnerresonanzen zur gleichen Ordnung j mit entgegengesetztem m auf. Es werden deshalb paarweise auftretende p- bzw. s-Resonanzen erwartet, so dass es zu jeder Ordnung j prinzipiell zwei Resonanzen mit entgegengesetztem m gibt. In Abb. 4.20c ist die Zuordnung der Multipolordnungen dargestellt. Die Aufspaltung könnte durch die dreidimensionale Form entstehen. Dementsprechend konnte die Rechnung diese Aufspaltung nicht zeigen. Eine Möglichkeit ist die Grenzfläche zum Substrat, die eine Symmetriebrechung bewirkt. Bei der gleichen Multipolordnung kann ein Plasmon angeregt werden, das hauptsächlich im oberen Halbraum verläuft und dadurch höher energetisch ist (z. B. $2+$) oder bei einer niedrigeren Energie stärker im Substrat verläuft (z. B. $2-$). Abb. 4.20d veranschaulicht diese Möglichkeit.

Bei beiden Methoden wurde die Partikelresonanz nicht miteinbezogen, da das Modell für höhere Multipolordnungen ungeeignet ist und die Polarisation bei verschiedenen Extinktionsspektren nicht stark ausgeprägt ist. Den Resonanzen der Messungen aus Abschnitt 4.3 und 4.5 wurden die Multipolordnungen zugewiesen und die Wertepaare aus Photonenergie und Wellenvektor bestimmt.

Abb. 4.21a zeigt die Dispersionsrelation für Gold für Einfach-Methoden und Abb. 4.22a für Silber. Die berechneten Wellenvektoren einer Photonenergie sind größer als die Wellen-

vektoren der Lichtlinie. Das Streuen der Werte ist darauf zurückzuführen, dass Nanosicheln unterschiedlichen Durchmessers und Öffnungswinkels zur Erstellung der Grafik beitragen. Im Vergleich zu Nanodrähten und Oberflächenplasmonen ergeben sich Wellenvektoren, die etwa um den Faktor 2 bis 3 größer sind. Die Werte zeigen näherungsweise ein asymptotisches Verhalten, analog zu Oberflächenplasmonen. Das bedeutet, dass das Modell im Prinzip zutrifft. Die starke Streuung der Werte zeigt allerdings gleichzeitig die Grenzen des Modells. Eine einheitliche Beschreibung nach Abschnitt 3.12 mit der Dispersionsrelation stellt daher eine sehr starke Vereinfachung dar.

Abb. 4.21b und Abb. 4.22b zeigen die Dispersionsrelationen mit der Doppel-Methode. Es entstehen näherungsweise zwei Kurven, ein höher energetisches Plasmon- $X+$ und eines, das zu niedrigeren Energien verschoben ist $X-$.

Beiden Ansätzen ist gemeinsam, dass die Dispersionsrelationen größere Wellenvektoren besitzen als die Lichtlinie. Die Einfach-Methode liefert eine obere Abschätzung der Wellenvektoren, da durch Auslassen der Multipolordnung $j = 2$ evtl. die Ordnung überschätzt wurde. Dadurch werden mehrere Wellenberge der stehenden Welle einer Resonanz zugeordnet. Daraus resultieren kürzere Wellenlängen und größere Wellenvektoren. Die Doppel-Methode liefert dagegen eine untere Abschätzung des Wellenvektors, da durch die Aufspaltung einer Resonanz eine geringere Multipolordnung zugewiesen wird, so dass sich kürzere Wellenvektoren ergeben im Vergleich zur Einfach-Methode. Die Einfach-Methode verwendet Multipolordnungen, die direkt aus den Rechnungen hergeleitet wurden. Das Auftreten mehrerer Resonanzen rechtfertigt, dass das Einführen eines Parameters zum Kennzeichnen der Resonanzen sinnvoll ist. Für die Doppel-Methode musste das Modell durch eine weitere Ordnung m ergänzt werden, wobei dieser Parameter durchaus künstlich sein könnte. Die Stärke dieser Methode liegt darin, dass die Schulter im Spektrum der Abb. 4.20b bei 1700 nm erklärt werden kann. Diese Schulter ist identisch mit der schwachen Resonanz $sp1$ in Abb. 4.14. Außerdem lässt sich mit diesem Modell die Aufspaltung durch die Ordnung m durch eine Symmetriebrechung, wie beispielsweise ein Substrat motivieren (Abb. 4.20d). Beiden Modellen ist gemein, dass p-Resonanzen eine ungerade Multipolordnung und s-Resonanzen eine ungerade Multipolordnung besitzen.

Die Beschreibung der Dispersionsrelation zeigt, dass die Wellenlänge des Plasmons kleiner ist als die der anregenden stehenden Wellen, da die Wellenvektoren der Plasmonen größer sind als die Wellenvektoren des Lichts im Vakuum und im Medium. Das Modell der Nanosicheln als gekrümmte Nanodrähte (Abschnitt 3.12) konnte verwendet werden, zeigt allerdings auch seine Grenzen, dadurch dass die Werte in der Dispersionsrelation keine schmale Kurve bilden. Quantitativ wird der Bereich der Wellenvektoren durch beide Modelle eingeschränkt. Qualitativ liefert die Untersuchung zwei Modelle, die den Ursprung der Resonanzen erklären.

Tabelle 4.2: Partikelresonanzen. Die Halbwertsbreiten $\Delta\lambda$ bzw. ΔE und relative Halbwertsbreite $\Delta\lambda/\lambda$ von verschiedenen Nanoobjekten wurden miteinander verglichen.

		λ_0	$\Delta\lambda$	ΔE	$\Delta\lambda/\lambda_0$
Nanosicheln	Au	617 nm	99 nm	$(0,32 \pm 0,04)$ eV	$0,16 \pm 0,02$
Nanosicheln	Ag	404 nm	50 nm	$(0,38 \pm 0,05)$ eV	$0,12 \pm 0,02$
Dreiecke [Jensen, 1999a]	Ag	580 nm	100 nm	$(0,37 \pm 0,04)$ eV	$0,17 \pm 0,02$
Ringe [Aizpurua, 2003]	Au	670 nm	120 nm	$(0,33 \pm 0,04)$ eV	$0,18 \pm 0,02$
Nanostäbe [Schider, 2003]	Au	615 nm	65 nm	$(0,21 \pm 0,03)$ eV	$0,11 \pm 0,01$
Kolloide (Kap. 3.5)	Au	515 nm	50 nm	$(0,23 \pm 0,03)$ eV	$0,10 \pm 0,01$

4.8 Partikelresonanzen im Vergleich

Die Nanosicheln zeigen eine Vielzahl von Resonanzen vom sichtbaren bis in den nahinfraroten Spektralbereich. Charakteristisch für Nanoobjekte ist die Partikelresonanz bei etwa 550 nm für Gold und bei 450 nm für Silber. Die Position dieser Resonanz λ_0 und ihre Halbwertsbreite $\Delta\lambda$ bei den Nanosicheln und anderen Nanoobjekten (Dreiecke, Ringe, Nanostäbe, wurden alle von den zitierten Gruppen vermessen) wurden verglichen (vgl. Tab. 4.2).

Je nach gewählter Geometrie und Metall liegt die Partikelresonanz zwischen 400 nm und 700 nm.

Die Halbwertsbreiten $\Delta\lambda$ wurden mit der Wellenlänge λ_0 in eine Energiebreite $\Delta E = E \cdot \Delta\lambda/\lambda_0$ umgerechnet. Außerdem wurde eine relative Halbwertsbreite $\Delta\lambda/\lambda_0$ angegeben.

Der Vergleich der Tabellenwerte zeigt, dass die Nanosicheln mit ihrer relativen Halbwertsbreite $\Delta\lambda/\lambda_0$ in derselben Größenordnung wie andere optimierte Strukturen liegen. Die anderen optimierten Objekte zeichnen sich ebenfalls durch Spitzen oder Lücken aus. Die Objekte mit der größten Symmetrie sind Kolloide, deren relative Halbwertsbreite am kleinsten ist. Die optimierten Objekte, einschließlich der Nanosicheln, bringen Resonanzen hervor, die ähnliche Breiten haben.

4.9 Zusammenfassung der optischen Eigenschaften

Mit der Herstellung der Nanosicheln auf Substraten lassen sich die Geometrieparameter über einen großen Bereich variieren. Die Extinktionsmessungen haben mehrere polarisationsabhängige Resonanzen vom sichtbaren bis in den nahinfraroten Spektralbereich gezeigt.

Mithilfe der Geometrieparameter Rotationswinkel, Durchmesser und Dicke lassen sich die Resonanzen im Extinktionsspektrum verschieben. Für weitere Experimente lässt sich dadurch eine Resonanz der Gold-Nanosicheln beliebig auf eine Wellenlänge im Spektralbereich von etwa 800 nm bis 3200 nm einstellen. Ein Vergleich mit den berechneten Spektren aus Kap. 3 zeigt die gleiche qualitative Verschiebung der Resonanzen durch die Geometrieparameter Rotationswinkel und Durchmesser. Im Experiment treten klar getrennte s- und p-Resonanzen auf, während in der Rechnung Resonanzen teilweise in beiden Polarisationen auftreten. Eine Erklärung sind Retardierungseffekte, so dass eine s-Anregung auch p-Resonanzen anregen kann.

Aus der Position der gemessenen Resonanzen lässt sich eine Dispersionsrelation für die plasmonische Anregung erstellen. Als Basis wurde das Modell der gekrümmten Nanostäbe verwendet, um einen Wellenvektor herzuleiten. Das Ergebnis ist eine Dispersionsrelation, die analog zu Dispersionsrelationen von Oberflächenplasmonen verläuft. Der Wellenvektor ist größer als der Wellenvektor von Licht im Vakuum. Die große Streuung der Werte zeigt jedoch, dass das Modell nur begrenzt verwendet werden kann.

Es wurden zwei Modelle vorgestellt, die die Resonanz charakterisieren. Das erste Modell (Einfach-Methode) ordnet den beobachteten Resonanzen aufsteigende Multipolordnungen für aufsteigende Photonenergien zu, wobei eine obere Abschätzung der Wellenvektoren resultierte. Das zweite Modell liefert eine untere Abschätzung, wobei der zusätzliche Ordnungsparameter m hinzugetreten ist, so dass zu einer Multipolordnung jeweils zwei Resonanzen zugeordnet wurden. In beiden Modellen wurden p-Polarisationen einer ungeraden und s-Polarisationen einer geraden Multipolordnung j zugeordnet. Beide Modelle erklären die Entstehung der Resonanzen.

Bei metallischen Nanoobjekten treten Partikelresonanzen auf. Ein Vergleich zeigt, dass die Halbwertsbreite der Nanosicheln in der gleichen Größenordnung liegt wie die Halbwertsbreite von Dreiecken, Kugeln und Nanoringen.

Kapitel 5

Einzelpartikelmessungen im konfokalen Mikroskop

In Kapitel 2 wurde die Präparation von Nanosicheln beschrieben. Dabei wurden eine Reihe von Resonanzen im optischen Spektrum gemessen. Die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigen, dass viele identische Strukturen auf einer Probe hergestellt werden können. Daher wurde angenommen, dass die Messungen am Ensemble direkt auf das Verhalten von Einzelobjekten übertragen werden können.

Im diesem Kapitel werden Messungen von Einzelpartikelspektren am konfokalen Dunkelfeldmikroskop und ein Vergleich mit Messungen am Ensemble vorgestellt. Dabei wurde untersucht, ob die Spektren voneinander abweichen und eine Übertragung vom Ensemble auf das Einzelpartikel zulässig ist.

5.1 Messanordnung

Die Spektren einzelner Nanosicheln wurden in einem konfokalen Mikroskop¹ gemessen. Das konfokale Mikroskop wird im Dunkelfeldmodus betrieben. Außerdem kann mit einem Gitterspektrograph das gestreute Licht gemessen werden.

Zunächst wird das Prinzip des **konfokalen Mikroskops** beschrieben (vgl. Abb 5.1): Ein Immersionsobjektiv (mit einer numerischen Apertur von $NA = 1,4$) fokussiert das Licht auf die Substratoberfläche. Der Fokus hat durch das Beugungslimit eine Größe von etwa $\lambda/2$. Dieses Licht wird vom gleichen Objektiv gesammelt. Danach passiert der Lichtstrahl einen Strahlteiler. Das Licht wird anschließend in das Zentrum einer Lochblende mit einem

¹Das konfokale Mikroskop ist in der Dissertation von Fernando Stefani [Stefani, 2004a] detailliert beschrieben.

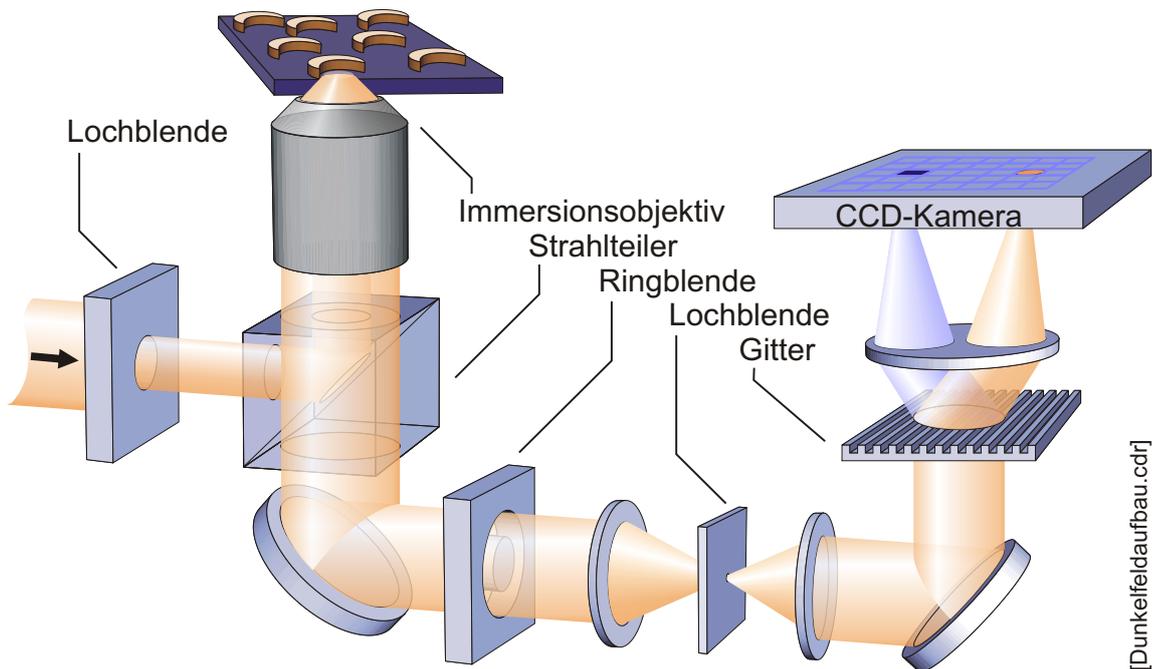


Abbildung 5.1: Konfokales Dunkelfeldmikroskop. Licht wird über einen Strahlteiler in ein Immersionsobjektiv eingekoppelt und beleuchtet die Probe. Das Licht von der Probe wird vom Objektiv gesammelt und durch eine Lochblende fokussiert. Der Lichtstrahl wird von einem Transmissionsgitter spektral aufgespalten. Danach wird das Licht auf eine CCD-Kamera fokussiert. Eine Blende am Anfang und eine Scheibe bei der Auskopplung stellen den Dunkelfeldaufbau dar und ermöglichen die Messung von gestreutem Licht.

Durchmesser von $150\ \mu\text{m}$ fokussiert. Nur Lichtstrahlen, die aus dem Fokus auf der Probe stammen, bilden einen weiteren Fokus exakt in der Mitte der Lochblende und passieren diese. Lichtstrahlen von anderen Punkten ergeben einen Fokus, der nicht mit dem Zentrum der Lochblende identisch ist. Danach trifft das Licht auf einen Detektor und wird gemessen (*Avalanche Photo Diode: SPCM-AQR13, PerkinElmer, Boston USA*). Die Probe wird von einem xyz-Piezotisch bewegt. Die Probe wird durch Verschieben in z-Richtung in die fokale Ebene gebracht. Durch Abfahren der Probe in der xy-Ebene und Korrelation des Detektorsignals entsteht ein Bild des abgetasteten Gebiets.

Der **Dunkelfeldaufbau** ermöglicht die Messung von ausschließlich gestreutem Licht. Reflektiertes Licht hingegen wird geblockt. Dieses Ergebnis wird dadurch erzielt, dass der Durchmesser des einfallenden Lichtstrahls durch eine Lochblende verkleinert wird. Das Licht beleuchtet das Substrat und wird teilweise vom Substrat reflektiert. Ein (rein) reflektierter Strahl hat denselben verringerten Durchmesser, wie der einfallende Strahl. Eine kleine Scheibe blockiert nach Passieren des Strahlteilers vollständig den schmalen reflektierten

Lichtstrahl. Als Resultat trifft kein reflektiertes Licht auf den Detektor. Der Strahlengang des gestreuten Lichts unterscheidet sich davon. Ein Körper streut das Licht nahezu isotrop in das Objektiv. Dementsprechend ist der Strahl des gestreuten Lichts im Durchmesser größer als der reflektierte Lichtstrahl. Die kleine Scheibe blockiert ebenfalls den inneren Anteil des Lichtstrahls, aber der äußere Teil gelangt in den Detektor.

Mit einem **Gitterspektrograph** wird das gestreute Licht gemessen. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberdampfampe, deren weißes Lichtspektrum die Probe beleuchtet. Das gestreute Licht wird vom Transmissionsgitter spektral zerlegt. Das Lichtspektrum wird dann auf einer CCD-Kamera abgebildet. Die Kalibration wurde mithilfe von Farbfiltern bestimmt (vgl. [Stefani, 2004a]).

5.2 Durchführung der Messung

Die Messung von Einzelpartikelspektren teilt sich in drei Schritte: Im ersten Schritt wurde eine Übersicht auf der Probe dargestellt, um die Nanosicheln zu lokalisieren. Danach wurde der fokussierte Lichtstrahl nacheinander auf die Nanosicheln positioniert, um im dritten Schritt das gestreute Licht mit dem Gitterspektrograph zu messen.

Als Probe wurden Nanosicheln ($D_{\text{Maske}} = 400 \text{ nm}$, $\varphi = 0^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 60 \text{ nm}$) auf Glassubstraten hergestellt (*Deckgläser: für Mikroskopobjektträger, Menzel, Braunschweig D*). Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhöhen, wurden größere Strukturen verwendet. Dadurch ist die Streuung größer. Das Glassubstrat hat eine Dicke von etwa 0,1 mm. Das Substrat wird mit einem Immersionsöl auf das Objektiv gelegt. Das Licht gelangt durch das Substrat und ist auf der Oberfläche fokussiert.

Ein Bild wird aufgenommen, indem die Probe auf einem Piezotisch über den Fokus gerastert wird. Die Korrelation aus der Position des Piezotischs und der Lichtintensität ergibt das Bild der Probe. Für diese Aufnahme genügen Intensitätsmessungen des Lichtstrahls. Zunächst wurde statt des Gitters und der CCD-Kamera eine Avalanche Photodiode verwendet (*Avalanche Photo Diode: SPCM-AQR13, PerkinElmer, Boston USA*). Technisch wurde der Lichtstrahl mit einem Kippspiegel entweder auf die Photodiode oder auf das Gitter zur spektralen Analyse gerichtet. Das Rastern der Probe, inklusive Datenaufnahme, wird über eine Software gesteuert (Details in [Stefani, 2004a]). Die Einzelpartikel sind durch die Beugungsbegrenzung als Kreise mit einem Durchmesser von etwa einer halben Wellenlänge des Lichts zu erkennen. In Abb. 5.2a ist ein Bild von sieben Nanosicheln dargestellt.

Zur Messung eines Streuspektrums wird nun der Fokus auf einem Partikel zentriert. Das Partikelspektrum wird in einem Zeitfenster von 1 – 3 min von der CCD-Kamera aufgenommen. Das Bild $L_S(x)$ zeigt Abb. 5.2d.

Das gemessene Spektrum L_S setzt sich aus dem Partikelspektrum und dem Lampenspektrum zusammen. Um das gewünschte Spektrum zu berechnen, wird zusätzlich das

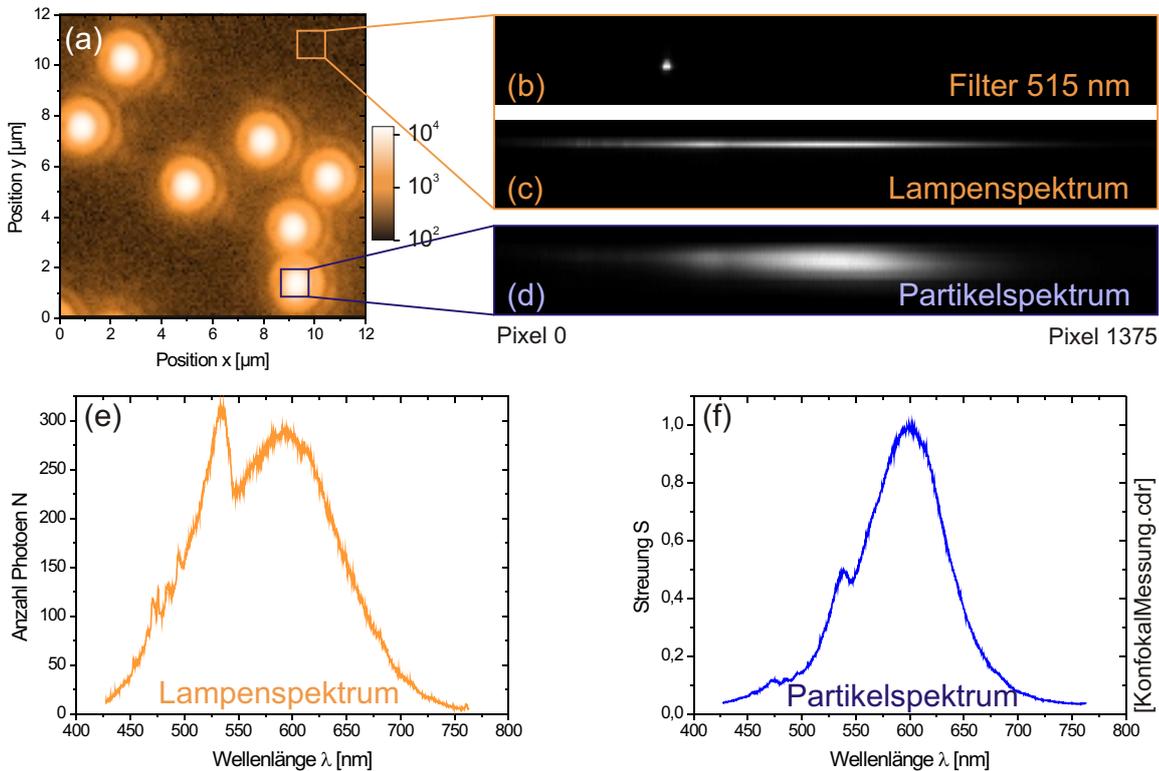


Abbildung 5.2: Einzelpartikelmessung. (a) Region mit sieben Nanosicheln aus Gold. (b) Ohne Blende wurde ein Farbfilter zur Überprüfung der Eichgeraden gemessen. (c) Das Lampenspektrum bei entfernter Blende dient als Referenz. (d) Im Dunkelfeld wurde das Partikelspektrum aufgenommen. (e) Querschnitt des Lampenspektrums. (f) Querschnitt des Partikelspektrums.

Lampenspektrum L_L benötigt. Dazu wird eine partikelfreie Stelle auf dem Substrat angesteuert. Das dort gemessene Licht besteht allerdings ausschließlich aus reflektiertem Licht, das - bedingt durch den Dunkelfeldaufbau - vollständig blockiert wird. Deshalb wurde zur Aufnahme des Lampenspektrums die vorangestellte Blende aus dem Strahlengang entfernt. Abb. 5.2c zeigt das Lampenspektrum $L_L(x, y)$.

Zur Überprüfung der Abbildungseigenschaften wurde ein Filter in den Strahlengang gestellt. In Abb. 5.2b wird das Bild der CCD-Kamera gezeigt. Der verwendete Filter transmittiert Licht bei 515 nm. Der schmale Fleck zeigt an, dass der Lichtstrahl gut auf die CCD-Kamera fokussiert wurde.

In diesem Versuch wurden Einzelpartikelmessungen mit Messungen am Ensemble verglichen. Darum wurde eine vergleichbare Probe mit Nanosicheln in einem Spektrometer (*UV/Vis/NIR Spectrometer: Lambda 900, PerkinElmer, Boston USA*) gemessen, um das Spektrum des Ensembles aufzunehmen. Dünne Substrate sind für das konfokale Mikro-

skop geeignet, allerdings nicht für das UV/Vis-NIR-Spektrometer. In Transmissionsmessungen verursachen dünne Substrate Interferenzen, die das Spektrum überlagern können. Die Proben wurden für die Vergleichsmessung auf dickerem Glas hergestellt (*Objekträger: Reinweißes Glas, Menzel, Braunschweig D*).

5.3 Vergleich von Einzel- mit Ensemblemessungen

Die Auswertung teilt sich in zwei Schritte: Schritt eins stellt die Gewinnung eines Streuspektrums dar, Schritt zwei vergleicht das Streuspektrum mit dem gemessenen Exinktionsspektrum am Ensemble.

Das gemessene Partikelspektrum beinhaltet das Lampenspektrum. Daher werden zur Herleitung des Spektrums der Nanosicheln das Partikelspektrum L_S , das Lampenspektrum L_L und die Kalibration benötigt. Die Kalibration wird durch

$$x(\lambda) = x_0 + k_{CCD} \cdot \lambda \quad (5.1)$$

beschrieben. Ein monochromatischer Lichtstrahl mit der Wellenlänge λ wird auf den Bildpunkt x abgebildet (einheit: Pixel = px). Die Gerade wurde durch Farbfilter geeicht: $x_0 = (1234 \pm 21)$ px und $k_{CCD} = (56 \pm 12)$ px/nm [Stefani, 2004b].

Zur weiteren Verarbeitung werden die Spektren $L_i(x, y)$ über 10 Bildpunkte in der Vertikalen gemittelt. Es entsteht ein Spektrum $L_i(x)$. Um ein Hintergrundsignal zu erstellen, wurde ein Bereich auf dem Bild der CCD-Kamera gewählt, das fern vom Bereich des abgebildeten Spektrums liegt. Ebenfalls wurden jeweils 10 Bildpunkte vertikal gemittelt $L_i^H(x)$. Als Ergebnis wird das Streuspektrum $L(\lambda)$ der Partikel dann durch

$$L(\lambda) = \frac{1}{L_0} \frac{L_S(x(\lambda)) - L_S^H(x(\lambda))}{L_L(x(\lambda)) - L_L^H(x(\lambda))} \quad (5.2)$$

bestimmt. L_S ist das gemessene Spektrum des Partikels und L_L das Lampenspektrum. L_0 ist ein Normierungsfaktor, so dass das Maximum $L(\lambda) = 1$ ergibt.

In Abb. 5.3a sind die Spektren der sieben Nanosicheln aus Abb. 5.2a dargestellt. Die Spektren sind in Bezug auf Lage und Halbwertsbreite nahezu identisch. Ursache für abweichende Spektren können sein: Abweichende Größe der Polystyrolmaske, nicht perfekte Strukturen durch Rückstände oder Inhomogenitäten der Goldoberfläche eines Partikels.

Für eine möglichst genaue Bestimmung wird wie in Abschnitt 4.3.2 das Spektrum gegen die Photonenergien aufgetragen und eine Lorentzkurve gemäß Gl. 4.1 angepasst. Das Spektrum einer einzelnen Nanosichel hat eine Energiebreite von $\Delta E = (0, 3379 \pm 0, 0024)$ eV.

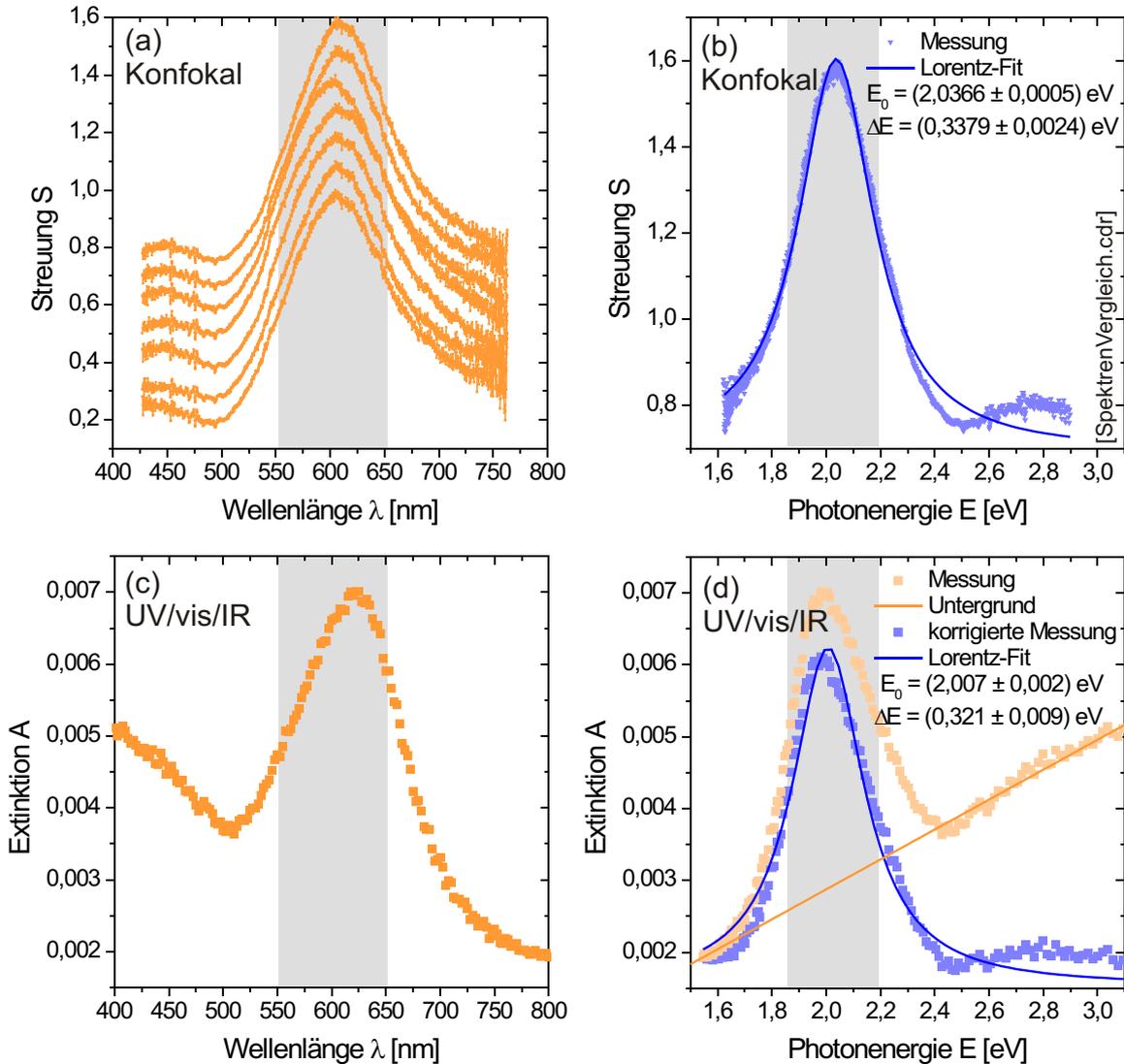


Abbildung 5.3: Spektrenvergleich von Einzel- und Ensemblemessung. (a) Einzelspektren von Nanosicheln (zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben). (b) Auftragung gegen Photonenergie und Anpassung einer Lorentz-Kurve. (c) Ensemble-Messung. (d) Subtraktion eines Untergrunds und Anpassung einer Lorentzkurve. Der Bereich innerhalb der Halbwertsbreite um das Maximum ist grau markiert. Die Halbwertsbreite wurde gemäß $\Delta\lambda = \lambda_0 \cdot \frac{\Delta E}{E_0}$ in Wellenlängen umgerechnet.

Das Extinktionsspektrum der gleichen Probe wurde im UV/Vis/NIR-Spektrometer gemessen. Prinzipiell können die beiden Spektren nicht direkt miteinander verglichen werden, da einerseits Streuung und andererseits die Extinktion gemessen wurde. In Abschnitt 3.4 wurde gezeigt, dass diese beiden Größen miteinander verknüpft sind. Für Nanopartikel verhalten sich die Größen in gleicher Weise. Das bedeutet, Resonanzen sind in beiden Spektren zu erkennen.

Abb. 5.3c zeigt das Extinktionsspektrum. Zur Bestimmung der Halbwertsbreite wird abermals das Spektrum gegen die Photonenergie aufgetragen. Es zeigt sich ein Untergrund, der zwei Ursachen hat. Zum einen sind einige Polystyrolkolloide auf dem Substrat zurückgeblieben. Diese vereinzelt Kolloide wurden in den Einzelpartikelspektren nicht gemessen und erzeugen keinen Untergrund. Eine Messung von Polystyrolkolloiden im UV/Vis/NIR-Spektrometer Anh. D.2 zeigt eine zunehmende Extinktion für kleinere Wellenlängen. Zum anderen zeigt sich hier der Unterschied zwischen Streuung und Extinktion. Am Beispiel von Nanodreiecken wurde gezeigt, dass im Spektrum der Absorption, Extinktion und Streuung eine Partikelresonanz nahezu identisch zu erkennen ist [Jensen, 1999c]. Das bedeutet die Breite ist gleich. Allerdings ist die Position der Streuung geringfügig gegenüber der Extinktion in den roten Spektralbereich verschoben. Der Grund der Verschiebung sind unter anderem die unterschiedlichen Beiträge aus Imaginär- und Realteil der dielektrischen Konstante des Metalls [Yang, 1995]. Deshalb zeigt die Extinktion eine Partikelresonanz, die auf einer Flanke liegt. Diese Flanke sei im betrachteten Bereich linear anzusehen, so dass eine Gerade an die Daten angepasst und vom Spektrum abgezogen wird. Eine Anpassung an die Resonanz liefert eine Halbwertsbreite von $\Delta E = (0,321 \pm 0,009)\text{eV}$ und stimmt auf 5% mit dem Einzelpartikelspektrum überein. Eine starke Streuung der Geometrieparameter wäre durch eine Vielzahl unterschiedlicher Einzelspektren erkennbar, da sich auch die Partikelresonanz mit Veränderungen der Geometrie verschiebt (vgl. Abb. 4.14b). Als Folge wären die Resonanzen durch die Überlagerung in Ensemblemessungen deutlich breiter als die Einzelpartikelspektren.

In Abb. 5.3 lässt sich erkennen, dass die Position der Maxima in der Einzelpartikel-messung mit $E_0 = 2,037\text{eV}$ geringfügig von der Ensemblemessung mit $E_0 = 2,007\text{eV}$ abweicht. Die Resonanz im Streuspektrum ist analog zu Beobachtungen an anderen Nanopartikeln [Jensen, 1999c] gegenüber der Resonanz im Extinktionsspektrum geringfügig in den roten Spektralbereich verschoben.

Die Halbwertsbreite der Einzelpartikel-messung stimmt - innerhalb der Messfehler - mit der Ensemblemessung überein. Auch hier können sich Streuung und Extinktion prinzipiell geringfügig unterscheiden. Die Messung hat jedoch gezeigt, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den Halbwertsbreiten zu erkennen sind. Dieser Test wäre an den Resonanzen im nahinfraroten Spektralbereich deutlich effizienter durchführbar, da die Position der stark ausgeprägten Resonanzen stärker von den Geometrieparametern abhängt

5.3 Vergleich von Einzel- mit Ensemblemessungen

(vgl. Kap. 4). Allerdings ist die Konfiguration des Mikroskops aus Lampe, optischen Elementen, Transmissionsgitter und CCD-Kamera auf das sichtbare Spektrum optimiert.

Als Ergebnis führen Messungen am Ensemble zu keiner Verbreiterung der Spektren. Der Herstellungsprozess erzeugt Nanosicheln mit identischem Verhalten auf einer Probe. Die Messungen am Ensemble lassen sich direkt auf das optische Verhalten der Einzelpartikel übertragen.

Kapitel 6

Abbilden von Nahfeldern in Fotolack

In diesem Kapitel werden Untersuchungen des optischen Nahfeldes von Nanosicheln vorgestellt. Die Rechnungen aus Kap. 3 zeigten stark lokalisierte Nahfelder. Um diese zu untersuchen, bieten sich optische Nahfeldmikroskope (SNOM, engl. *scanning near-field optical microscope*) an. Doch hierzu war keine passender Aufbau vorhanden. Daher wurde eine Methode ausgewählt, die Nahfelder mit einer fotosensitiven Schicht nachweist. Dies hat den Vorteil, dass der Aufbau relativ flexibel und technisch nicht sehr aufwändig ist. Das angewendete Verfahren wird in dieser Arbeit als Nahfeldlithographie bezeichnet.

Die Probe wurde vollständig von Fotolack bedeckt und mit einem Laser belichtet. Dabei wurde die Intensität so schwach gewählt, dass nur ein hohes Nahfeld zur Belichtung ausreicht. Nach der Entwicklung markiert der polymerisierte Fotolack die Bereiche hoher Feldstärke. Zum Test der Methode wurde sie zunächst in Abschnitt 6.3 an einem bekannten System (asymmetrisches, metallisches Gitterprofil) ausprobiert. Danach wird das Nahfeld der Nanosicheln mit dieser Methode untersucht (Abschnitt 6.4).

Nach einer Einführung wird in Abschnitt 6.2 ein geeigneter Fotolack ausgewählt.

6.1 Einführung in die Nahfeldlithographie

Die optischen Spektren des Fernfeldes der Nanosicheln zeigen Resonanzen. Diese optischen Anregungen erzeugen Nahfelder, die in diesem Kapitel untersucht werden.

Klassische Mikroskope erreichen aufgrund des Beugungslimits nicht die erforderlichen Auflösungen, um das Nahfeld zu beobachten. Mithilfe von metallischen Spitzen wird die Wechselwirkung zwischen Spitze und einer Probe ausgewertet und auf das Nahfeld geschlossen. Mit dieser Konfiguration eines Nahfeldmikroskops (SNOM) wurden Auflösungen bis 10 nm erreicht [Frey, 2002]. Die Verwendung von metallischen Spitzen ermöglicht

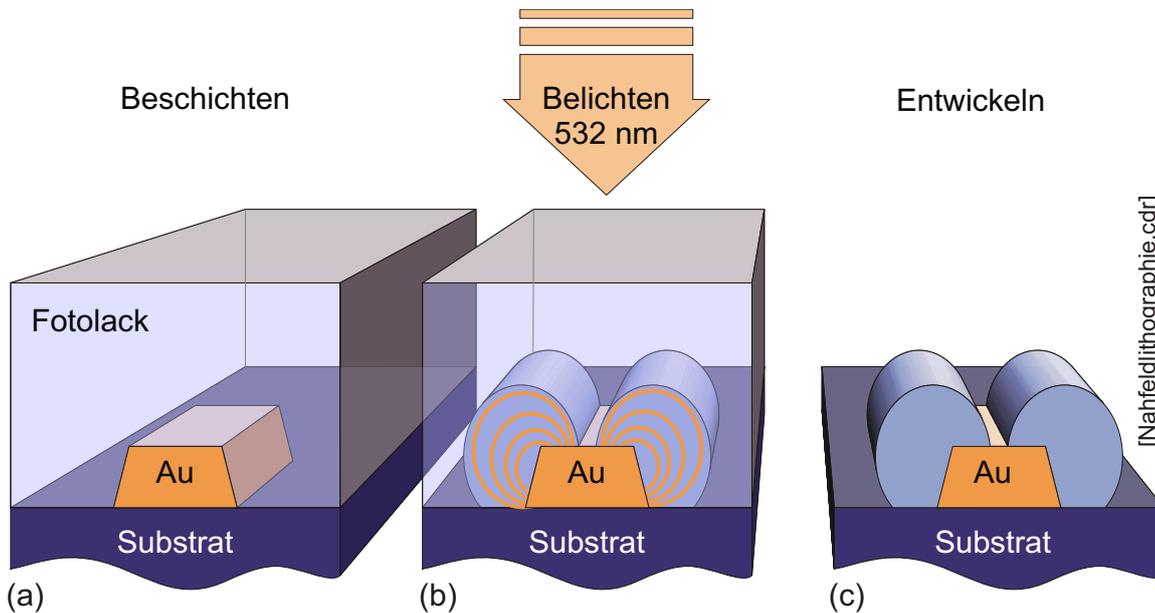


Abbildung 6.1: Nahfeldlithographie. (a) Ein metallisches Nanoobjekt wird mit einem Fotolack bedeckt. (b) Eine Lichtquelle regt lokale Nahfelder an, die den Fotolack lokal belichten. (c) Nach der Entwicklung markieren die Lackstrukturen die Regionen hoher Nahfelder

aufgrund der hervorragenden optischen Eigenschaften hohe Auflösungen. Bei diesem Ansatz verändert allerdings die Spitze des Instruments das untersuchte System. Es entsteht ein hochkomplexes System aus Metallprobe und Instrumentenspitze, das seinerseits komplizierte Nahfelder durch die Wechselwirkung der Spitze mit dem Objekt hervorbringt. Dielektrische Spitzen aus Oxiden [Jacobsen, 2005] stören die lokalen Felder weniger, reduzieren allerdings gleichzeitig die Auflösung. Die Verwendung von nahezu punktförmigen Licht- oder Streuquellen wie Einzelmoleküle [Michaelis, 2000] oder Kohlenstoff-Nanoröhren [Hillenbrand, 2003] verbessern diese Methode, sind jedoch experimentell schwer zu handhaben. Eine weitere Methode, basierend auf der Elektronenmikroskopie, misst die Lichtemission, die durch einen fokussierten Elektronenstrahl induziert wurde [Yamamoto, 2001]. Die umgekehrte Vorgehensweise, photonen-induzierte Elektronen zu messen, wurde erfolgreich in der Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. G. Schönhense an Silber-Nanosicheln durchgeführt [Cinchetti, 2005].

Zur Charakterisierung von Gold-Nanosicheln wird eine Methode getestet, die im Vergleich zu den beschriebenen Techniken keinen komplizierten optischen Aufbau mit entsprechender Elektronik bedarf. Ziel ist die Nutzung eines fotosensitiven Polymerfilms zur Abbildung von Nahfeldern. Der Fotolack wird durch das Nahfeld belichtet. Diese Technik umgeht das Problem von lokalen Störungen durch metallische Spitzen und reduziert den apparativen Aufbau.

Mit dieser Technik wurde bereits das Feld an der Instrumentspitze eines Nahfeldmikroskops in einer fotosensitiven Schicht abgebildet [Davy, 1996]. Außerdem wurde das Nahfeld von periodischen Strukturen mithilfe eines Fitolacks untersucht [Aizenberg, 1997] und später das Nahfeld von unregelmäßigen Strukturen [Kawata, 1999]. Die Methode wurde auf die Untersuchung von biologischen Proben erweitert, die ebenfalls auf eine fotosensitive Schicht gelegt wurden [Kawata, 2001]. Durch Beleuchtung wurde das Nahfeld auf der Schicht abgebildet. Plasmonische Anregungen metallischer Stege wurden nach dem gleichen Prinzip in Fitolack abgebildet [Luo, 2004]. Weitere Ansätze nutzen einen lokalen 2-Photonen-Prozess [Duan, 2004]. Dabei wurden mithilfe eines Laserstrahls aus dem Fernfeld hohe Intensitäten im Fokus erreicht. Dadurch konnten Strukturen im Bereich von 120 nm polymerisiert werden [Sun, 2004]. In diesem Kapitel wird untersucht, ob mithilfe der Nahfeldlithographie Nahfelder von metallischen Nanostrukturen abgebildet werden können.

Anhand von Abb. 6.1 lässt sich das Prinzip der Nahfeldlithographie in dieser Anwendung erläutern. Abb. 6.1a zeigt ein Substrat mit metallischen Nanostrukturen. Die Probe ist mit einem Fitolack bedeckt. Danach wird die Probe mit Licht einer resonanten Wellenlänge belichtet, wie Abb. 6.1b zeigt. Die Intensität bzw. Belichtungsdauer wird dabei so angepasst, dass nur die Feldüberhöhungen des Nahfeldes den Fitolack ausreichend belichten. Der Entwickler entfernt die unbelichteten Stellen des Fitolacks. Das Ergebnis zeigt Abb. 6.1c. Die Fitolackstrukturen, die übrig geblieben sind, markieren die Stellen hoher Nahfelder. Zur Auswertung der Topographie können Methoden wie AFM oder REM eingesetzt werden.

6.2 Eigenschaften des Fitolacks

Mit der Nahfeldlithographie wurden metallische Nanosicheln untersucht. Drei Aspekte sind bei der Wahl des Fitolacks entscheidend: spektrales Antwortverhalten, Prozessierung und Chemie des Fitolacks.

6.2.1 Auswahl des Fitolacks

Kommerzielle Fitolacke werden auf Wellenlängen im blauen optischen Spektralbereich optimiert. Da der Trend zu immer kleineren Strukturen geht, werden Systeme zur Belichtung mit UV-Licht bei 193 nm und kleineren Wellenlängen entwickelt [Wallraff, 1999]. Der Nebeneffekt ist, dass Arbeiten unter gelbem Licht ausgeführt werden können, ohne dass der Fitolack polymerisiert. Nun erscheint Gold gelblich, bzw. als Nanoobjekt grünlich. Das bedeutet, dass Gold im besonderen für langwelliges Licht seinen metallischen Charakter zeigt (vgl. Abschnitt 3.3). Für den interessanten Spektralbereich sind allerdings keine Fitolacke vorhanden.

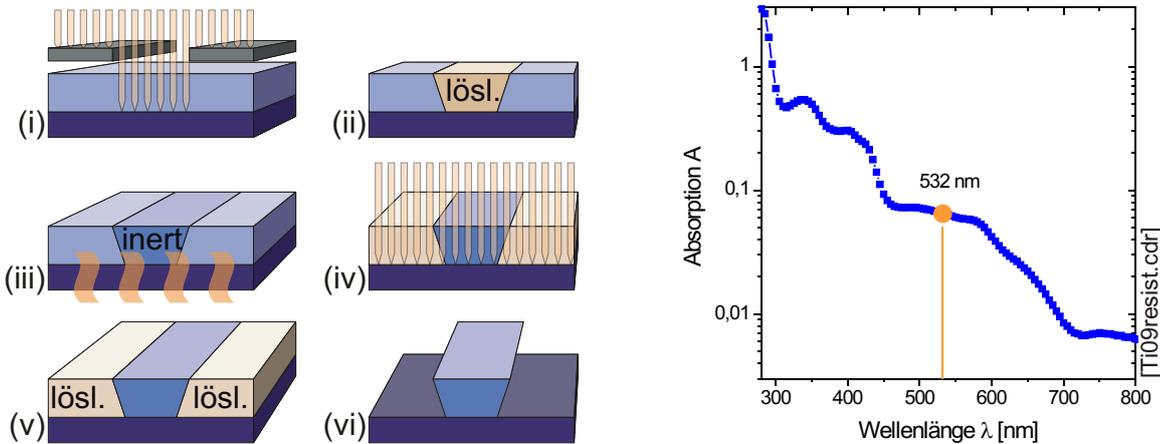


Abbildung 6.2: TiO₉ resist. (links) Schritte für das negative Prozessieren: (i) Belichtung mit einer Maske oder Nahfeld. (ii) Belichtete Regionen sind löslich. (iii) Post Exposure Bake lässt lösliche Regionen inert werden. (iv) Flutbelichtung. (v) Die ursprünglich nicht belichtete Region wird löslich. (vi) Nach der Entwicklung bleiben negative Strukturen. (rechts) Absorptionsspektrum des Fotolacks.

Es wurde ein Kompromiss zur Bestimmung der Wellenlänge gesucht, so dass Gold hinreichend metallisch ist und ein Fotolack noch anspricht. Die Partikelresonanz von Nanosichteln liegt bei etwa 550 nm. Ziel ist es, einen grünen Laser zur Belichtung zu verwenden (*Nd:YAG Diodenlaser: 532 nm, 20 mW, PDL-DPGL-532-20, Polytec, Berlin D*). Die meisten Fotolacke sprechen bei dieser Wellenlänge nur noch geringfügig an. Dies soll über die hohe Intensität des Lasers kompensiert werden.

Fotolacke werden als Positiv- und Negativlacke klassifiziert. Bei einem positiven Fotolack ist der Lack selbst unlöslich und nur die belichteten Regionen werden löslich. Da die Nahfelder dicht um die Strukturen am stärksten sind, wären diese vom unbelichteten Teil des Lacks eingeschlossen. Das Lösungsmittel könnte die Struktur nicht erreichen. Positivlacke sind aus diesem Grund ungeeignet für die Nahfeldlithographie, und ein negatives Bild ist erforderlich.

Bei der Wahl der Fotolacks zeigte sich, dass viele Fotolacke für eine Belichtung mit 532 nm nicht geeignet sind. Außerdem sprechen Positivlacke im Vergleich zu Negativlacken bei längeren Wellen an. Deshalb ist von den optischen Eigenschaften her ein Positivlack vorzuziehen. Allerdings wird ein negatives Bild benötigt. Neuere Entwicklungen bringen bildumkehrende Lacke hervor (engl. , *image reversal resist*), u.ä. den (*Ti O₉ xr: extended resolution, MicroChemicals, Ulm D*). Vorteil dieses Fotolacks ist, dass dieser sowohl positiv als auch negativ prozessiert werden kann. Der erste bzw. Originalprozess liefert ein positives Bild. Der Lack spricht auch noch im grünen Wellenlängenbereich an. Dem Vorteil der vielseitigen Möglichkeiten steht der Nachteil einer aufwendigeren Prozessierung

Tabelle 6.1: Prozessparameter des Fotolacks. Der Fotolack wurde für die Belichtung mit Nahfeldern optimiert. (3a) gilt für die Laserbelichtung von Nahfeldern. Alternativ kann (3b) für Testreihen mit lithographischen Masken ersetzt werden.

	Schritt	Parameter
1	Lack verdünnen	1:1 mit <i>AZ EBR Solvent</i>
2	Lack mit Spincoater aufbringen	6000 rpm, Dauer 30 s
3a	Erste Belichtung mit dem Laser	5 min
3b	Erste Belichtung im Maskaligner	15 s
4	Pause zur Amindiffusion	5 min
5	Post Exposure Bake im Ofen	60 s bei 132°C
6	Abkühlen lassen	5 min
7	Flutbelichtung im Maskaligner	45 s
8	Entwickeln mit <i>AZ 726 MIF</i>	15 s
9	Spülen mit reinem Wasser	

gegenüber. Außerdem müssen die Parameter angepasst werden, da der Fotolack außerhalb der Standardparameter des Herstellers verwendet wurde.

Abb. 6.2 zeigt das Absorptionsspektrum. Im Vergleich dazu sind Negativlacke in den blauen Spektralbereich verschoben. Die logarithmische Darstellung zeigt, dass eine Blauverschiebung des Spektrums eine exponentielle Steigerung der Belichtungsintensitäten erfordert.

In der Abb. 6.2 ist die Prozessierung des Lacks in Schritten (i) bis (vi) dargestellt. Der Fotolack ist zunächst unlöslich. Einzelne Regionen werden mit einer Maske oder durch die Nahfelder belichtet (i). Die belichteten Regionen werden dadurch löslich (ii). Durch Erwärmen (*Post Exposure Bake*) der Probe werden die belichteten Regionen inert (iii). Mit einer Flutbelichtung (iv) der gesamten Probe, wird die zuvor nicht belichtete Regionen löslich (v), während die inert Gebiete inert bleiben. (vi) Eine negative Abbildung bleibt nach der Entwicklung übrig (*Developer: AZ 726 MIF, Clariant, Wiesbaden D*). Somit wurde der Prozess umgekehrt.

6.2.2 Optimierung der Prozessparameter

Die kompletten Prozessschritte wurden in einem Reinraum unter Gelblicht durchgeführt (*Reinraum: Klasse 100, Klasse 10 000 im Graubereich, Daldrop + Dr. Ing. Huber, Neckartailfingen D*). Der Fotolack wurde für Schichtdicken von etwa 900 nm entwickelt (*Ti 09 xr: extendet resolution, MicroChemicals, Ulm D*). Da die Ausdehnung der Plasmonen in der Größenordnung (≈ 100 nm) der Metallstrukturen sind, wird der Lack mit einem Lösungsmittel 1 : 1 verdünnt (*Solvent: AZ EBR, Clariant, Wiesbaden D*), um eine geringere

Filmdicke zu erzielen. Durch *Spincoating* bei 6000 rpm und einer Dauer von 30 s bildet der Lack einen geschlossenen Film von etwa 300 nm. Höhere Verdünnungen erzielen zwar noch dünnere aber inhomogene Filme.

Das Einfahren der Prozessparameter wird mithilfe einer willkürlichen Maske durchgeführt. Die erste Belichtung dauert 15 s mit einer weißen Lichtquelle mit hohen UV-Anteilen (*Maskaligner: 350 W, 20 mW/cm², MJB 3 UV 400, Karl Suss, Vermont USA*). Die Optimierung durch mehrere Versuchsreihen liefern die Parameter, die in Tab. 6.1 aufgelistet sind.

Besonders kritisch ist die Temperatur des *Post Exposure Bake*. Der Hersteller gibt Zeiten und Temperaturen für eine Heizplatte und einen Ofen an. Die Zeiten variieren je nach thermischer Leitfähigkeit des Substrats. Bewährt hat sich ein Aluminiumblock im Ofen, der mit dem Ofen konstant auf einer Temperatur von 132°C gehalten wurde (*Ofen: vacuotherm, Haereus, Hanau D*). Das Substrat wird in den Ofen auf den Aluminiumblock gelegt und 60 s lang erhitzt. Der Ofen sollte mindestens 2 h vor Prozessbeginn eingeschaltet werden, so dass die Temperaturschwankungen kleiner als 1°C sind. Der zweite kritische Schritt ist die Entwicklung. Die Entwicklungsdauer hängt stark von Temperatur und Alter des Entwicklers ab, da der alkalische Entwickler keinen Puffer enthält, so dass der pH-Wert nicht stabilisiert ist. Deshalb sollten neben den Hauptexperimenten stets parallele Testexperimente durchgeführt werden, um den Prozess direkt zu überprüfen.

Nachdem die genannten Parameter optimiert wurden, wurde die erste Belichtung mit dem Laser durchgeführt (*Nd:YAG Diodenlaser: 532 nm, 20 mW, PDL-DPGL-532-20, Polytex, Berlin D*). Eine Testreihe zeigt, dass eine Belichtungsdauer von 5 min mit dem Laser gerade ausreicht, um den Fotolack im Zentrum des Laserstrahls zu belichten (vgl. Tab. 6.1).

6.2.3 Chemisches Verhalten des Fotolacks

Durch das negative Prozessieren werden die belichteten Strukturen inert, während die Umgebung löslich wird. In diesem Abschnitt wird das chemische Verhalten des Fotolacks beschrieben [[MicroChemicals, 2004](#)].

- i. In der Wolfschen Reaktion wird der Initiator in die lösliche Indencarbonsäure umgewandelt. Diese Reaktion findet während der ersten Belichtung statt, wie Abb. 6.3i zeigt. In den belichteten Bereichen wird das Diazochinon unter Abspaltung eines Stickstoffmoleküls in die alkalisch lösliche Indencarbonsäure umgewandelt. Diese Reaktion findet bei jedem Positivlackprozess statt, der auf DNQ/Novolak basiert.
- ii. Im Fotolack befinden sich weitere Komponenten, die den ersten Schritt nicht stören. Infolge einer Amindiffusion bildet sich ein DNQ-Aminsatz (Abb. 6.3ii). Die Reaktionsdauer beträgt etwa 5 min.

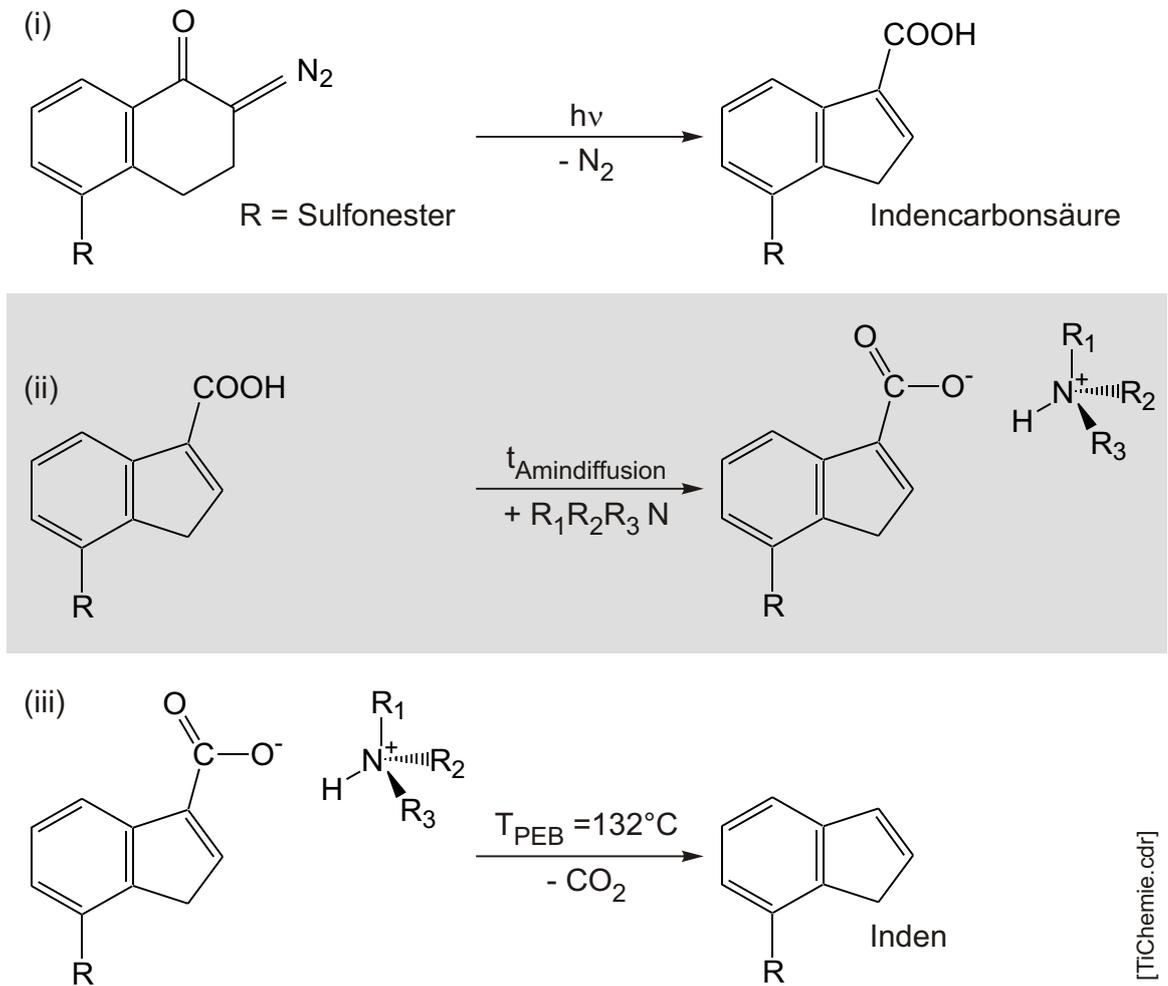


Abbildung 6.3: Ti09 Chemie. (i) Die Indencarbonsäure bildet sich durch Belichtung in der Wolffschen Reaktion. (ii) Durch eine Amindiffusion bildet sich das DNQ-Aminalsalz. (iii) Das inerte Inden bildet sich durch Decarboxylieren mit einem Backschritt.

- iii. Das gebildete Aminalsalz wird decarboxyliert bzw. die Indencarbonsäure verliert CO_2 . Dadurch entsteht das schwerlösliche Inden, das stabil gegen den alkalischen Entwickler ist (Abb. 6.3iii).
- iv. Durch die Flutbelichtung werden die ehemals unbelichteten Regionen analog zu Schritt i löslich.
- v. Die ehemals unbelichteten Regionen wurden zur Indencarbonsäure umgewandelt und werden durch einen alkalischen Entwickler gelöst. Es entsteht ein positives Bild.

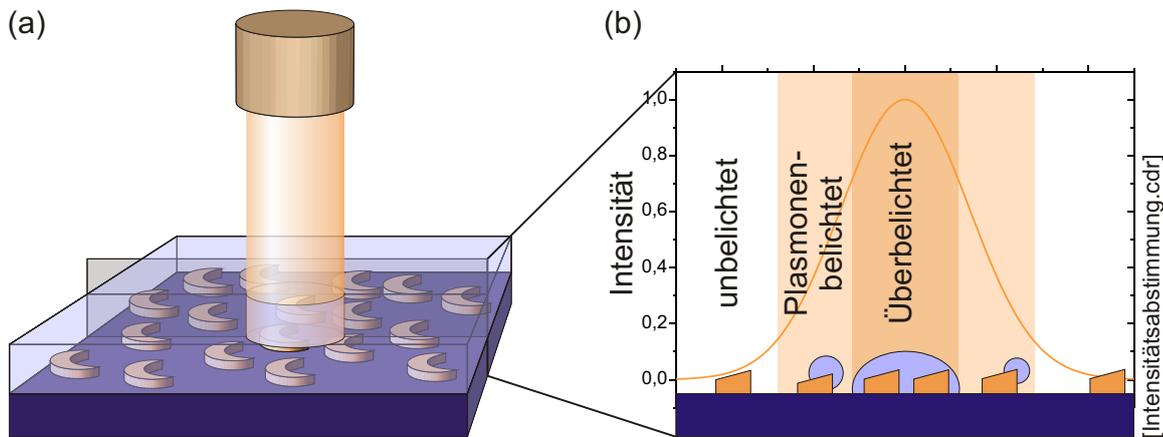


Abbildung 6.4: Intensitätsabstimmung. (a) Die Probe ist mit dem Fotolack bedeckt. Ein Laserstrahl beleuchtet eine Region. (b) Das Profil der Laserintensität führt zu unterschiedlich belichteten Bereichen.

Mit dieser Abfolge werden zunächst die belichteten Gebiete löslich, die durch Decarboxylierung inert werden. Das Bild wird durch die zweite Belichtung umgekehrt. Es entsteht ein negatives Bild.

6.2.4 Belichtungsdauer

Ein kritischer Parameter ist die Belichtungs- und Entwicklungsdauer. Ein Laserstrahl wurde auf das Substrat gerichtet (siehe Abb. 6.4a), um die Belichtungsdauer zu optimieren. Die Dauer wurde so gewählt, dass der Laser den Fotolack gerade belichtet. Dies ist nach 5 min der Fall. Zur genauen Einstellung der Belichtungsstärke wird das Intensitätsprofil des Lasers ausgenutzt. Abb. 6.4b zeigt, dass ein kontinuierlicher Übergang zwischen dem unbelichteten und überbelichteten Bereich vorliegt. Der überbelichtete Fleck dient bei der Auswertung der Topographie zur Navigation auf dem Substrat. Die gesuchten Strukturen befinden sich am Rand des überbelichteten Flecks. Dort ist die Belichtung soweit reduziert, dass ausschließlich die Nahfeldüberhöhung ausreicht, um den Fotolack zu belichten. Weiter außerhalb wird dann die Nahfeldüberhöhung nicht mehr ausreichen, um den Fotolack zu belichten und damit in den komplett unbelichteten Bereich übergehen.

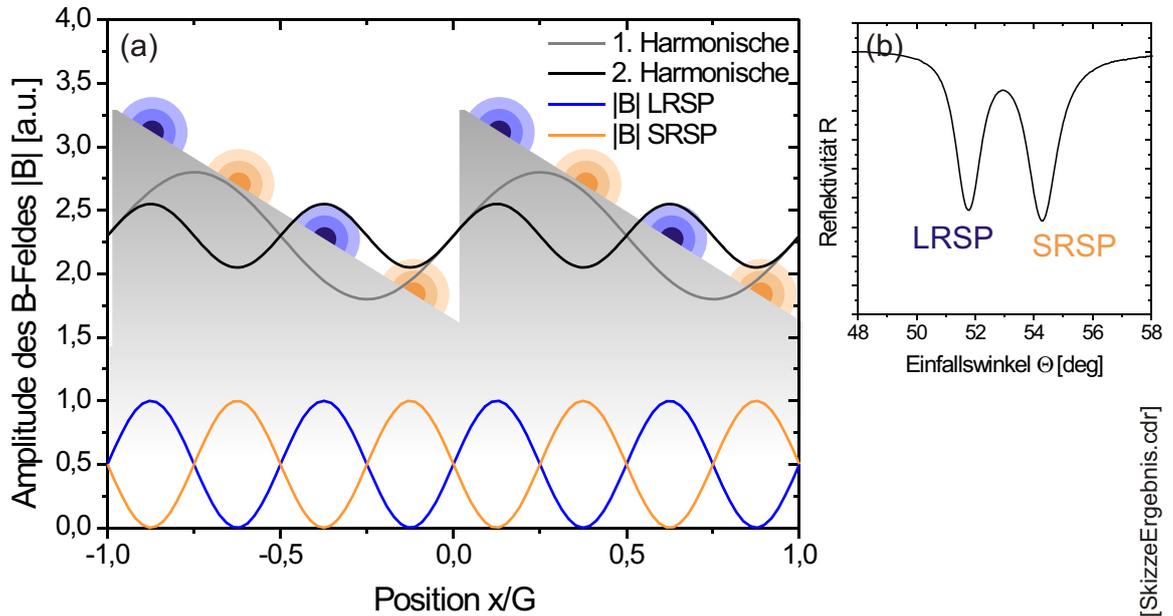


Abbildung 6.5: Lokalisierte Gitterplasmonen. (a) Ein asymmetrisches Gitter mit lokalisierten Plasmonen und seinen ersten beiden Harmonischen wurde skizziert. Außerdem ist die Amplitude der Nahfelder eingezeichnet. (b) Plasmonenspektrum eines asymmetrischen Gitters.

6.3 Studie am bekannten System des metallischen Gitters

Die Nahfeldlithographie mit dem ausgewählten Fotolack und Laser wurde zum Test der Methode an einem bekannten System durchgeführt. Plasmonische Anregungen auf metallische Gitter sind bereits mit unterschiedlichen Methoden untersucht worden [Kreiter, 2000][Barnes, 1996].

Als Gitter¹ wurde ein asymmetrisches Glas-Gitterprofil mit Silber bedampft. Dabei bestimmten Interferenzmuster bei der Herstellung den Abstand der Gitterstege mit $G = 770$ nm.

Bei symmetrischen Gittern lässt sich ein Plasmon anregen. Das asymmetrische Gitterprofil zeichnet sich dagegen dadurch aus, dass durch die Symmetriebrechung zwei unterschiedlich lokalisierte Plasmonen angeregt werden können. Im Vergleich zur ursprünglichen Resonanz ist ein Plasmon zu kleineren Wellenlängen hin verschoben und wird schmaler, das andere zu größeren Wellenlängen und wird breiter. Eine schmale optische Resonanz

¹Das Gitter wurde innerhalb der Dissertation von Maximilian Kreiter hergestellt und charakterisiert [Kreiter, 2000].

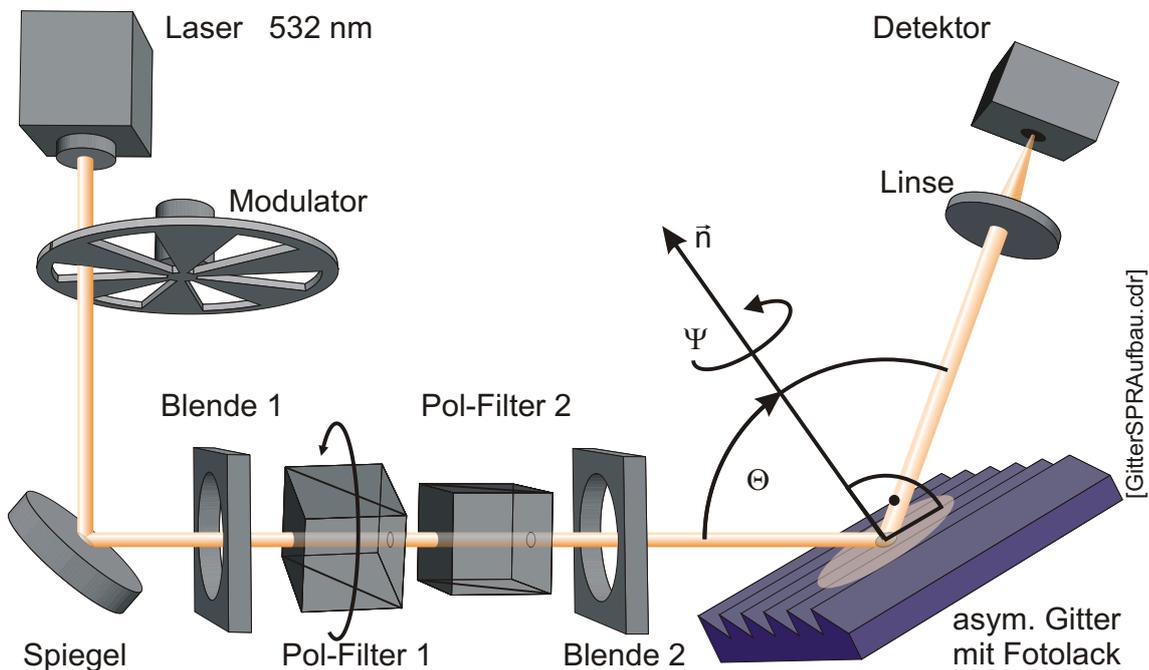


Abbildung 6.6: Konischer SPR-Aufbau. Ein polarisierter Lichtstrahl trifft auf die Probe. Der reflektierte Strahl wird in einem Detektor gemessen. Das Gitter lässt sich um seine Normale drehen und der Einfallswinkel wird mit einem Goniometer eingestellt.

bedeutet eine lange Kohärenzlänge des Plasmons bzw. eine breite Resonanz beschreibt eine kurze Kohärenzlänge. Daher wird die schmale Resonanz LRSP (engl. *Long range surface plasmon*) genannt und die breite Resonanz SRSP (engl. *Short range surface plasmon*) genannt [Kreiter, 2000][Sarid, 1981]. In Abb. 6.5a ist ein asymmetrisches Gitter mit seinen lokalisierten Plasmonen dargestellt. Die Gitterkonstante sei G . Für die Lage der lokalisierten Nahfelder ist die zweite Harmonische einer Fourierentwicklung des Gitterprofils bestimmend. In der Abbildung wurden die ersten beiden Fourierkomponenten skizziert. Die Feldamplituden der Plasmonen wurden ebenfalls eingezeichnet. Das LRSP hat seine maximale Feldamplitude im Maximum der zweiten Harmonischen. Das SRSP hat seine maximale Feldamplitude im Minimum der zweiten Harmonischen [Barnes, 1996].

Das Ziel ist, beide Plasmonen getrennt anzuregen. Die Selektion der Plasmonmoden wird über den Einfallswinkel des Laserstrahls vorgenommen, wie Abb. 6.5b zeigt. Lackstreifen kennzeichnen dann den Ort der Plasmonen. Die genaue Lage der beiden Plasmonen relativ zum Gitter ist unterschiedlich.

6.3.1 Versuchsaufbau am SPR-Aufbau in konischer Anordnung

Abb. 6.6 zeigt den Aufbau des Experiments. Das Gitter wird in einen konischen Aufbau² eingesetzt. Das Gitter wurde auf einen Motor montiert und kann um seine Normale \vec{n} um den Winkel Ψ gedreht werden (*Drehmesstisch: DMT, Owis, Staufen D*). Zusätzlich lässt sich die Probe über einen XY-Tisch lateral verschieben. Diese Einheit aus Motor und Probe ist auf einem Goniometer so befestigt (*Goniometer: 410a-1230X, Huber, Rimsting D*), dass die Achse des Goniometers die Gitteroberfläche streift.

Der Laserstrahl (*Nd:YAG Diodenlaser: 532 nm, 20 mW, PDL-DPGL-532-20, Polytec, Berlin D*) wird moduliert (*Chopper: OC 4000, LTI, AMCO D*), um ein Lockin-Prinzip anzuwenden (vgl. Kap. 6.2 aus [Rochholz, 2002] zum Prinzip der Lockin-Technik). Ein Spiegel koppelt den Laserstrahl auf die optische Achse des Experiments. Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass sie die Achse des Goniometers schneidet. Zur Justage des Strahls auf die optische Achse dienen die Blenden 1 und 2. Die Polarisation senkrecht zum Einfallswinkel wird durch den Pol-Filter 2 eingestellt. Der vorangestellte Pol-Filter 1 dient zur Abschwächung der Intensität in Kombination mit Pol-Filter 2. Mit dem Goniometer lässt sich der Einfallswinkel Θ einstellen. Der reflektierte Strahl wird von einer Linse auf den Fotodetektor (basierend auf einer Silizium-Fotodiode) fokussiert. Linse und Detektor sind auf einem Arm montiert, der wiederum an einem Goniometer befestigt ist. Dieses Goniometer hat dieselbe Achse wie das Goniometer der Probe. Der Detektor lässt sich dadurch auf den reflektierten Lichtstrahl ausrichten.

Die Motoren der beiden Goniometer und der Motor zur Drehung um den Winkel Ψ werden über eine Software angesteuert. Die Intensität des reflektierten Strahls wird mit dem Detektor gemessen. Ein Lock-in-Verstärker korreliert das Signal mit dem Referenzsignal des Modulators (*DSP Lock-in Amplifier: model 7260 BFP, EG&G, Wokingham UK*). Die Messung der Reflektivität $R = I/I_0$ in Abhängigkeit des Einfallswinkels wird ebenfalls über einen Rechner erfasst.

6.3.2 Durchführung der Nahfeldbelichtung am Gitter

Für das Experiment wird eine Glasprobe mit einem asymmetrischen Gitterprofil mit einer Periodizität von $G = 770$ nm verwendet. Das Gitter wird mit 70 nm Silber (*Feinsilber (Ag): 99,99%, granulate 0,7 – 1,5 mm, Balzers Materials, Balzers FL*) bedampft, so dass Oberflächenplasmonen an der Grenzschicht Luft-Silber angeregt werden können und das Glassubstrat nahezu keinen Einfluss hat.

Das eingebaute Gitter wird durch Drehen der Probe um den Winkel Ψ mit dem Motor so ausgerichtet, dass die Gitterstege parallel zur Einfallsebene stehen. Das Gitter wird mit

²Weitere Details zur Anregung von Gitterplasmonen in diesem Aufbau sind in der Dissertation von Maximilian Kreiter beschrieben [Kreiter, 2000].

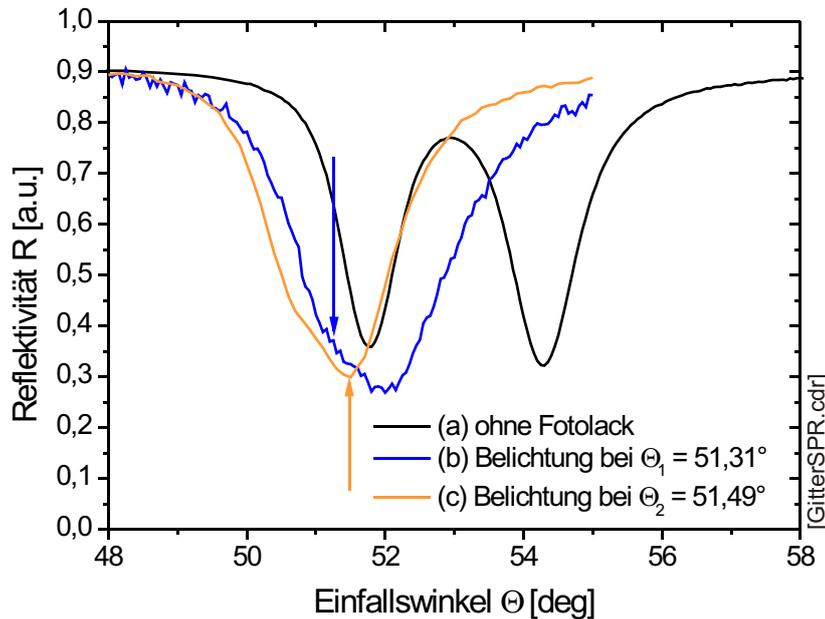


Abbildung 6.7: Oberflächenplasmonenspektrum des Gitters. (a) zeigt das Spektrum durch Variation des Einfallswinkels Θ des Silbergitters mit $G = 770$ nm. (b), (c) Das Gitterprofil wurde mit Fotolack beschichtet und das Spektrum mit verminderter Intensität aufgenommen.

transversalelektrischen Wellen angeregt. D. h. der elektrische Feldvektor steht senkrecht zur Einfallsebene, die durch den einfallenden Lichtstrahl und die Gitternormale aufgespannt wird.

Der Halter des Gitters wurde so konstruiert, dass das Gitter reproduzierbar eingesetzt werden kann. Zunächst wurde das Plasmonenspektrum an der Grenzfläche Luft-Silber durch Abfahren des Winkel Θ gemessen. Abb. 6.7a zeigt zwei getrennte Plasmonenresonanzen im Spektrum. Danach wurde das Gitter ausgebaut. Eine etwa 300 nm dicke Schicht Fotolack wurde unter Gelblicht mittels Aufspleudern (engl. *Spincoating*) auf das Gitter aufgetragen. Die Probe wurde lichtgeschützt wieder in den experimentellen Aufbau eingebaut. Bei nahezu Dunkelheit³ wurde das Plasmonenspektrum erneut gemessen. Die Intensität des Lasers wurde mithilfe des Pol-Filters 1 auf 0,1 % der ursprünglichen Intensität reduziert. Das Belichten der Probe wurde dadurch verhindert. Abb. 6.7b zeigt ein neues Spektrum von Oberflächenplasmonen an der Grenzfläche Fotolack-Silber. Die Plasmonen sind nicht mehr voneinander getrennt. Die Resonanzen überlagern sich. Das Plasmon (LR-SP) ist an der Flanke in Richtung kleinere Winkel Θ der Doppelresonanz zu erkennen. Der Einfallswinkel wurde auf $\Theta_1 = 51,31^\circ$ eingestellt, um das erste Plasmon anzuregen. Dabei ist zu beachten, dass auch das zweite Plasmon (SRSP) angeregt wurde.

³Das Labor des Spektrometers verfügte über kein Gelblicht.

Zur Belichtung wurde der Zerhacker und der Pol-Filter 1 entfernt. Die Probe wurde 5 min mit voller Intensität belichtet. Im Anschluss wurden die optischen Elemente wieder in den Strahlengang gestellt. Die Probe wurde lateral um etwa 4 mm verschoben. Das Plasmonenspektrum wurde erneut mit reduzierter Intensität gemessen (Abb. 6.7c). Dann wurde der Einfallswinkel auf $\Theta_2 = 51,49^\circ$ eingestellt, um das zweite Plasmon (SRSP) anzuregen. Es wurde analog zum ersten Plasmon (LRSP) belichtet.

Die Probe wurde nach der Belichtung negativ, gemäß der Parameter aus Abschnitt 6.2.2, prozessiert. Die Strukturen wurden mit dem REM (*Rasterelektronenmikroskop: Gemini 1530, Zeiss (LEO), Cambridge UK*) ausgewertet.

6.3.3 Auswertung der Lackstrukturen

Abb. 6.8 zeigt Ausschnitte der entwickelten Strukturen. Auf dem Gitter sind Lackstrukturen zu erkennen. Die schwarzen Regionen kennzeichnen den Fotolack, während die hellen Gebiete das Metall markieren. Abb. 6.8d zeigt eine Übersicht über die belichtete Region. Der Randstreifen ist das Übergangsgebiet von der überbelichteten bis unterbelichteten Region. Dort bildet der Fotolack Nahfelder ab. Das Muster wird teilweise vom Gitterprofil dominiert und wechselt in ein Muster mit ausgeprägten Lackstrukturen (Abb. 6.8a, b, c).

Das Ziel der Untersuchung ist die Lokalisierung der Feldüberhöhung anhand der Lage der Lackstrukturen. Bedingt durch die feinen Strukturen im Bereich von wenigen zehn Nanometern wirken die Strukturen *grob*. Mithilfe einer graphischen Filterung werden die Muster über einen größeren Ausschnitt gemittelt und ausgewertet.

Abb. 6.9a und b zeigen die REM-Aufnahmen von optimal belichteten Regionen. Die Bilder sind jeweils einer Plasmonenanregung mit zugehörigem Anregungswinkel Θ_1 bzw. Θ_2 zugeordnet. Die steile Gitterflanke zeigt sich durch eine feine weiße Linie. Innerhalb einer Gitterperiode sind zwei Linien polymerisiert. Dies entspricht genau der theoretischen Erwartung [Barnes, 1996]. Die beiden Plasmonmoden unterscheiden sich geringfügig durch ihre Lage auf dem Gitter. Zwei benachbarte Linien bilden ein Paar, das dazu tendiert, ineinander überzugehen. In Abb. 6.9a sind die Lackstege zwischen den steilen Gitterflanken (als dünne weiße Linie zu erkennen) dichter zueinander verschoben. Dagegen sind in Abb. 6.9b die Lackstege in Richtung der Gitterflanke zusammengerückt.

In Abb. 6.5 wurde die Lage der Plasmonen gezeigt, die aus der Theorie erwartet wurden. Theorie und Experiment haben gemeinsam, dass zwei lokalisierte Strukturen innerhalb einer Gitterperiode auftreten. Im Unterschied zur Theorie sind die Lackstege nicht äquidistant. Außerdem sind die Lackstege der LRSP-Anregung nicht in den Zwischenräumen der SRSP-Anregung lokalisiert. Abb. 6.7b bzw. c zeigen das durch den Fotolack die Resonanzen der beiden Plasmonen nicht klar voneinander getrennt waren, so dass die belichteten Strukturen jeweils eine Überlagerung aus beiden Plasmonen LRSP und SRSP darstellen.

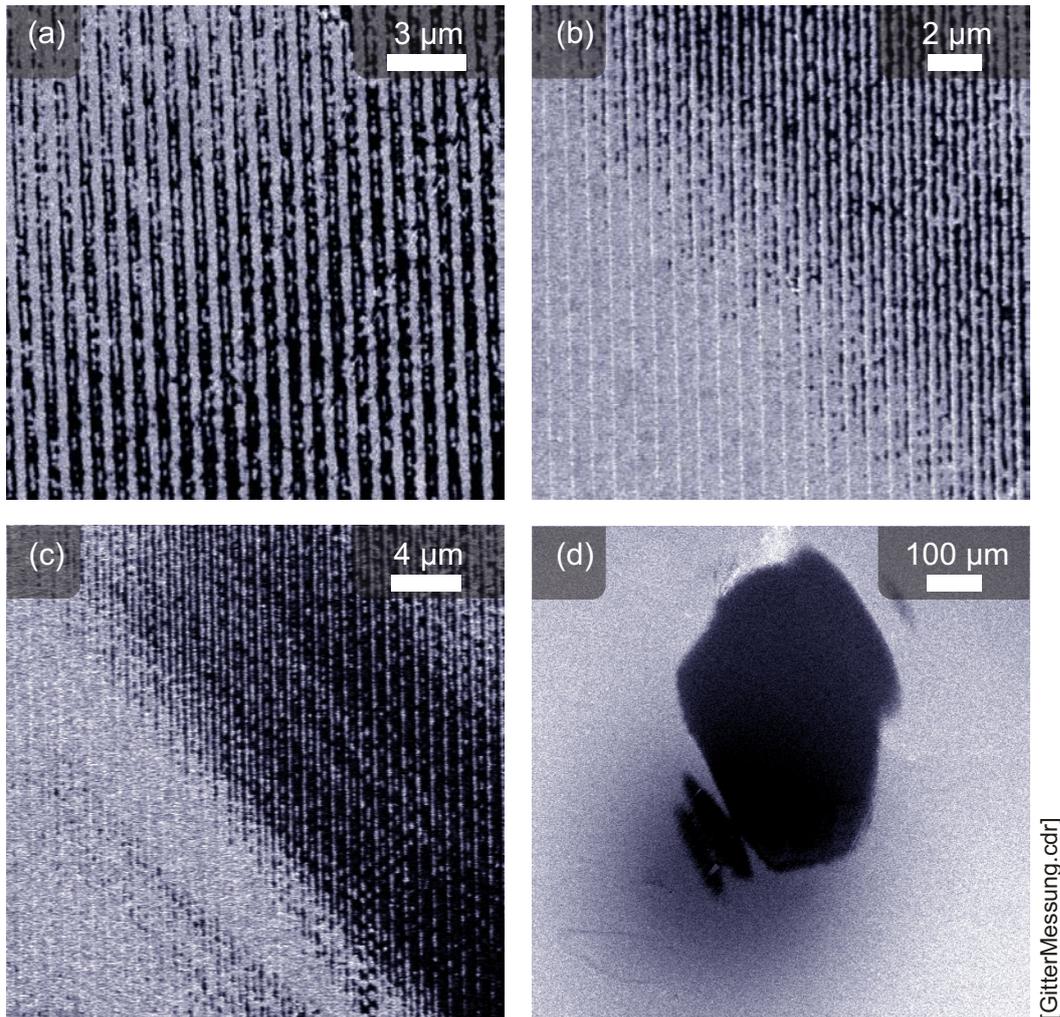


Abbildung 6.8: Laserfleck im Fotolack. (a) Optimale Belichtung für Θ_2 . (b), (c) Übergang von unbelichteter zu belichteter Region. (d) Der Fleck markiert den gesamten belichteten Bereich, der mit Fotolack bedeckt ist.

Ein Querschnitt liefert hier nicht sehr genaue Informationen über die Lage der Plasmonen. Im Folgenden wird eine Fouriertransformation auf die Bildausschnitte Abb. 6.9a und b angewendet. Durch Selektion der periodischen Komponenten und einer anschließenden Rücktransformation, entsteht ein Bild, das als Mittelung der periodischen Komponenten über den gesamten Ausschnitt interpretiert werden kann. Im Anschluss lässt sich anhand eines Querschnitts die mittlere Lage der Fotolackstege ermitteln.

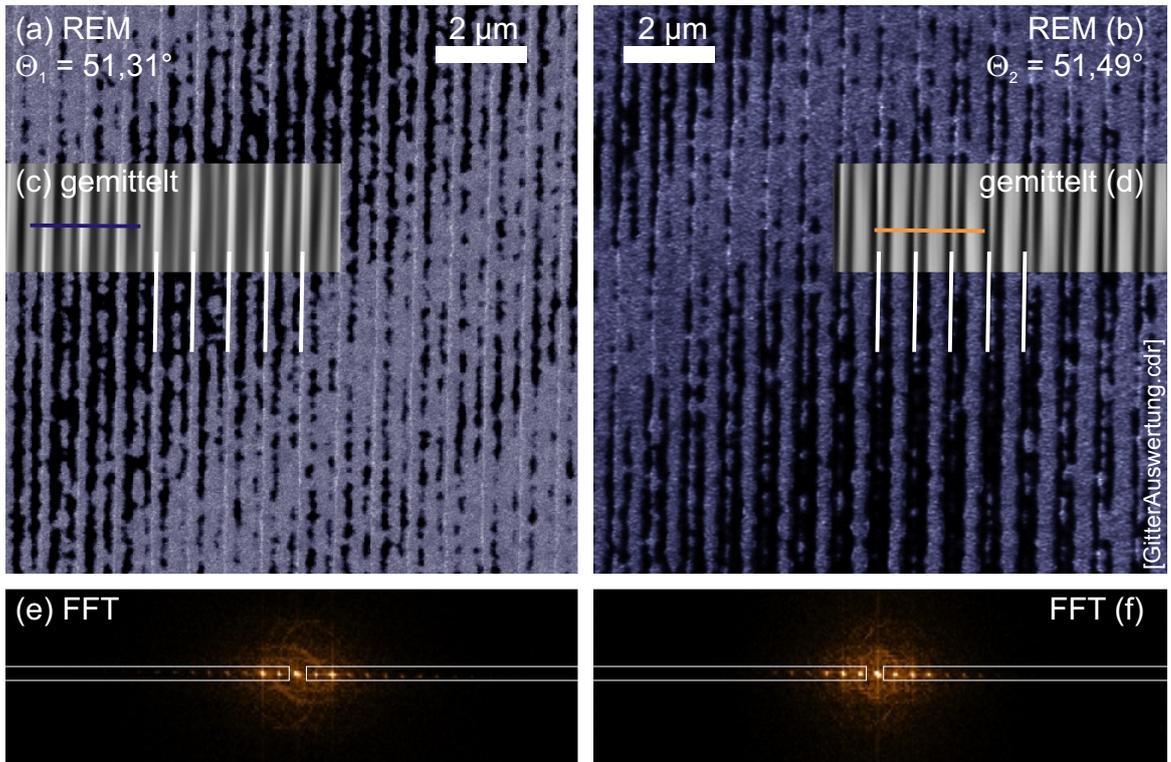


Abbildung 6.9: Gitterplasmonen in Fotolack. (a), (b) Fotolack bildet das Nahfeld ab. (e), (f) Fourier-Transformation von (a) bzw. (b). Die Auswahl zur Rücktransformation ist eingerahmt. (c), (d) Rücktransformation der Region.

Der gesamte Ausschnitt $f(x, y)$ (Abb. 6.9a und b) wurde gemäß

$$\hat{F}(k_x, k_y) = \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{y_1}^{y_2} dy f(x, y) e^{-ik_x x} e^{-ik_y y} \quad (6.1)$$

fouriertransformiert, wobei k_x und k_y die neuen Koordinaten der Fouriertransformierten $\hat{F}(k_x, k_y)$ von $f(x, y)$ darstellen. Die periodischen Anteile wurden nach der Transformation selektiert, um lokal stochastische Änderungen herauszufiltern. Abb. 6.9e und f zeigen die Fouriertransformierten. In der Mitte der Abbildungen liegt der Ursprung ($k_x = 0$ und $k_y = 0$). Die Punkte entlang der Horizontalen sind die Fourierkomponenten des gitterperiodischen Musters. Das Zentrum beschreibt einen konstanten Wert, der nicht relevant ist. Alle weiteren Muster, die jenseits der Punkte auf der Horizontalen liegen, liefern Strukturen, die das unregelmäßige Muster der ursprünglichen Abbildung beschreiben. Diese unregelmäßigen Muster werden entfernt. Dazu wurde in der Fouriertransformierten (Abb. 6.9e und f) zunächst der nicht-periodische Anteil, d. h. das Maximum bei Position $(0, 0)$ in horizontaler Richtung herausgenommen. In der Vertikalen sollen hingegen die Änderungen

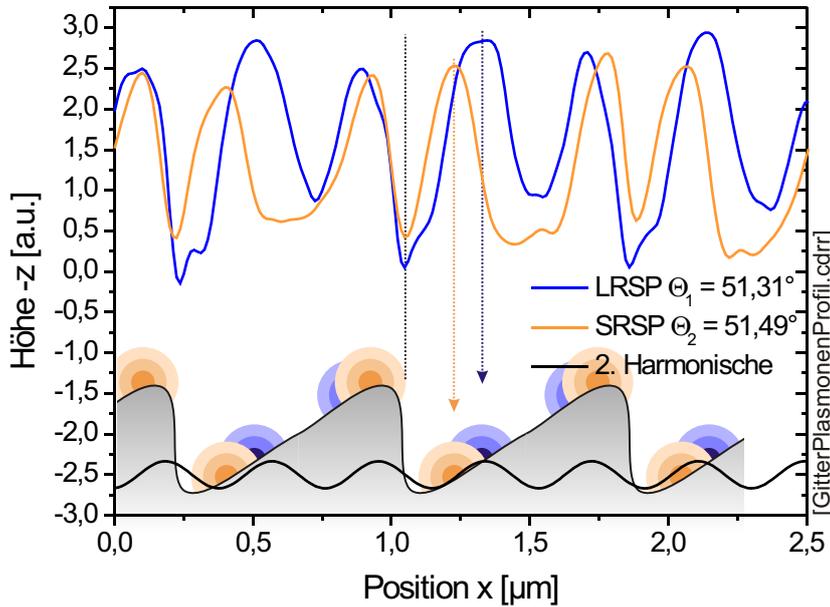


Abbildung 6.10: Profil der Gitterplasmonen. Querschnitte aus Abb. 6.9. Die Maxima der Höhenprofile wurden als lokalisierte Plasmonen auf das Gitterprofil übertragen. Zusätzlich ist die zweite Harmonische des Gitterprofils eingezeichnet.

unterdrückt werden. Deshalb wurde nur der zentrale Bereich um $k_y = 0$ ausgewählt. In den Abb. 6.9c und d sind die resultierenden Bereiche eingrahmt.

Eine Rücktransformation mit

$$\check{G}(x, y) = \frac{1}{2\pi} \int_{k_{x1}}^{k_{x2}} dk_x \int_{k_{y1}}^{k_{y2}} dk_y g(k_x, k_y) e^{ik_x x} e^{ik_y y} \quad (6.2)$$

liefert die Abb. 6.9c und d. Die Abbildungen stellen die Mittelung der gitterperiodischen Muster über den Bereich Abb. 6.9a bzw. b dar. Das Muster ist daher horizontal gitterperiodisch und in der Vertikalen nahezu unverändert. Daraus lässt sich mit einem beliebigen Querschnitt die Position der Lackstrukturen ermitteln.

Abb. 6.10 zeigt Querschnitte der gemittelten Topographien. Die Lackstrukturen liegen höher, liefern allerdings einen dunklen Kontrast. Aus diesem Grund wurde die Höhe als $-z$ aufgetragen. Es wird allerdings erwartet, dass die Verteilung der Feldmaxima einmal proportional zur Sinuskomponente der zweiten Harmonischen des Gitterprofils und einmal proportional zur Cosinus-Komponente ist [Barnes, 1995][Kreiter, 2002].

Das Plasmonenspektrum ohne Fotolack zeigt in Abb. 6.7 zwei getrennte Resonanzen. Die Resonanzen wurden durch die Fotolackschicht zusammengeschoben. Bei der Belichtung

wurden demnach jeweils Beimischungen der benachbarten Resonanz angeregt. Die Überlagerung führt zu den gemessenen Profilen. Bei Θ_1 sind große Anteile der Resonanz Θ_2 zu erwarten. Ebenso wird bei Θ_2 auch ein Anteil der Resonanz bei Θ_1 angeregt. Die Positionen der beiden Plasmonen sind deshalb nicht linear unabhängig (im Sinne der Nahfeldverteilung). Abb. 6.7 zeigt zwei unterschiedliche Profile. Jedes Profil wird von einer Plasmonenanregung Θ_1 bzw. Θ_2 dominiert. Da die Anregung des benachbarten Plasmons nicht unterdrückt werden konnte, ähneln die Fotolackstrukturen einander.

Mit diesem Fotolack wurde erfolgreich das Nahfeld abgebildet. Die Fotolackstrukturen markieren die Lage der erhöhten Nahfelder. Die Vorteile der Methode liegen im vergleichsweise einfachen experimentellen Aufbau und in der geringen Beeinflussung der dielektrischen Umgebung. Gleichwohl wurden auch hier die Plasmonen im Spektrum etwas verschoben. Nachteil ist die Begrenzung des Anregungsbereichs. Wellenlängen über 532 nm sind kaum realisierbar.

Die Nahfeldlithographie ist geeignet zur Untersuchung von Nahfeldern bis etwa 532 nm. Die Nutzung eines 2-Photonen-Prozesses wäre eine interessante Variation der Methode. Dabei könnte die Selektivität erhöht werden und der Wellenlängenbereich stärker in den roten Spektralbereich expandiert werden. Schließlich sind die maßgeblichen Resonanzen für Silber deutlich oberhalb von 400 nm und für Goldstrukturen oberhalb von 500 nm zu finden. Ein geeignetes Polymer zur Herstellung drei-dimensionaler Strukturen mit 2-Photonen-Prozessen wurde kürzlich entwickelt [Duan, 2004].

Zunächst ermöglicht die vorgestellte Methode die Untersuchung des Nahfeldes der Partikelresonanz von Nanosicheln bei 532 nm.

6.4 Nahfelduntersuchung an Nanosicheln

Die vorangegangenen Abschnitte zeigten, dass die Methode geeignet ist, Plasmonen in Fotolack abzubilden. In diesem Abschnitt wird das Nahfeld von Nanosicheln experimentell untersucht. Dazu wurden Nanosicheln präpariert und nahfeldlithographisch untersucht.

6.4.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Nanosicheln zeigen bei senkrechter Beleuchtung mehrere Resonanzen im Extinktionsspektrum. Es bedarf im Vergleich zu Abschnitt 6.3.1 keines schrägen Einfallswinkels und keines Goniometeraufbaus, um die Probe in einem definierten Winkel zu beleuchten. Der Aufbau ist in Abb. 6.4a dargestellt. Der Laserstrahl wird senkrecht auf das Substrat gerichtet, um den Fotolack durch Nahfelder zu belichten.

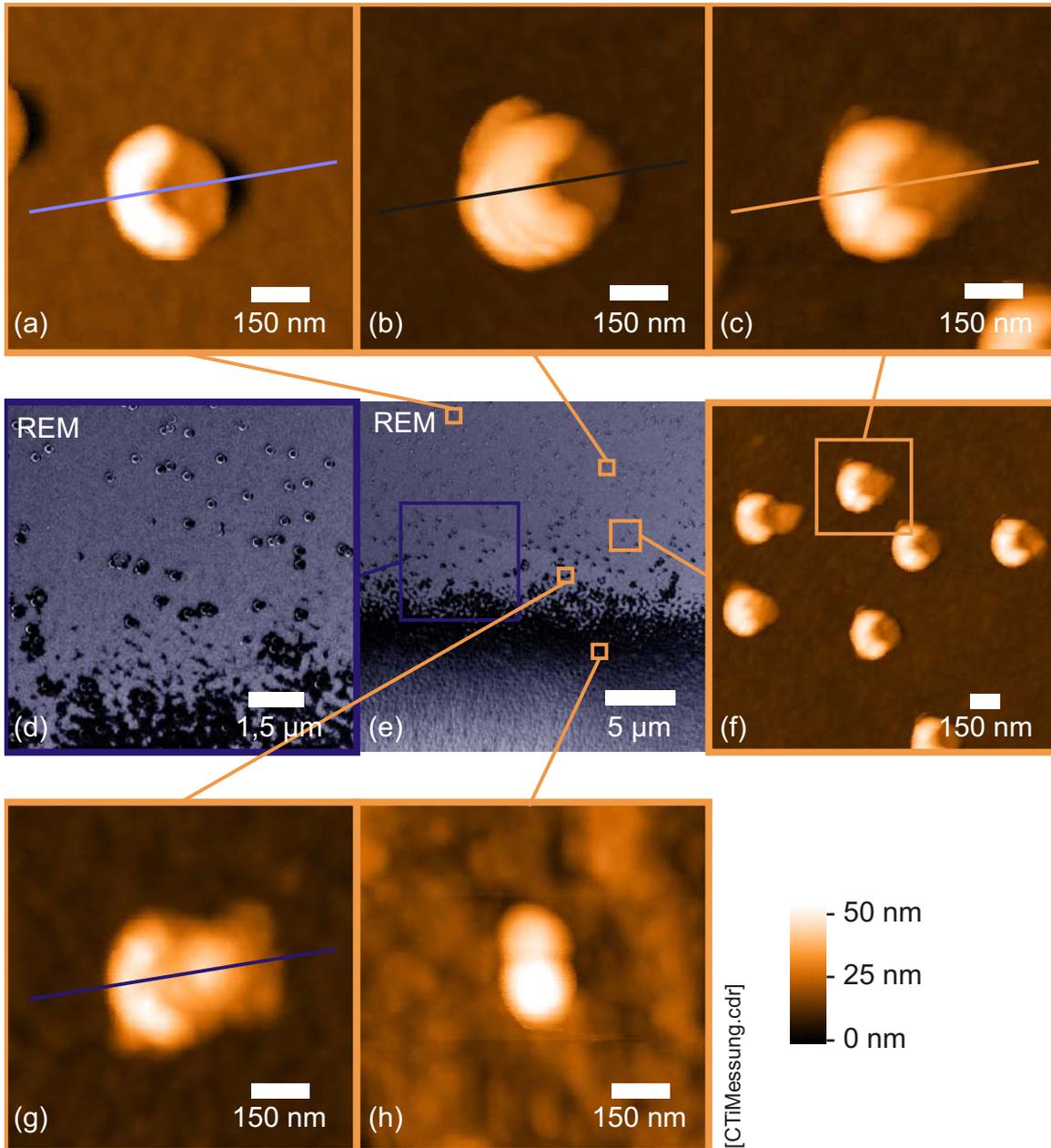


Abbildung 6.11: Abbildung von Nahfeldern an Nanosicheln. (a)-(h) zeigen Ausschnitte von (e). Für (a)-(c) und (f)-(h) nimmt die Intensität der Belichtung zu. (Die AFM-Aufnahmen sind nicht exakt an den eingezeichneten Positionen des REM-Bildes (e) entstanden, aber sie repräsentieren den entsprechenden Bereich.

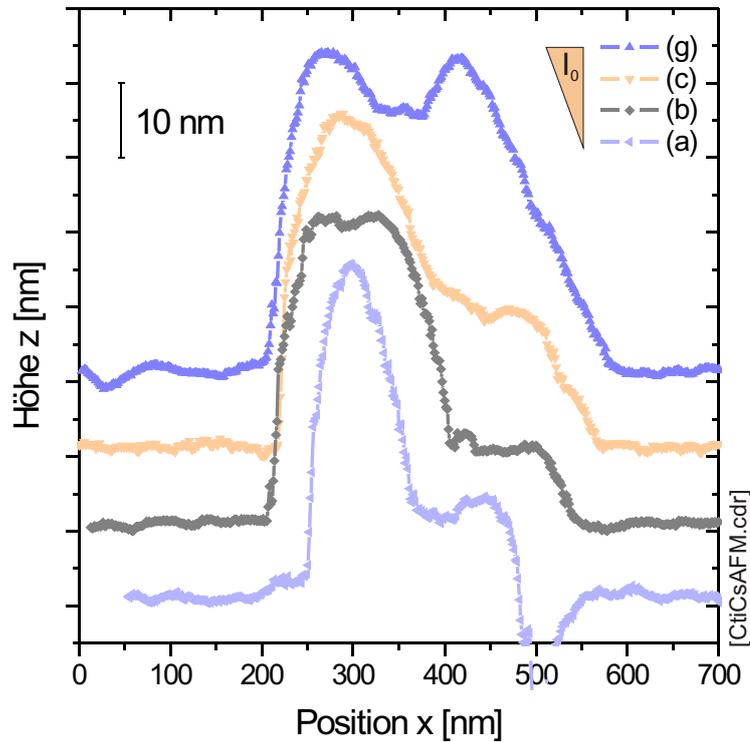


Abbildung 6.12: Höhenprofil der Fotalackstruktur. Es wurden Querschnitte durch einzelne Nanosicheln mit Fotalack von AFM-Aufnahmen aus Abb. 6.11 dargestellt. I_0 symbolisiert die Intensität des einfallenden Lichtstrahls. Zur besseren Übersicht wurden die Querschnitte vertikal zueinander verschoben.

Ein Glassubstrat (*Objekträger: Reinweißes Glas, Menzel, Braunschweig D*) wurde mit Nanosicheln bedeckt ($D_{Maske} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 0^\circ$, Au, $d_{Film} = 40 \text{ nm}$). Das UV/Vis/NIR-Spektrometer liefert im Spektrum der Nanosicheln ohne Fotalack eine Resonanz bei 541 nm (vgl. Abschnitt 4.6). Die Partikelresonanz bei Kugeln in Abschnitt 3.5 zeigt, dass eine hochbrechende Umgebung diese Resonanz um wenige Nanometer in den roten Spektralbereich verschiebt. Die Partikelresonanz hat jedoch eine Breite von etwa 99 nm (vgl. Tab. 4.2), so dass die Nanosicheln weiterhin durch den Laser resonant angeregt werden. Nach dem Aufbringen des Fotalacks mit einer Filmdicke von etwa 300 nm wird die Probe 5 min lang mit dem Laser belichtet und gemäß Abschnitt 6.2.2 negativ prozessiert (*Nd:YAG Diodenlaser: 532 nm, 20 mW, PDL-DPGL-532-20, Polytec, Berlin D*).

6.4.2 Auswertung der Plasmonenabbildung

Die Topographie wurde mittels AFM und REM gemessen (*Rasterkraftmikroskop: Dimension 3100, Nanoscope IV Controller; closed loop system, Veeco Instruments, Mannheim D*). Abb. 6.11 zeigt die Aufnahmen. Im Zentrum des Laserstrahls wurde der Fotolack überbelichtet. Dieser Bereich ist makroskopisch mit einem Durchmesser von 1 mm gut zu erkennen. Die Fotolackstrukturen sind wieder durch Überbelichtung im Zentrum des Flecks und Unterbelichtung im Randbereich gekennzeichnet.

Abb. 6.11e zeigt den Randbereich der überbelichteten Region. In der unteren Hälfte wurde der Fotolack vollständig belichtet, es sind keine Strukturen erkennbar. In der oberen Hälfte sind ausschließlich Nanosicheln ohne Fotolack zu erkennen. Eine Vergrößerung der Übergangszone ist in Abb. 6.11e dargestellt. Die Nanosicheln sind in unterschiedlichen Abstufungen mit Fotolackstrukturen versehen.

Der Aussenbereich (Abb. 6.11a) zeigt sichelförmige Objekte. Diese Objekte sind vergleichbar zur unbelichteten Topographie in Abb. 2.10. Mit weiterer Annäherung von der unbelichteten zur überbelichteten Region baut sich eine dünne Schicht aus Fotolack an der Oberfläche der Nanosicheln auf und ein Bereich zwischen den beiden Enden tritt hervor. Abb. 6.11b zeigt bereits eine Verdickung der Nanosichel. Mit zunehmender Belichtungsstärke zeigt sich in der Öffnung der Nanosicheln eine Fotolackstruktur, wie Abb. 6.11c und Abb. 6.11d zeigen. Abb. 6.11g zeigt durch den Punkt im Zentrum ein hohes Nahfeld. Abb. 6.11h zeigt die Topographie in einer Zone, in der die Belichtungsstärke bereits so hoch ist, dass sogar der nichtverstärkte Fotolack belichtet wurde. Die Nanosicheln sind vollständig durch den Fotolack bedeckt. In diesem Bereich sind runde Strukturen zu finden, die möglicherweise das Nahfeld des Zentrums der Nanosicheln darstellen.

Um die Verteilung des Nahfeldes genauer zu untersuchen, wurden Querschnitte der Topographien verglichen, die in Abb. 6.12 dargestellt sind. Abb. 6.12a zeigt den Querschnitt aus einer unbelichteten Region. Bei Annäherung an die Region stärkerer Anregung, d. h. stärkerer Nahfelder, lässt sich folgendes erkennen: Die Nanosicheln werden dicker bzw. wurden mit einer dünnen Fotolackschicht belegt. Damit ist das Nahfeld an der Oberfläche der Nanosicheln verstärkt (vgl. Abb. 6.12b). Bei höherer Intensität wird diese Schicht geringfügig dicker. Das bedeutet, das Nahfeld hat eine begrenzte Reichweite in der Größenordnung von 50 nm, denn dicker wird diese Schicht nicht. Gleichzeitig wird ein erhöhtes Nahfeld im Zentrum durch den Fotolack nachgewiesen (Abb. 6.12g).

Die Rechnungen aus Abschnitt 3.9 zeigen erhöhte Nahfelder entlang der Objekte und eine starke Ausprägung an den Spitzen bzw. in der Öffnung der Objekte. Das Experiment zeigt, dass in der Öffnung das Nahfeld besonders stark ausgeprägt ist und deckt sich mit der Lösung des Nahfeldes von Abb. 3.12i und ii. Der Öffnungswinkel im Experiment ist deutlich größer. Die Rechnung liefert für größere Öffnungswinkel eine starke Lokalisierung an

den Spitzen. Für diese Diskrepanz gibt es zwei Erklärungen: Erstens, die Nahfelder der Partikelresonanz wurden nicht berechnet, da in diesem Spektralbereich die Rechnung *instabil* ist. Zweitens, können die Nahfelder durch das Substrat und den Fotolack deformiert werden, so dass sich das Bild aus dem Experiment ergibt. Weiterhin ist zu beachten, dass die Resonanz bei 541 nm nicht optimal durch den Laser (mit $\lambda = 532$ nm) angeregt wurde. Durch den Fotolack wurde die Resonanz um wenige Nanometer in den roten Spektralbereich geschoben, so dass die Nanosicheln bei optimaler resonanter Anregung noch höhere Nahfelder zeigen würden. Das Experiment zeigt, dass diese Tatsache ein untergeordnetes Problem darstellt, da zum Einen Nahfelder abgebildet wurden und zum Anderen die Partikelresonanz eine Breite von 99 nm aufweist (vgl. Tab. 4.2), so dass die Nanosicheln resonant angeregt wurden.

Parallel zu diesem Ansatz der Nahfelduntersuchung wurden Messungen mit einem Photo-Emissionselektronen-Mikroskop (PEEM) durchgeführt [Cinchetti, 2005]. Das Nahfeld von der (vergleichbaren) Partikelresonanz wurde bei Silber-Nanosicheln untersucht. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls ein starkes Nahfeld im Zentrum, wie in Anh. D.3 gezeigt wird.

Kapitel 7

Anwendung in der Sensorik

Die Nanosicheln zeichnen sich durch charakteristische optische Resonanzen aus. In diesem Kapitel wird ihr Potential in der Sensorik untersucht. Lokalisierte und hohe Nahfelder bedeuten eine intensive Wechselwirkung mit der unmittelbaren Umgebung. Die dielektrische Umgebung der Nanosicheln wurde verändert und die Änderungen im Spektrum untersucht. Daraus lässt sich Potential für den Einsatz als Sensor herleiten.

Nach einer Einführung wird in Abschnitt 7.2 und 7.3 zunächst die Empfindlichkeit auf Flüssigkeiten mit verschiedenen Brechungsindizes untersucht. Dies steht zwar nicht im Fokus der Sensorik, allerdings lässt sich an diesem System der physikalische Mechanismus gut studieren.

In der Sensorik werden nanoskopische Mengen selektiv von den Metallstrukturen gebunden und durch das Nahfeld nachgewiesen. Deshalb wird in Abschnitt 7.4 und 7.5 ein realistischeres System beschrieben. Die Probe wurde mit einer organischen Monolage bedeckt und untersucht.

7.1 Grundlagen der Sensorik

Abb. 7.1a veranschaulicht die Funktionsweise eines Chemo- oder Biosensors. Ein Analyt befindet sich in einer Lösung und soll nachgewiesen werden. Die Sensoroberfläche ist komplementär zum Analyt chemisch bzw. biologisch [Schmid, 2004] funktionalisiert: mit dem Rezeptor. Dieser bindet selektiv den zu untersuchenden Analyt. Diese lokale Veränderung wird in ein messbares Signal umgewandelt.

Typische Systeme in der biologischen und medizinischen Anwendung sind u. a. Streptavidin-Biotin [Knoll, 2000], Antikörper-Antigen [Berger, 1998], Protein-Adsorption auf selbstorganisierten Monoschichten [Frey, 1995][Mrksich, 1995], sowie DNA und RNA

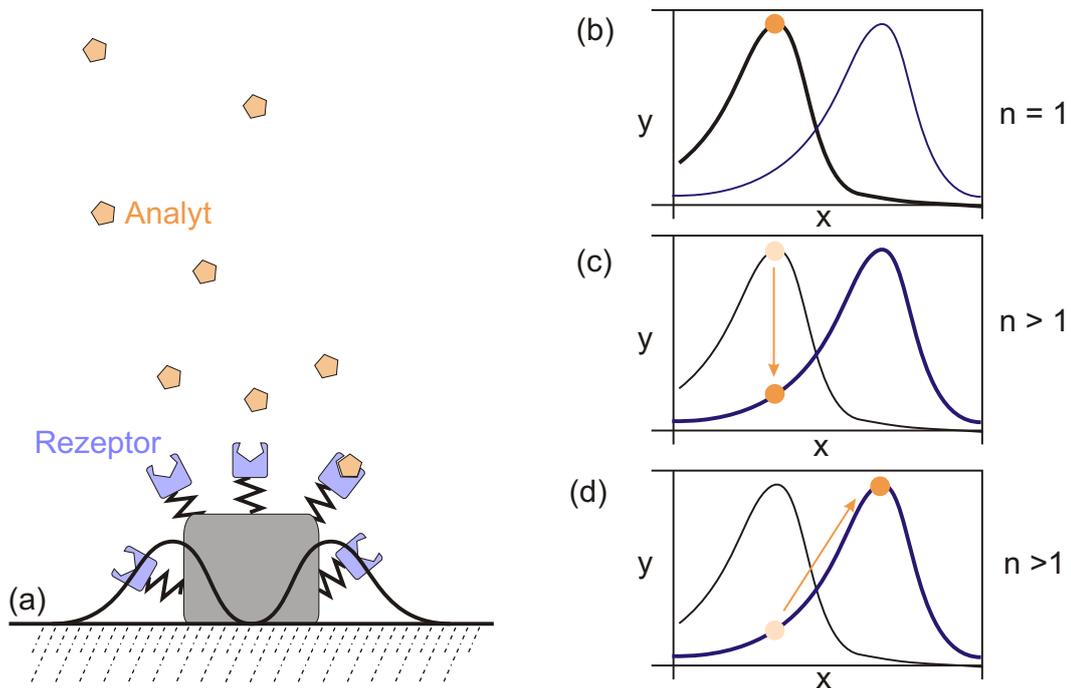


Abbildung 7.1: Prinzip eines optischen Sensors. (a) Das Metallobjekt ist mit einem Rezeptor funktionalisiert, an den das Analyt in einer Lösung anbindet. Die dielektrisch veränderte Umgebung tritt mit dem Nahfeld in Wechselwirkung und beeinflusst die Resonanzeigenschaften. (b) Das Metallobjekt wird resonant angeregt. (c) Erhöhen des Brechungsindex der Umgebung, bewirkt eine Rotverschiebung der Resonanzwellenlänge (hier x). Das Metallobjekt bewegt sich aus der Resonanz. (d) Durch Vergrößern der Wellenlänge werden wieder die Resonanzbedingungen des Objekts hergestellt.

Hybridisierung [Jordan, 1997]. Mit diesem Konzept lassen sich Assoziations-, Dissoziationsvorgänge und Affinitäten direkt beobachten [Liebermann, 2000].

Das Andocken des Analyts an den Rezeptor wird meist mit elektrochemischen, piezoelektrischen oder optischen Methoden ausgelesen. Ein elektrochemisches Verfahren wertet beispielsweise die Veränderung der Impedanz der Grenzfläche aus. Mit Mikrowaagen werden Masseänderungen auf einem (piezoelektrischen) Schwingquarz gemessen. Weitere Ansätze zum Nachweis von Biopolymeren auf Oberflächen umfassen Tunnelmikroskopie [Rabe, 1992] und Rasterkraftmikroskopie [Yang, 1993]. Basierend auf Rasterkraftmikroskopen wird die Oberseite eines *Cantilevers* (dt. AFM-Ausleger) funktionalisiert und das Andocken des Analyts durch eine Veränderung der mechanischen Resonanz nachgewiesen [Fritz, 2000].

Viele optische Verfahren nutzen evaneszente Nahfelder an Grenzflächen [Knoll, 1991][Raether, 1988]. Licht wird aus dem Fernfeld in das Nahfeld gekoppelt

und ermöglicht dadurch das Auslesen lokaler Informationen der Grenzfläche. Ein Vorteil der optischen Methoden ist der vergleichsweise experimentell einfache und kostengünstige Aufbau. Ebene Wellenleiter, optische Fasern und Oberflächenplasmonen haben solche evaneszente Lichtwellen als gemeinsame Grundlage. Änderungen der dielektrischen Umgebung werden in ein messbares Signal umgesetzt. Wellenleiter werden aus einer dünnen Schicht eines Mediums aufgebaut, das optisch dichter ist als das umgebende [Lukosz, 1988][Busse, 2002]. Unter entsprechenden Bedingungen kann Licht in die Ebene eingekoppelt werden, so dass das Licht unter Totalreflexion entlang der Ebene propagiert. Die angeregte Wellenleitermode zeichnet sich durch ein evaneszentes Feld an der Grenzfläche aus. Dieses Feld tritt mit einer funktionalisierten Oberfläche in Wechselwirkung und verändert dadurch den Wellenvektor der Wellenleitermode, der über einen Einkoppelwinkel bestimmt werden kann. Techniken mit optischen Fasern sind diesem Prinzip ähnlich, jedoch unterscheiden sie sich im experimentellen Aufbau.

Auf einer Metalloberfläche können mit einem einfallenden Lichtstrahl Oberflächenplasmonen angeregt werden [Kretschmann, 1971][Otto, 1968]. Diese Plasmon-Polaritonen¹ werden von Nahfeldern an der Grenzfläche begleitet. Durch resonante Anregung des Metallfilms werden Feldverstärkungen von einigen Größenordnungen erzielt. Die hohen Felder entsprechen starken Wechselwirkungen entlang einer funktionalisierten Grenzfläche, so dass hohe Sensitivitäten erreicht werden. Durch die Wechselwirkung verändert sich der Wellenvektor, der über den Einkopplungswinkel bestimmt wird. Dadurch kann quantitativ auf die molekulare Kinetik zurückgeschlossen werden. Studien an organischen Mono- und Multilagen auf metallischen Filmen [Pockrand, 1977] bereiteten den Weg für den Nachweis von Gasen [Nylander, 1982] und biosensorische Anwendungen [Liedberg, 1983]. In Kombination mit fluoreszenz-markierten Analyten gelang der Nachweis von attomolaren Konzentrationen [Yu, 2004].

Oberflächenplasmonen-Polaritonen sind auf eine Propagation innerhalb der Ebene eingeschränkt. Durch eine weitere Einschränkung der Propagation von Lichtwellen, können die Nahfelder stärker lokalisiert und erhöht werden. Ziel ist es, die Sensitivität zu steigern, um Einzelmoleküle aufzulösen und zu beobachten. Das Rechenbeispiel aus Abb. 3.5 zeigt die Empfindlichkeit der Resonanz von Goldkolloiden auf Veränderungen der dielektrischen Umgebung. Gl. 3.13 zeigt die Abhängigkeit der Resonanz von der dielektrischen Umgebung. Die Position der Resonanz wird durch

$$\varepsilon'(\omega) = -2\varepsilon_m \quad (7.1)$$

bestimmt, wobei ω die Kreisfrequenz des anregenden Lichts ist, $\varepsilon'(\omega)$ der Realteil der dielektrischen Funktion des Metalls und ε_m die dielektrische Konstante des umgebenden

¹Plasmonen sind Schwingungen des Elektronengases. Oberflächenplasmonen existieren an der Grenzfläche von Metall zu einem Dielektrikum und werden dort von Polarisation begleitet, so dass der Begriff Plasmonen-Polaritonen die Anregung an der Grenzfläche vollständig beschreibt.

Mediums. Die lokale dielektrische Konstante steigt beim Anbinden eines Analyts an ein funktionalisiertes Nanoobjekt. In Gl. 7.1 beschreibt ε_m die dielektrische Konstante einer homogenen Umgebung. Für ein detailliertes Verständnis müsste in der Rechnung ein System verschiedener dielektrischer Schichten angenommen werden, die in Abhängigkeit der Entfernung vom Objekt unterschiedlich die Resonanzeigenschaften beeinflussen. Vereinfacht kann angenommen werden, dass das Nahfeld eine definierte Reichweite habe, so dass eine geeignete Mittelung der dielektrischen Konstante in diesem Bereich einen Wert für ε_m liefert. Diese Veränderungen der gemittelten dielektrischen Konstante ε_m bewirken eine Verschiebung, wie in Gl. 7.1 beschrieben. Der Verlauf des Realteils der dielektrischen Konstante ist (näherungsweise) monoton fallend mit wachsender Anregungsfrequenz (vgl. Abschnitt 3.3). Die Resonanz verschiebt sich dadurch in den roten Spektralbereich. Über die Änderung des Farbspektrums von funktionalisierten Goldkolloiden konstruierten Mirkin und Mitarbeiter einen DNA-Sensor [Elghanian, 1997][Storhoff, 1998].

In der Sensorik wird sich zunutze gemacht, dass die Zone der Wechselwirkung durch eine charakteristische Länge σ_{NF} des Nahfeldes begrenzt ist. Diese Länge beträgt bei Oberflächenplasmonen-Polaritonen einige hundert Nanometer. In der Anwendung als Sensor werden Schichten mit einer Dicke von wenigen Nanometern aufgebracht. Dementsprechend ist die dielektrische Konstante ε_m der Umgebung, wie sie beispielsweise in Gl. 7.1 verwendet wird, als mittlere dielektrische Konstante innerhalb der Wechselwirkungszone zu verstehen. Eine dickere niederbrechende Schicht wird im Ergebnis die Resonanz um den gleichen Betrag ins Rote verschieben, wie eine dünne hochbrechende Schicht.

Metallische Nanoobjekte, optimiert auf hohe lokalisierte Nahfelder, sind hervorragende Bausteine, um einen Sensor zu konstruieren, der sensitiv auf stark lokalisierte Prozesse reagiert. Resonanzbedingungen wie Gl. 7.1 lassen ebenfalls für andere Geometrien Verschiebungen im Spektrum erwarten, wie Abb. 7.1b bis d illustrieren. Silber-Nanodreiecke wurden mit dem System Biotin-Streptavidin in der Verwendung als Biosensor vorgestellt [Haes, 2002]. Darüber hinaus wurde die Adsorption von Thiolen auf Silber-Nanodreiecken mit Zeptomol-Sensitivität in Echtzeit beobachtet [McFarland, 2003].

Die Nanosicheln stellen optimierte optische Nanoantennen mit lokalisierten Feldern an ihren Spitzen und in der Öffnung dar. Eine Messreihe soll daher zeigen, inwiefern das Extinktionsspektrum auf Veränderungen der Umgebung reagiert, um das Potential als Sensor zu untersuchen.

7.2 Messung in Flüssigkeiten

In diesem Abschnitt wird das Extinktionsspektrum einer Probe von Nanosicheln mehrfach gemessen. Dabei bedecken verschiedene Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Brechungsindizes die Probe. An diesem vereinfachten System einer Flüssigkeitsschicht mit *unendlicher*

Tabelle 7.1: Messreihe der verschiedenen Dielektrika. Die Nanosicheln werden nacheinander mit Dielektrika bedeckt und gemessen. Die Nummerierung entspricht der chronologischen Reihenfolge.

Nr.	Dielektrikum	Br.-index
1	Luft	1,00
2	Ethanol <i>(Absolutes Ethanol (C₂H₅OH): HPCL grade, Fisher Scientific, Leicestershire UK)</i>	1,36
3	Luft	1,00
4	Ethanol <i>siehe Nr. 2</i>	1,36
5	Luft	1,00
6	Wasser <i>(MilliQ (H₂O): 18,2 MΩ cm, Millipore, Billerica USA)</i>	1,33
7	Luft	1,00
8	Indexöl 1 <i>(Immersionöl: Serie A, Cert. Ref. Index Liqu., Cargille Laboratories, New York USA)</i>	1,700
9	Luft	1,00
10	THF <i>(THF (C₄H₈O): stabilisiert, p.a., Acros Organics, New Jersey USA)</i>	1,40
11	Luft	1,00
12	Indexöl 2 <i>(Immersionöl: Serie A, Cert. Ref. Index Liqu., Cargille Laboratories, New York USA)</i>	1,524

Dicke lassen sich die physikalischen Grundlagen untersuchen. Die Messung mit einer Flüssigkeitsschicht liefert eine Verschiebung im Spektrum, die sich von der Messung an einem dünnen Film unterscheidet. Dadurch ergeben sich zwei Messpunkte, aus denen die Reichweite des Nahfeldes mit einem einfachen Modell hergeleitet werden kann.

Um Aussagen für den Einsatz als Sensor zu treffen, wurden die Veränderungen im Extinktionsspektrum untersucht und getestet, ob sich die Nanosicheln verändern. D. h. eine Rückkehr zum Referenzmedium sollte stets zum selben Ergebnis führen.

Es wurde Quarzglas (*Quarzglas: Suprasil, Heraeus, Hanau D*) mit Nanosicheln ($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 0^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 40 \text{ nm}$) präpariert. Nach jeweils einer Messung wurde die Probe mit Ethanol (*Absolutes Ethanol (C₂H₅OH): HPCL grade, Fisher Scientific, Leicestershire UK*) gereinigt und trocken geblasen. Damit wird die Probe wieder in einen definierten Ausgangszustand mit trockener Oberfläche gebracht.

Die besonderen Herausforderungen dieses Experiments liegen darin, dass die Flüssigkeiten teilweise leicht flüchtig sind und abgedeckt werden müssen. Außerdem sollten die Flüssigkeitsfilme hinreichend dünn aufgetragen werden, damit die nahinfraroten Kombinations-

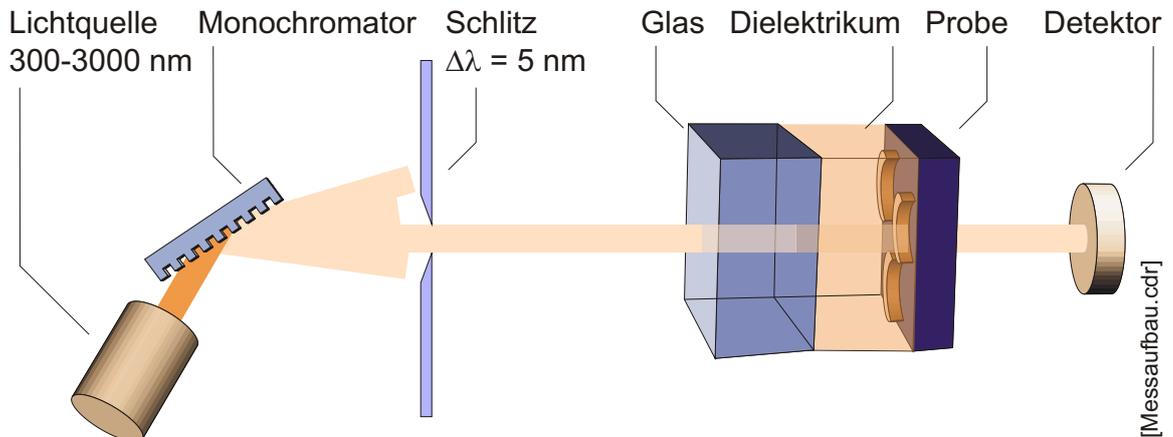


Abbildung 7.2: Aufbau zur Messung von Dielektrika im Nahfeld. Die Spektren werden im UV-vis-IR-Spektrometer gemessen. Ein monochromatischer Lichtstrahl passiert eine Flüssigkeitszelle und trifft auf den Detektor.

und Oberschwingungen der Flüssigkeiten nicht das Spektrum der Resonanzen überlagern. Im Besonderen würde ein dicker Wasserfilm kein Licht im nahen Infrarot transmittieren.

Das Problem wurde hier gelöst, indem die Flüssigkeit auf die Probe aufgetropft und mit einem Objektträger (*Quarzglas: Suprasil, Heraeus, Hanau D*) abgedeckt wurde. Die Kapillarkräfte hielten dabei Probe und Objektträger planparallel und minimierten gleichzeitig die Verdunstungsoberfläche und Filmdicke. Die Nanosicheln waren dementsprechend durch einen Flüssigkeitsfilm in der Größenordnung von $50 \mu\text{m}$ bedeckt. Das dielektrische Medium koppelt über das Nahfeld an die Nanosicheln. Die Nahfelder dringen typischerweise mit einer Länge, die der Wellenlänge des anregenden Lichts entspricht, in das umgebende Medium ein. Damit ist die Filmdicke ausreichend, um für das Nahfeld eine unendliche Dicke darzustellen.

Die dielektrische Umgebung wurde nacheinander durch Aufbringen verschiedener Flüssigkeiten verändert. Tabelle 7.1 listet die Reihenfolge der unterschiedlichen Flüssigkeiten auf.

Die Extinktionsspektren wurden in einem UV/Vis/NIR-Spektrometer (*UV/Vis/NIR Spectrometer: Lambda 900, PerkinElmer, Boston USA*) gemessen. Abb. 7.2 zeigt den Messaufbau (vgl. Anhang B.1). Ein monochromatischer Lichtstrahl trifft auf die Probe. Das Extinktionsspektrum $A(\lambda)$ resultiert aus der Transmission T gemäß $A = -\log(T)$. Die Messungen wurden auf die Spektren des Substrats und der Abdeckung normiert, d. h. auf zwei Glasscheiben ohne Nanostrukturen. Die beiden Glasscheiben wurden in einem Abstand von einigen Millimetern aufgestellt, so dass keine Interferenz durch den Spalt der beiden Platten entstehen kann.

Bei der Durchführung wurden abwechselnd Proben mit und ohne Flüssigkeit gemessen, um sicherzustellen, dass die Flüssigkeit die Probe nicht verändert und reproduzierbare Ergebnisse liefert.

7.3 Ergebnisse

Abb. 7.3 zeigt die gemessenen Spektren. In Abb. 7.3a sind die Extinktionsspektren der Nanosicheln in Luft dargestellt. Das Spektrum und damit die Probe verändert sich während der gesamten Messreihe kaum. Van Duyne beobachtete irreversible Formänderungen an seinen Dreiecken [van Duyne, 2004]. Berücksichtigt werden muss, dass vor Messung 9 ein Immersionsöl eventuell nicht perfekt entfernt wurde. Die Rückkehr in einen definierten Ausgangszustand ermöglicht reproduzierbare Ergebnisse für eine Anwendung in der Sensorik.

Flüssigkeiten auf den Nanosicheln liefern Extinktionsspektren, wie sie Abb. 7.3b zeigt. Eine höher brechende dielektrische Umgebung verschiebt die Resonanz in den roten Spektralbereich. Die Halbwertsbreite bleibt weitgehend unverändert. Bei Messung 10 von THF tritt etwa zwischen 1150 nm und 1200 nm eine Unregelmäßigkeit im Spektrum auf. THF ist sehr leicht flüchtig. Aus diesem Grund wurde während der Messung das Spektrometer kurz geöffnet und einige zusätzliche Tropfen zwischen Probe und Objektträger getropft, um ein Austrocknen zu verhindern. In diesem Zeitraum wurde die Messung gestört.

Im Spektralbereich ab 1500 nm treten teilweise Absorptionsbanden der Flüssigkeiten auf. Spektren der Flüssigkeiten aus der Literatur zeigen ausgeprägte Valenz- und Deformationsschwingungen ab 2900 nm. Die beobachteten Absorptionsbanden im nahen Infrarot resultieren aus Kombinations- bzw. Oberschwingungen jener Schwingungen (Kap. 2 aus [Hesse, 1995]).

Für die weitere Auswertung der Messung werden die Positionen der Resonanzen exakt bestimmt und mit dem Brechungsindex n in Relation gesetzt. Zur exakten Bestimmung der Resonanz wird die Extinktion gegen die Photonenergie $E = hc/\lambda$ aufgetragen. Dabei ist h die Planck-Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Die Spektren lassen sich dann durch eine Linearkombination von Lorentzkurven anpassen (vgl. Kap. 4.3.2 und Anh. D.1). Abb. 7.5b und 7.5c zeigen exemplarisch die Anpassung an die Extinktionsspektren von Luft und Ethanol. Durch eine Summe aus fünf Resonanzen lassen sich die Spektren anpassen. Dabei wurde auch die schwach ausgeprägte Resonanz bei $\lambda^{-1} = 0,0014 \text{ nm}^{-1}$ mitberücksichtigt, um einen weiteren Datenpunkt einzubeziehen.

Jede Lorentzkurve i wird durch die Parameter Amplitude A_i , Position E_i und Halbwerts-

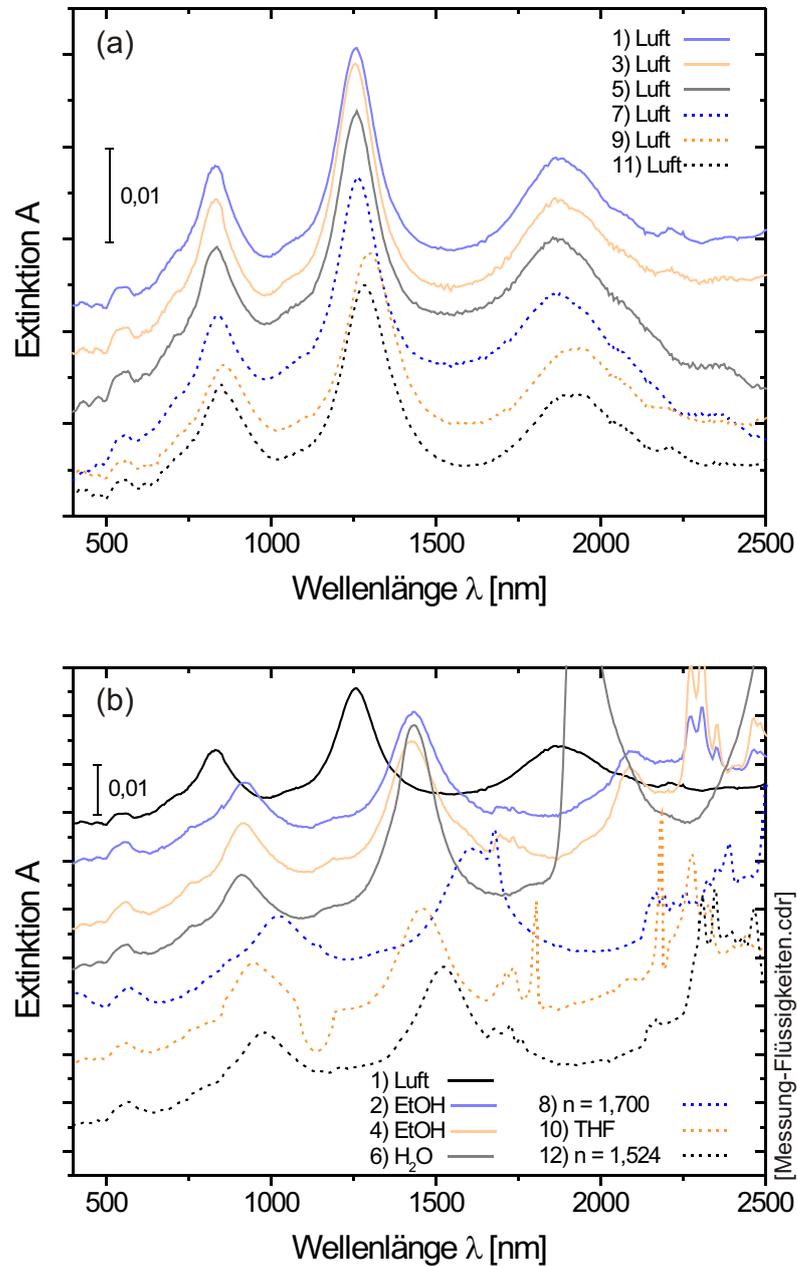


Abbildung 7.3: Messung unterschiedlicher dielektrischer Umgebungen. (a) zeigt die Extinktionsspektren der Proben an Luft. (b) zeigt die Spektren der Proben mit verschiedenen Flüssigkeiten als Umgebung. Hier wurde zum Vergleich nochmal das Luftspektrum Nr. 1 mit aufgetragen. In beiden Darstellungen sind die Spektren vertikal verschoben.

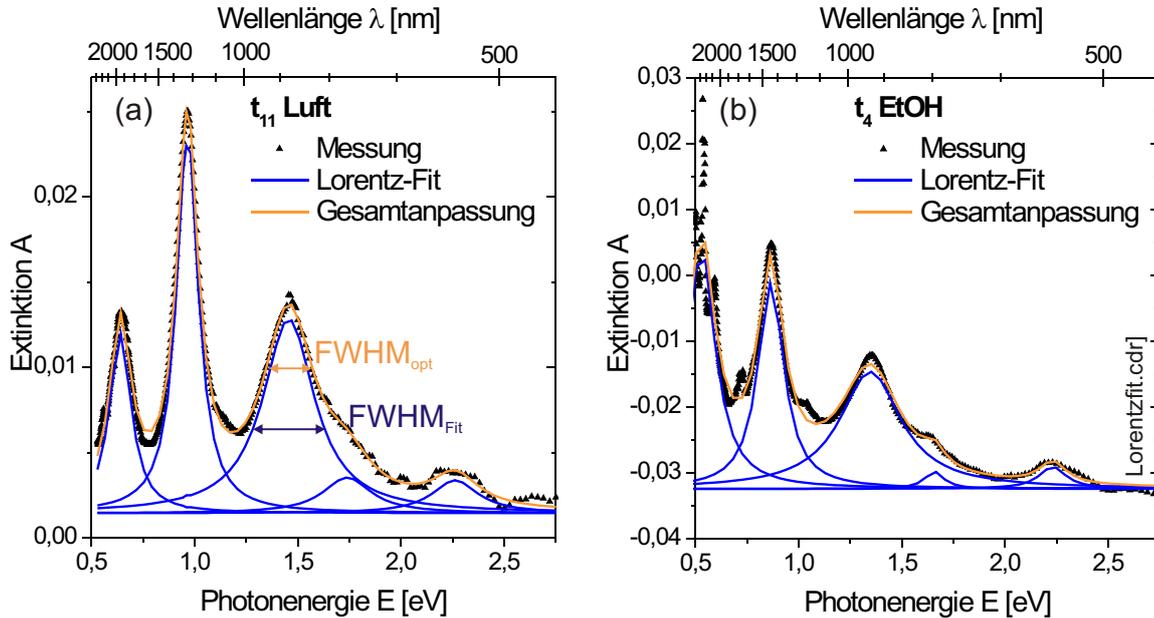


Abbildung 7.4: Lorentzfit. An die gemessenen Extinktionen wurden Lorentzkurven angepasst, exemplarisch wird hier das Spektrum für Luft (a) und Ethanol (b) gezeigt.

breite Γ_i bestimmt. Zusammen ergibt sich eine Summe

$$A(E) = A_0 + \sum_{i=1}^5 \frac{2A_i}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_i}{4 \cdot (E - E_i)^2 + \Gamma_i^2} \quad (7.2)$$

als Ausdruck für das Extinktionsspektrum $A(E)$. Der Fehler der Anpassung bei der Bestimmung des Resonanzmaximums liegt bei $\Delta E_i/E_i = \pm 2 \cdot 10^{-3}$. Die Halbwertsbreite ist mit einer Genauigkeit von $\Delta \Gamma_i = \pm 8 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-1}$ bestimmt.

Die Positionen E_i der Resonanzen sind in Abb. 7.5a gegen den Brechungsindex n aufgetragen. Der Fehlerbalken wurde in der Darstellung mit der halben Halbwertsbreite gleichgesetzt:

$$\Delta \lambda_i = \pm \frac{1}{2} \frac{\Gamma_i}{E_i} \lambda_i. \quad (7.3)$$

Dieses Vorgehen integriert die Information der Halbwertsbreite in die Darstellung. Dadurch lässt sich ablesen, wie stark sich die Resonanz bezogen auf ihre Halbwertsbreite verschiebt.

Abb. 7.4a zeigt, dass die Bestimmung der Halbwertsbreite durch Ablesen einen Wert $FWHM_{opt}$ liefert. Die Anpassung der Lorentzkurven liefert hingegen eine Halbwertsbreite $FWHM_{Fit}$, die etwa doppelt so groß ist wie $FWHM_{opt}$.

Die Resonanzen verschieben sich unterschiedlich stark, wie Abb. 7.5a zeigt. Abb. 7.5a und Abb. 7.5b zeigen, dass sowohl eine Auftragung gegen den Brechungsindex als auch gegen die dielektrische Konstante einen nahezu linearen Zusammenhang liefern. Empirisch zeigt sich, dass die Verschiebung linear vom Brechungsindex abhängt, so dass die Messpunkte etwas schlechter durch eine lineare Abhängigkeit in der dielektrischen Konstante beschrieben werden. Deswegen wurden lineare Funktionen

$$\lambda = \lambda_0 + \beta_n \cdot n \quad (7.4)$$

mit einem linearen Term in n an die Messpunkte angepasst. Dabei ist $\beta_n = d\lambda/dn$ das Wellenlängeninkrement und λ_0 der Achsenabschnitt. Dabei steigt das Wellenlängeninkrement für Resonanzen größerer Wellenlänge. Die Resonanz bei etwa 560 nm zeigt ein verschwindendes Wellenlängeninkrement. Empirisch lässt sich feststellen, dass sich sämtliche Geraden bei etwa $n \approx -0,5$ und $\lambda \approx 450$ nm schneiden.

Abb. 7.5b zeigt die Werte aus Abb. 7.5a gegen die Energie der Photonen aufgetragen. Die Resonanzen lassen sich näherungsweise durch die Gerade

$$E = E_0 + \beta_E \cdot n \quad (7.5)$$

beschreiben, wobei $\beta_E = dE/dn$ das Energieinkrement und E_0 der Achsenabschnitt ist. Im beobachteten Bereich lässt sich die Verschiebung aller Resonanzen näherungsweise durch ein Energieinkrement von

$$E = \frac{dE}{dn} = -(0,351 \pm 0,015) \text{ eV} \quad (7.6)$$

beschreiben. Ausnahme bildet wieder die Resonanz bei 560 nm bzw. 2,25 eV. Es kann folgender Zusammenhang mit Abb. 7.5a hergestellt werden: Die Geraden aus Abb. 7.5a ergeben Hyperbeln in Abb. 7.5c. Eine Linearisierung in diesem betrachteten Bereich liefert Geraden mit gleicher Steigung. Der Vorteil dieser Vereinfachung liegt darin, dass das Energieinkrement auf nicht gemessene Resonanzen angewendet werden kann.

In Abschnitt 3.5 wurde das Extinktionsspektrum von Goldkolloiden für verschiedene dielektrische Umgebungen berechnet. In Abschnitt 3.11 wurden Absorptionsspektren von Nanosicheln berechnet, bei denen die dielektrische Umgebung variiert wurde. Ein vergleichbares Experiment mit verschiedenen Flüssigkeiten wurde für Nanodreiecke aus Silber durchgeführt [Jensen, 1999a]. Aus den Verschiebungen der Resonanzen bei Änderung der dielektrischen Konstante von ε_1 nach ε_2 wurde das Energieinkrement $\frac{dE'}{dn}$ bestimmt. In beiden Rechnungen wird die Oberfläche der Strukturen komplett einer Veränderung der dielektrischen Umgebung ausgesetzt. Da Objekte, wie die Nanosicheln oder Nanodreiecke, auf einem Substrat sitzen, wird nur die dielektrische Umgebung der halben Oberfläche verändert. Verschiebungen, die sich auf eine Änderung der kompletten Oberfläche beziehen,

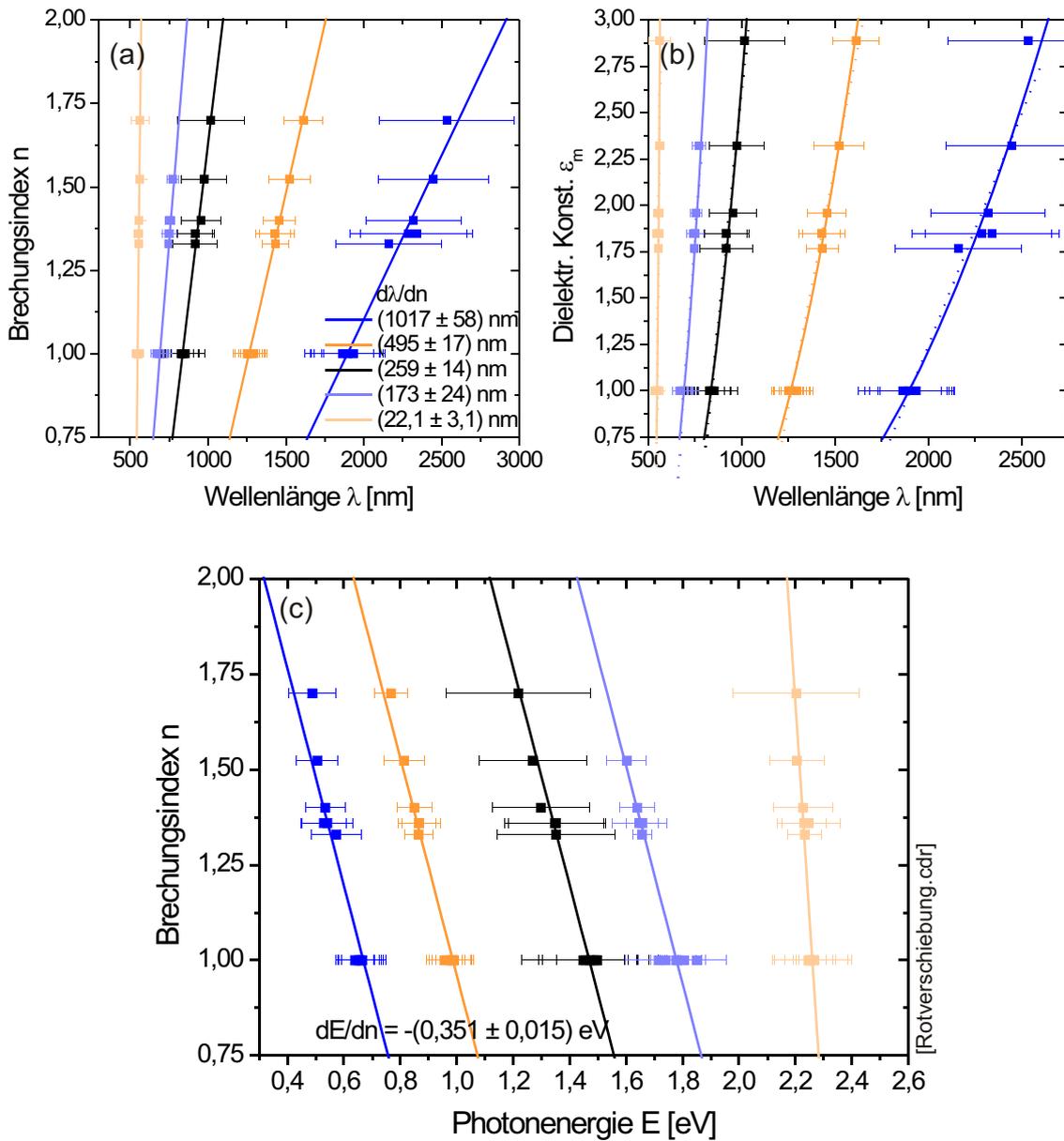


Abbildung 7.5: Rotverschiebungen. (a) stellt die Verschiebung der Maxima der Resonanzen dar. Die linearen Regressionen liefern die Wellenlängeninkremente. (b) zeigt, dass sich die Maxima nicht linear mit ϵ_m verschieben. (c) zeigt, dass sich die Maxima näherungsweise durch ein Energieinkrement beschreiben lassen. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen den Halbwertsbreiten der Resonanzen und nicht dem Fehler bei Bestimmung der Maxima.

wie die Kolloide und Rechnungen der Nanosicheln wurden mit dem Wert

$$\frac{dE}{dn} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dE'}{dn} \quad (7.7)$$

Tabelle 7.2: Vergleich der Energieinkremente. Bei verschiedenen Systemen lassen sich Resonanzverschiebungen von λ_1 nach λ_2 mit zugehörigen Änderungen der Brechungsindizes ablesen. Daraus ergibt sich das Energieinkrement $\frac{1}{2}dE'/dn$.

System	$(\lambda_1; \varepsilon_1)$	$(\lambda_2; \varepsilon_2)$	dE'/dn	dE/dn
Nanosicheln (Mess.)				-0,351
Goldkolloide	(516 nm; 1, 5)	(525 nm; 2, 0)	-0,217	-0,109
Nanodreiecke (Ag)	(587 nm; 1, 0)	(656 nm; 1, 54)		-0,409
Nanosicheln (Rechn.)	(962 nm; 2, 25)	(1258 nm; 4, 0)	-1,652	-0,826

korrigiert, um die Inkremente miteinander zu vergleichen. In Tab. 7.2 sind die Werte zusammengestellt. Es ist zu erkennen, dass die Nanodreiecke aus Silber das größte Energieinkrement aufweisen. Silber hat bessere metallische Eigenschaften, d.h. $|\varepsilon'_{Ag}(\lambda)| > |\varepsilon'_{Au}(\lambda)|$. Es erstaunt, dass die Nanosicheln aus Gold ein ähnlich großes Energieinkrement zeigen. Der berechnete Betrag des Wellenlängeninkrements ist etwa um den Faktor 2 größer als der gemessene und trifft somit die Größenordnung. Die Messung der Nanosicheln zeigt im Vergleich zu den Goldkolloiden ein Inkrement, das um den Faktor 3,5 größer ist.

Zusammenfassend zeigt die Probe, dass sie wieder in ihren Ausgangszustand zurückkehrt und ermöglicht Messreihen in einer sensorischen Anwendung. Die Änderungen des Brechungsindex um $\Delta n = 0,5$ führt zu einer Rotverschiebung in der Größenordnung der Halbwertsbreite. Die Verschiebung der Resonanzen kann durch das Energieinkrement beschrieben werden. Ein Vergleich unter verschiedenen Nanoobjekten zeigt, dass die Energieinkremente in der gleichen Größenordnung liegen. D. h. die selben physikalischen Phänomene an Objekten aus dem selben Metall - hier Gold - führen zu Effekten der gleichen Größenordnung.

7.4 Messung einer Dendrimererschicht

Das vorangegangene Experiment zeigte eine hohe Empfindlichkeit des Absorptionsspektrums auf eine veränderte dielektrische Umgebung. In der Sensorik interessiert allerdings weniger die Bestimmung des Brechungsindex von makroskopischen Volumina, als vielmehr die Messung einer dünnen Deckschicht. Ziel ist es, das Andocken eines Analyts an den Rezeptor zu beobachten. Im folgenden Experiment wird direkt die Oberfläche der Nanosicheln mit wenigen Nanometern einer organischen Schicht bedeckt und die optische Antwort gemessen.

Für dieses Experiment wurde eine Probe auf Glas (*Objekträger: Reinweißes Glas, Menzel, Braunschweig D*) mit Nanosicheln präpariert ($D_{Maske} = 150$ nm, $\varphi = 60^\circ$, Au, $d_{Film} = 2 \times 20$ nm). Es wurde ein Dendrimer auf Polyphenylenbasis (zweiter Generation)

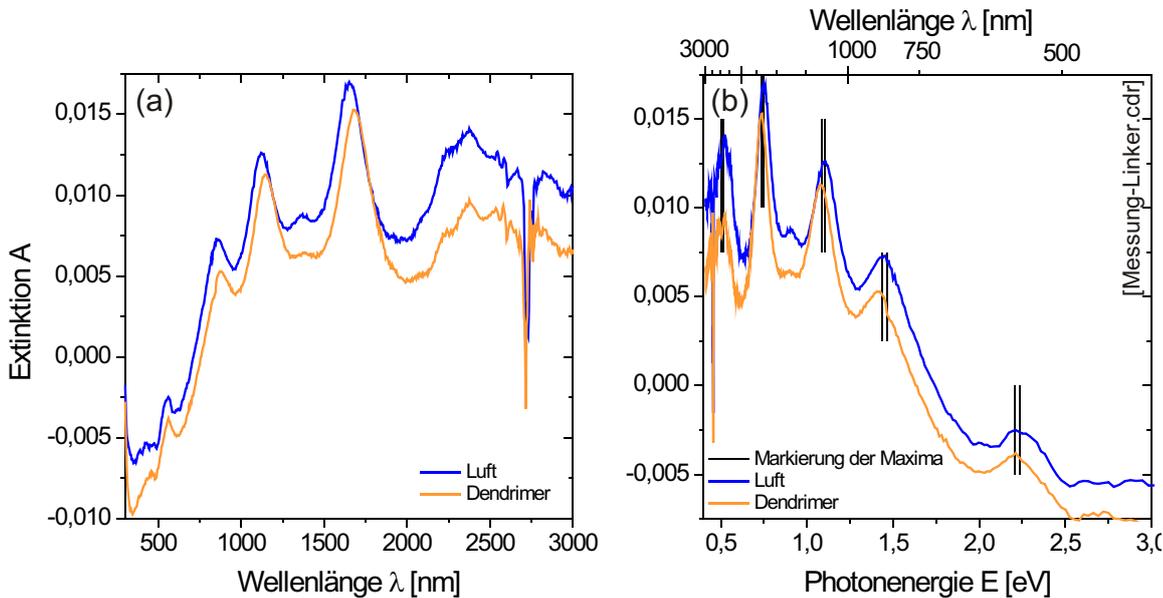


Abbildung 7.6: Messung einer Dendrimererschicht. Das Extinktionsspektrum einer Probe mit Nanosichteln wurde in Luft gemessen, dann wurde die Probe mit einem Dendrimer bedeckt und erneut gemessen.

[Krasteva, 2002][Vossmeier, 2003] ausgewählt, das auf einer Goldschicht eine selbstorganisierte Monolage bildet. Das Dendrimer ist in Anh. B.3 abgebildet. Nach einer Reaktionszeit von 5 min wurde die Probe in einer $0,1 \mu\text{M}$ Dendrimer-Lösung in THF mit THF und Ethanol abgespült und mit einem Argongasstrom getrocknet. Dadurch wurden die Dendrimermoleküle, die nicht chemisorbiert wurden, entfernt.

Die Extinktion der Probe wurde im UV/Vis/NIR-Spektrometer vor und nach der Bedeckung mit dem Dendrimer gemessen, um die Veränderungen im Spektrum zu untersuchen.

7.5 Ergebnisse

Abb. 7.6 zeigt die Extinktionsspektren vor und nach Bedeckung der Proben mit dem Dendrimer. Jedes Spektrum zeichnet sich durch vier ausgeprägte Resonanzen aus. Jeweils bei etwa 1400 nm und 2400 nm ist eine schwache Resonanz zu erkennen. Das Dendrimer bedingt eine Rotverschiebung des Spektrums in der Größenordnung der Halbwertsbreite der Resonanzen, ähnlich wie bei den Flüssigkeiten (Abschnitt 7.3).

Die Verschiebung durch Flüssigkeiten ließ sich durch ein konstantes Energieinkrement für alle Resonanzen (außer der Partikelresonanz) beschreiben. Die Verschiebungen verhalten sich hier anders. Bei der Dendrimererschicht wird die Energieverschiebung um so größer,

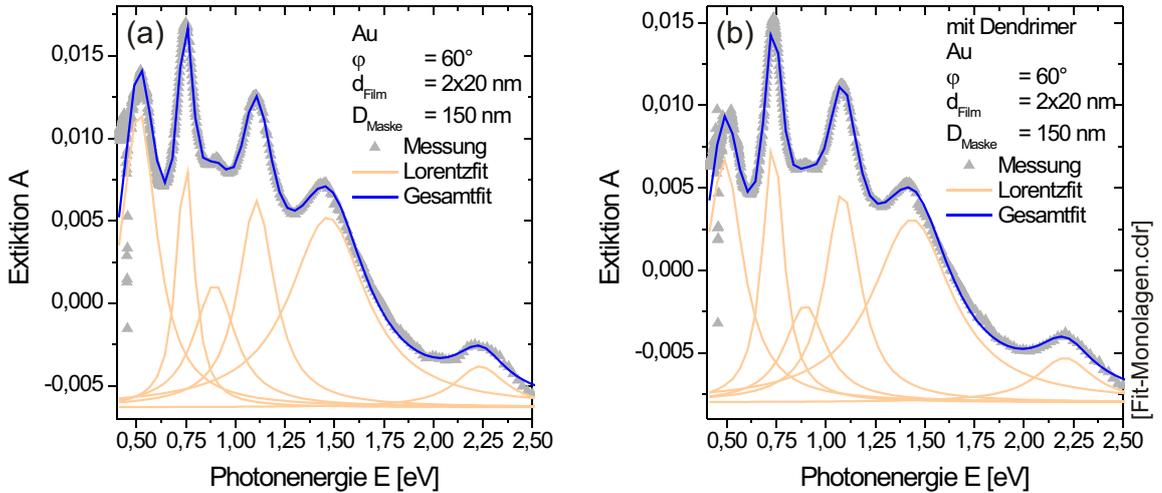


Abbildung 7.7: Fit-Dendrimerschicht. Die gemessenen Extinktionsspektren wurden durch eine Summe von Lorentzkurven angepasst. (a) ohne Dendrimer, (b) mit Dendrimer.

je größer die Energie wird, wie Abb. 7.6 zeigt. Neben der qualitativen Bewertung der Messung wird nachfolgend die Reichweite des Nahfeldes abgeschätzt. In Abb. 7.7 wurden die gemessenen Extinktionen der Probe mit und ohne Dendrimer gegen die Energie aufgetragen. Analog zu Abschnitt 7.3 wurden die Spektren durch eine Summe von Lorentzkurven (Gl. 7.2) beschrieben.

Die Wechselwirkung der Umgebung mit den Nanosicheln erfolgt im Nahfeld. Es wird nun davon ausgegangen, dass das Nahfeld durch eine charakteristische Reichweite σ_{NF} begrenzt ist. Außerhalb ist die Intensität des Nahfeldes nahezu verschwindend und trägt nicht mehr zur Wechselwirkung der Umgebung mit dem Resonator bei.

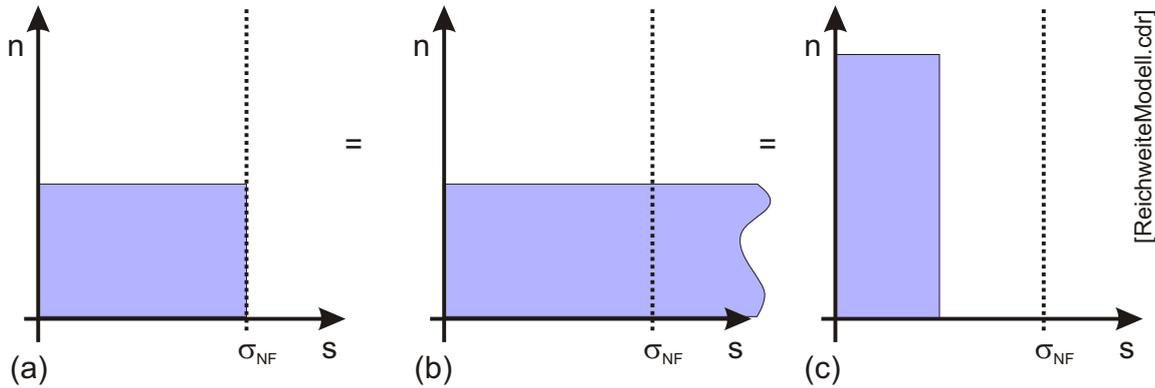
In erster Ordnung wird ein linearer Zusammenhang angenähert: Eine dünne hochbrechende Schicht bewirkt die gleiche Rotverschiebung wie eine dicke niederbrechende Schicht. Abb. 7.8 veranschaulicht dieses vereinfachte Modell. Es befindet sich eine dielektrische Schicht der Dicke s_i mit Brechungsindex n_i auf den Nanosicheln. Liegt die Schicht zum Teil außerhalb der Reichweite des Nahfeldes findet darüber hinaus keine weitere Energieverschiebung statt (vgl. Abb. 7.8b). Es gelten folgende Annahmen zur Verschiebung der Resonanzenergie für dieses Modell in erster Ordnung

$$\Delta E(\Delta n_i \cdot s_i) = \Delta E(\Delta n_j \cdot s_j) \quad \forall s_i, s_j \leq \sigma_{NF} \quad (7.8)$$

$$\Delta E(\Delta n_i \cdot s_i) = \Delta E(\Delta n_0 \cdot \sigma_{NF}) \quad \forall s_i > \sigma_{NF}. \quad (7.9)$$

Aus den Anpassungen der Messungen (Abb. 7.7) wurde eine Energieverschiebung ΔE bestimmt. Aus Vergleichsmessungen² wurde die Dendrimerschicht mithilfe von Oberflä-

²Freundlicherweise von Marco Stemmler und Natalie Horn zur Verfügung gestellt.



[ReichweiteModell.cdr]

Abbildung 7.8: Empfindlichkeit auf dielektrische Umgebungen. Drei dielektrische Umgebungen bewirken die gleiche Verschiebung im Spektrum. Das Nahfeld ist im Bereich bis σ_{NF} empfindlich. (a) homogene Belegung im Bereich des Nahfeldes. (b) Eine unendlich dicke Schicht. (c) Eine sehr dünne, aber hochbrechende Schicht.

chenplasmonenspektroskopie auf Gold zu $s_{ML} = (2,34 \pm 0,02)$ nm bestimmt. Der Brechungsindex vergleichbarer organischer Monolagen beträgt etwa $n_{ML} = 1,5$.

Aus der beobachteten Verschiebung wird mit Gl. 7.8 eine äquivalente Indexänderung Δn_0 bestimmt, wobei die Verschiebung ΔE konstant bleibt. Diese ist gleichzeitig mit der Reichweite σ_{NF} des Nahfeldes verknüpft gemäß:

$$\Delta E(\Delta n_{ML} \cdot s_{ML}) = \Delta E(\Delta n_0 \cdot s_\infty) = \Delta E(\Delta n_0 \cdot \sigma_{NF}). \quad (7.10)$$

Für die linke Seite wurden für die einzelnen Resonanzen Energieverschiebungen ΔE in Abb. 7.7 beobachtet, wobei der Brechungsindex um $\Delta n_{ML} = 0,5$ verändert wurde. Die rechte Seite beschreibt eine Veränderung durch eine Bedeckung mit einer makroskopischen Dicke s_∞ , wie in der Messung aus Abschnitt 7.2, bei der makroskopische Flüssigkeitsfilme die Probe bedecken. Mithilfe des Energieinkrements aus Gl. 7.6, lässt sich die äquivalente Indexänderung Δn_0 berechnen.

$$\Delta E(\Delta n_{ML} \cdot s_{ML}) = \frac{dE}{dn} \Delta n_0. \quad (7.11)$$

Durch Auflösen ergibt sich:

$$\Delta n_0 = \Delta E(\Delta n_{ML} \cdot s_{ML}) \cdot \left(\frac{dE}{dn} \right)^{-1}. \quad (7.12)$$

Abb. 7.8 zeigt am Modell, dass sich keine Verschiebung der Resonanz ergibt, wenn das Produkt aus Schichtdicke und Brechungsindex konstant ist (vgl. Gl. 7.8). Dadurch ergibt

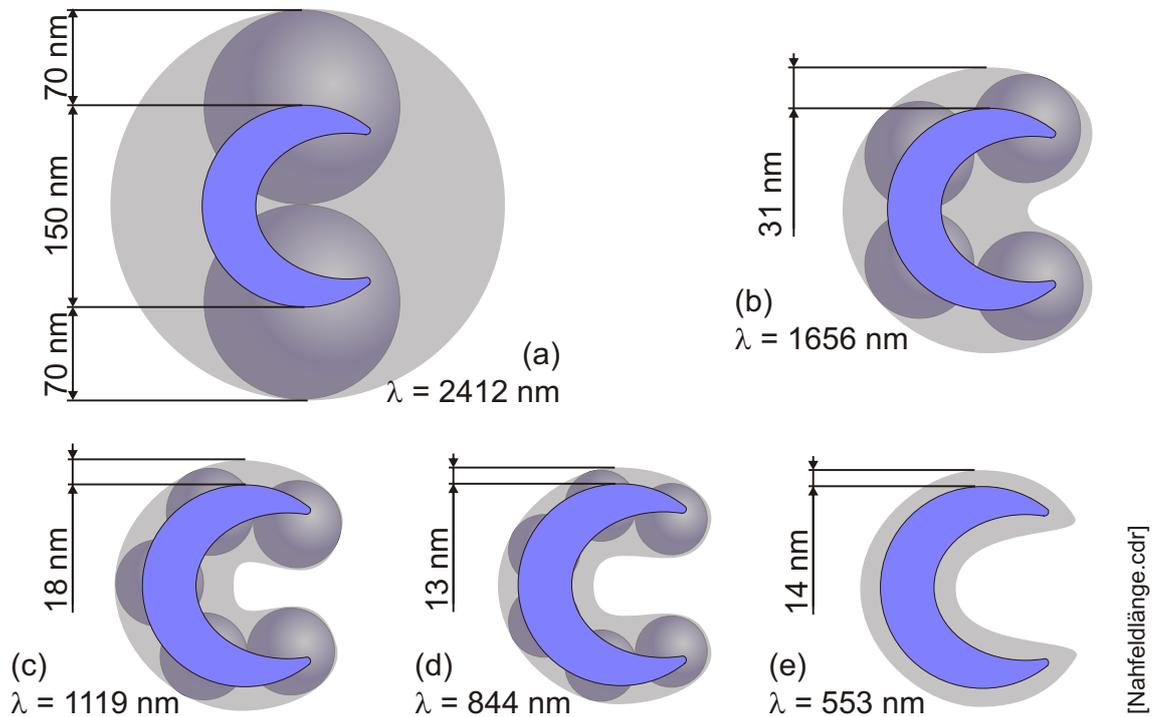


Abbildung 7.9: Reichweite des Nahfeldes. Tabelle 7.3 liefert die Nahfeldlängen der Resonanzen der angegebenen Wellenlänge. Das Nahfeld würde damit den markierten Bereich um die Nanosicheln einnehmen. Kugeln kennzeichnen die Ladungsverteilung nach Abschnitt. 3.12.

sich ein Zusammenhang mit der Reichweite σ_{NF} des Nahfeldes und der äquivalenten Indexänderung Δn_0

$$\Delta n_{ML} \cdot s_{ML} = \Delta n_0 \cdot \sigma_{NF}. \quad (7.13)$$

Mit dieser Bestimmungsgleichung lässt sich die Reichweite σ_{NF} berechnen. Tab. 7.3 listet die Resonanzen und die zugeordneten resultierenden Reichweiten σ_{NF} der Nahfelder auf. (Die unterdrückte Resonanz bei 0,747 eV wurde nicht berücksichtigt, da die Position nicht hinreichend genau bestimmt werden kann.)

Die Rechnung liefert Reichweiten im Bereich zwischen 14 nm und 70 nm. Ein Vergleich der anregenden Wellenlänge mit der Nahfeldreichweite zeigt, dass das Nahfeld kleiner ist und damit stark lokalisiert. Bei Oberflächenplasmonen an planaren Oberflächen findet man typischerweise Reichweiten von $\lambda/2$ des anregenden Lichts [Knoll, 1991]. Abb. 7.9 zeigt eine Skizze der Nanosicheln. Dabei wurde ein Bereich markiert, der um die Nahfeldlänge σ_{NF} größer ist als die geometrische Ausdehnung der Nanosicheln. Dadurch ist der Bereich der typischen Wechselwirkungszone des Nahfeldes um die Nanosicheln zu erkennen. In Kap. 4 wurden den Resonanzen Multipole zugeordnet. Es kann angenommen werden, dass die typische Reichweite des Nahfeldes durch den halben Abstand der einzelnen Pole

Tabelle 7.3: Reichweite des Nahfeldes. Die Nahfeldlänge σ_{NF} ist charakteristisch für die einzelnen Resonanzen und berechnet sich aus Gl. 7.13 mithilfe des Energieinkrements.

Energie E_0	Wellenlänge λ_0	Verschiebung ΔE	Nahfeldlänge σ_{NF}
0,5130 eV	2413 nm	5,8 meV	(70 ± 8) nm
0,7476 eV	1656 nm	13,2 meV	(31 ± 3) nm
1,1065 eV	1119 nm	22,7 meV	(18 ± 2) nm
1,4671 eV	844 nm	31,6 meV	(13 ± 2) nm
2,2367 eV	553 nm	30,4 meV	(14 ± 2) nm

Tabelle 7.4: Sensitivität einzelner Resonanzen. Aus der Verschiebung der Resonanzen von x_0 nach x_{ML} ergibt sich mit Gl. 7.14 eine Sensitivität Σ . R1-R6 sind die gemessenen Resonanzen der Nanosicheln. Als Vergleich wurden Ergebnisse aus Oberflächenplasmonenspektroskopie (SPR) und Messungen von Ag-Dreiecken notiert [McFarland, 2003].

	x_0	x_{ML}	Γ	Δn	d_{ML}	Σ
R1	2487 nm	2554 nm	1134 nm	0,50	2,34 nm	0,050 ± 0,011 nm ⁻¹
R2	1651 nm	1684 nm	169 nm	0,50	2,34 nm	0,165 ± 0,035 nm ⁻¹
R3	1380 nm	1403 nm	244 nm	0,50	2,34 nm	0,081 ± 0,017 nm ⁻¹
R4	1122 nm	1146 nm	164 nm	0,50	2,34 nm	0,129 ± 0,027 nm ⁻¹
R5	845 nm	864 nm	217 nm	0,50	2,34 nm	0,075 ± 0,016 nm ⁻¹
R6	552 nm	556 nm	45 nm	0,50	2,34 nm	0,084 ± 0,018 nm ⁻¹
SPR	25,21°	25,57°	3,08°	0,50	2,34 nm	0,098 ± 0,021 nm ⁻¹
Ag-Dreiecke	550,9 nm	554,4 nm	45 nm	0,50	2,00 nm	0,078 ± 0,031 nm ⁻¹

gegeben ist. Diese Zone wurde durch Kugeln in Abb. 7.9 gekennzeichnet. Es zeigt sich, dass dieses vereinfachte Modell der Kugeln gut mit den berechneten Reichweiten übereinstimmt.

Als Erklärung für die Größe der Reichweiten dient wieder das Modell aus Abschnitt 3.12. Die Wechselwirkungszone wird aus Kugeln um die oszillierenden Ladungen gebildet. Mit zunehmender Multipolarität wird die Wechselwirkungszone um die Nanosicheln schmaler. Damit einhergehend verringert sich die Reichweite, da Wechselwirkungszone und Nahfeld in diesem Sinne identisch sind.

7.6 Vergleich mit alternativen Sensoren

Im obigen Experiment wurde ein Wert für das Wellenlängen- bzw. Energieinkrement bestimmt. Zum Vergleich mit alternativen, in der Literatur beschriebenen Methoden wird aus den gemessenen Inkrementen eine Sensitivität hergeleitet.

Es wird ein Ausdruck für die Empfindlichkeit bzw. Sensitivität bestimmt, wobei die Verallgemeinerung auf weitere Methoden gewährleistet werden soll. Den Methoden sei gemein, dass eine sensorische Messung aus der Verschiebung einer Resonanzkurve resultiert. Die Sensitivität sei proportional zur Verschiebung Δx des Signals und normiert auf die Änderung des Brechungsindex Δn . Dann ist die Sensitivität proportional zur reziproken Halbwertsbreite Γ des Signals und proportional zum Signal-zu-Rauschverhältnis ρ_{sn} . Ähnliche Überlegungen sind in [Jacobsen, 2000] beschrieben. Ferner soll die Sensitivität die Empfindlichkeit auf sehr dünne Schichten wiedergeben. Deshalb sei die Sensitivität Σ reziprok zur Dicke der gemessenen Nanoschicht d_{ML} mit

$$\Sigma = \frac{\Delta x \cdot \rho_{sn}}{\Delta n \cdot d_{ML} \cdot \Gamma}. \quad (7.14)$$

Für die weiteren Überlegungen sollen die Nanoschichtsysteme verglichen werden und nicht der Aufbau zur Messung des Signals. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis hängt maßgeblich von der Messapparatur ab. Daher wird im folgenden das Signal-zu-Rauschverhältnis nicht betrachtet, daher wurde $\rho_{sn} = 1$ gesetzt. Die Dimension der Sensitivität ist daher $1/(\text{Brechungsindex} \times \text{Schichtdicke})$. Da der Brechungsindex keine Einheit besitzt, ergibt sich $1/\text{nm}$.

Die Sensitivität für die einzelnen Resonanzen wurde aus Abb. 7.6 berechnet. Die Signalverschiebung ergibt sich aus der Differenz der Maxima $\Delta x = \lambda_{ML} - \lambda_0$. In Tabelle 7.4 sind die Sensitivitäten aufgeführt. Diese liegen im Bereich zwischen $0,05 \text{ nm}^{-1}$ und $0,165 \text{ nm}^{-1}$. Tab. 7.4 zeigt die Sensitivitäten für die einzelnen Resonanzen der Nanosicheln und für weitere Systeme basierend auf metallischen Strukturen. Das gleiche Dendrimer wurde ebenfalls mit Oberflächenplasmonenspektroskopie in Kretschmannkonfiguration gemessen. Ein 50 nm dicker Goldfilm wurde mit dem Dendrimer bedeckt. Als Lichtquelle wurde ein Helium-Neon-Laser bei 633 nm verwendet. Es ergeben sich folgende Kenngrößen: Durch das Abfahren eines Winkels wird die Resonanz gemessen. Es ergibt sich eine Sensitivität von $\Sigma = 0,098 \text{ nm}^{-1}$. Dieser Wert liegt im gleichen Bereich wie für die Resonanzen der Nanosicheln. Für Nanodreiecke aus Silber wurde ein Wert von $\Sigma = 0,078 \text{ nm}^{-1}$ ermittelt aus [McFarland, 2003].

Einige Resonanzen der Nanosicheln übersteigen die Sensitivität der Oberflächenplasmonenspektroskopie. Allerdings sind alle diese optischen Methoden in einem ähnlichen Bereich. Damit besteht die Möglichkeit der Anwendung als Sensor. Ein Vorteil gegenüber

Oberflächenplasmonenspektroskopie ist, dass das Abfahren von Wellenlängen einfacher zu realisieren ist als das Abfahren von Winkeln. Auf der einen Seite ist die Strukturierung der Oberfläche aufwendiger, auf der anderen Seite kann über die diskreten Strukturen eine definierte Anzahl von Rezeptoren aufgebracht werden. Durch die einzelnen Strukturen und kurzreichweitigen Nahfelder ergibt sich eine bessere Lokalisierung. Dies ermöglicht Studien an einzelnen Molekülen. Außerdem zeigen die Nanosicheln mehrere Resonanzen mit Nahfeldern unterschiedlicher Eindringtiefe. Aus einem Parameter, wie er beispielsweise mit der Oberflächenplasmonenspektroskopie bestimmt wird, kann nur das Produkt $n \cdot s$ bestimmt werden. Durch die Verwendung mehrerer Resonanzen unterschiedlicher Eindringtiefe ist das Problem sogar überbestimmt, so dass sich ein lokaler Brechungsindex und die Dicke bestimmen lassen.

Die Nanosicheln haben eine ähnliche Sensitivität wie andere metallbasierte Sensoren. Allerdings ist ihr Vorteil, dass mehrere Resonanzen zur Verfügung stehen. In Anhang [E](#) sind zwei Vorschläge einer Umsetzung beschrieben.

Kapitel 8

Nahfeldkopplung von Goldkolloiden an Nanosicheln

Die Nanosicheln zeigen ausgeprägte Resonanzen. In Abschnitt 3.5 wurden Goldkolloide vorgestellt, die eine Resonanz im sichtbaren Spektralbereich zeigen. Sowohl die Nanosicheln als auch die Kolloide stellen optische Resonatoren dar.

In diesem Kapitel werden diese beiden Objekte als gekoppeltes System untersucht. Goldkolloide wurden auf die Oberfläche der Nanosicheln gebracht und die Extinktionsspektren auf zusätzliche Resonanzen untersucht.

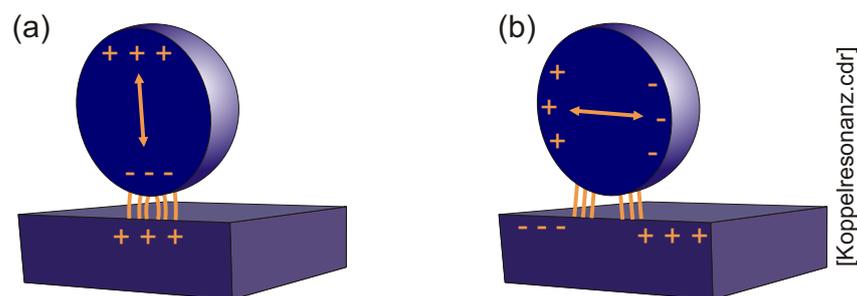


Abbildung 8.1: Gekoppelte Schwingungen. Es können zwei Schwingungstypen bei Kolloiden auf einer Ebene auftreten. (a) Eine Schwingung wird entlang der Oberflächennormale angeregt. (b) Eine andere Schwingung tritt durch horizontales Schwingen auf.

8.1 Aktueller Kenntnisstand

Extinktionsspektren von Nanosicheln wurden in Kap. 4 gezeigt. Das System von Goldkolloiden kann durch die Mie-Theorie beschrieben werden (vgl. Abschnitt. 3.5).

Metallische Kolloide zeigten bei der Annäherung an eine ausgedehnte metallische Oberfläche in theoretischen Untersuchungen von zusätzlichen Resonanzen [Aravind, 1983], die an Goldkolloiden auf Goldfilmen gemessen wurden [Okamoto, 2003]. In quasi-statischer Näherung ergibt sich eine Abhängigkeit der Resonanzen vom Verhältnis R/d , wobei R der Radius des Kolloids ist und d der Abstand der beiden Objekte. Zu einem vergleichbaren Ergebnis kommt eine Rechnung aus sich annähernden Zylindern [Kottmann, 2001d]. Abb. 8.1 veranschaulicht das Ergebnis. Bei der Annäherung des Kolloids lassen sich zwei Kopplungsmoden anregen. Eine Kopplungsmode wird entlang der Oberflächennormalen angeregt (Abb. 8.1a), die im allgemeinen stärker ist als die Kopplung der horizontalen Schwingung (Abb. 8.1b).

Typische Abstände von Kolloid und Nanosichel liegen im geringen Nanometerbereich bei etwa 2 – 5 nm. Eine resonante Anregung erzeugt dabei ein hohes Nahfeld im Spalt der beiden Objekte. Die dipolähnliche Anregung im Spalt der Konfiguration (Abb. 8.1a) liefert eine symmetrische Wellenfunktion des Nahfeldes mit einer hohen Feldstärke im Spalt. Die Anregung aus Abb. 8.1b gleicht einem Quadrupol und zeigt eine asymmetrisches elektrisches Nahfeld des Nahfeldes mit der Eigenschaft eines Knotens im Zentrum des Spalts [Aravind, 1983]. Das bedeutet, es bildet sich ein hohes Nahfeld zwischen den beiden Objekten aus, wobei im Zentrum das Feld verschwindet. Die Resonanz in Abb. 8.1a wird bei Gold deutlich stärker angeregt als die Resonanz aus Abb. 8.1b.

Bei den verwendeten Systemen aus Goldkolloiden und Nanosicheln handelt es sich bereits um resonante Systeme. Das ermöglicht eine Beobachtung gekoppelter Schwingungen.

8.2 Durchführung und Messung

Für die Durchführung des Experiments wurden Goldkolloide auf Nanosicheln verwendet. Beide Objekte wurden dabei durch eine Monolage eines thiol-funktionalisierten Dendrimers mit einem definierten Abstand zusammengebunden.

Ein Glassubstrat (*Objekträger: Reinweißes Glas, Menzel, Braunschweig D*) wurde mit Nanosicheln aus Gold hergestellt ($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 60^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 2 \times 20 \text{ nm}$).

Goldkolloide (Durchmesser von $(20 \pm 2) \text{ nm}$) wurden durch Reduktion von HAuCl_4 mit Trinatriumcitrat dargestellt¹ [Turkevich, 1951][Frens, 1973]. Dazu wurden 100 ml einer 0,25 mM Lösung von $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhitzt. Danach wurden 2 ml einer 0,085 M Lösung

¹Freundlicherweise von Marco Stemmler synthetisiert.

unter Rückfluss zum Sieden in Wasser beigegeben. Nach einer Reaktionszeit von etwa 7 bis 10 min lässt sich die Entstehung der Goldkolloide dadurch erkennen, dass die Farbe der Lösung von gelb nach rot wechselt.

Die monodispersen Goldkolloide wurden anschließend in das Lösungsmittel Hexan transferiert. Der Phasentransfer wurde durchgeführt, damit die abstandshaltende Schicht aufgebracht werden konnte [Hirai, 1993].

Als abstandshaltende Schicht wurde ein Dendrimer auf Polyphenylenbasis (zweiter Generation) [Krasteva, 2002][Vossmeier, 2003] verwendet, das in THF gelöst ist. In dieser Lösung bildet das Dendrimer auf einer Goldschicht eine selbstorganisierte Monoschicht von etwa 2 nm Stärke. Das Dendrimer ist in Anh. B.3 abgebildet. Das Substrat mit Nanosicheln wurde nach einer Reaktionszeit von 5 min in einer 0,1 μM Lösung des Dendrimers in THF gereinigt. Die Reinigung mit THF und Ethanol entfernt überschüssige Dendrimermoleküle, die nicht auf der Oberfläche chemisorbiert wurden. Das Dendrimer reagiert besser mit in Hexan transferierten Goldkolloiden. Der Phasentransfer der Goldkolloide von H_2O in das organische Lösungsmittel *n*-Hexan wurde ähnlich wie in [Hirai, 1993] durchgeführt. Dazu wurden 20 mg Natriumoleat zu 20 ml einer Golddispersion in Wasser gegeben. Nach 10-minütigem Rühren wurden 20 ml *n*-Hexan hinzugegeben. Durch weiteres vierstündiges Rühren bei Raumtemperatur bildete sich eine Emulsion. Danach wurden 400 mg Magnesiumchlorid, gelöst in 3 ml Wasser, dazugegeben. Nach einer Ruhezeit von 10 min bilden sich zwei Phasen aus der Emulsion. Die rote Golddispersion in *n*-Hexan lässt sich mit einem Scheidetrichter isolieren.

Im Anschluss wurde das Substrat mit Nanosicheln 5 min in die Dispersion von Goldkolloiden in *n*-Hexan eingetaucht. Da die Thiolgruppen des Dendrimers eine hohe Affinität zu Gold besitzen, binden sich die Goldkolloide ihrerseits an die Monoschicht auf den Nanosicheln.

Die Extinktion der Probe wurde ohne Dendrimer vor und nach der Bedeckung mit Goldkolloiden im UV/Vis/NIR-Spektrometer gemessen. Die Bedeckung der Probe durch Kolloide wurde im REM überprüft.

8.3 Ergebnisse

Abb. 8.2 zeigt die Extinktionsspektren der Messung. Gezeigt wird das Extinktionsspektrum des Substrats mit Nanosicheln, die Probe mit Nanosicheln und der Dendrimererschicht und als weiteres zusätzlich mit Goldkolloiden. Es sind mehrere Resonanzen vom optischen bis in den nahinfraroten Spektralbereich zu erkennen. Wie in Kap. 7 bewirkt das Dendrimer eine Verschiebung der Resonanzen in den roten Spektralbereich. Das Hinzufügen der Goldkolloide führt zu einer weiteren Verschiebung um nahezu den gleichen Betrag. Zusätzliche ausgeprägte Resonanzen, die auf eine Kopplung zurückzuführen sind, lassen sich

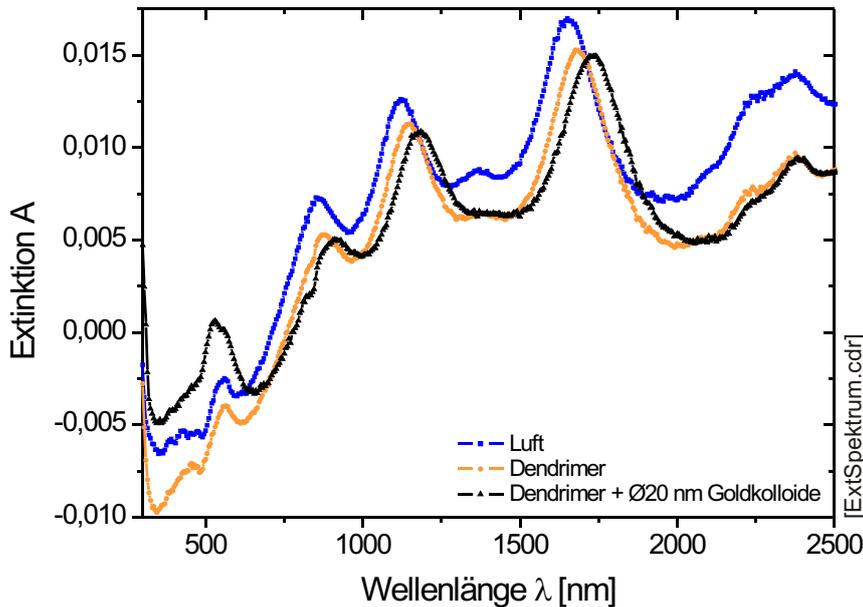


Abbildung 8.2: Messung von Monolagen. Das Substrat mit Nanosicheln wurde zunächst mit einer Monoschicht Dendrimer bedeckt, danach mit Goldkolloiden.

nicht erkennen.

Eine Vergrößerung des Spektrums bei 540 nm ist in Abb. 8.3a dargestellt. Der Ausschnitt zeigt, dass zwei dicht benachbarte Resonanzen im Spektrum des Systems aus Kolloiden und Nanosicheln auftreten. Der Ursprung liegt in der Überlagerung der einzelnen Partikelresonanzen. Das Spektrum der Nanosicheln weist eine Resonanz bei etwa 540 nm auf. Die einzelnen Goldkolloide liefern eine Resonanz bei etwa 520 nm². Die Einzelspektren sind ebenfalls in Abb. 8.3a dargestellt. Die Doppelresonanz bei etwa 530 nm ist daher als ungestörte Überlagerung der Einzelpartikelspektren der Nanosicheln bzw. Goldkolloide zu sehen.

Die REM-Aufnahme in Abb. 8.3b verifiziert, dass die Nanosicheln von mehreren Goldkolloiden bedeckt sind. Die Kolloide adsorbieren bevorzugt auf den Nanosicheln. Daraus kann geschlossen werden, dass die Nanosicheln erfolgreich von einer Dendrimererschicht bedeckt wurden. In der REM-Aufnahme ist zu erkennen, dass etwa die Hälfte der Goldkolloide nicht an die Nanosicheln gebunden sind. Diese freien Kolloide tragen im Spektrum zu einer Resonanz bei 520 nm bei.

Eine ausgeprägte neue Resonanz, die auf eine Kopplung beider Moden zurückzuführen ist, wurde nicht beobachtet. Der Grund könnte darin liegen, dass die Kopplung sehr stark

²Das gemessene Extinktionsspektrum wurde freundlicherweise von Marco Stemmler zur Verfügung gestellt.

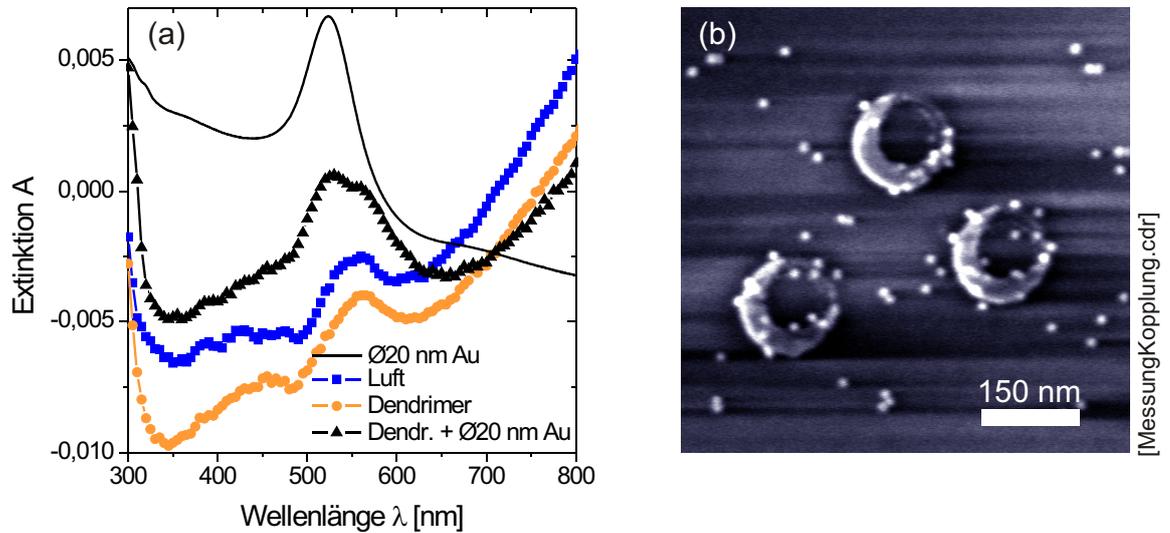


Abbildung 8.3: Messung von Goldkolloiden. (a) Vergrößerung der Extinktionsspektrums im sichtbaren Spektralbereich. (b) Die REM-Aufnahme zeigt Goldkolloide mit $\varnothing 20$ nm, die sich bevorzugt auf den Nanosicheln befinden.

von der Position der Kolloide auf den Nanosicheln abhängt. Die unterschiedlichen Kopplungen würden im Spektrum zusätzliche Resonanzen bei unterschiedlichen Wellenlängen verursachen. In einer Messung am Ensemble würden sich dann die einzelnen Spektren überlagern (durch die Integration über die gesamte Probe) und dadurch nicht mehr zu erkennen sein. Um möglicherweise doch noch Kopplungen zu messen, könnten in einem Nachfolgeexperiment folgende Ansätze verfolgt werden: Durch Einzelpartikelmessung würde eine Mittelung über verschiedene Systeme vermieden (vgl. Kap. 5). Die Kolloide müssten an gezielte Positionen der Nanosicheln angelagert werden, so dass das Ensemble dem Einzelobjekt entspricht (vgl. Kap. 10).

Abschließend bleibt festzustellen, dass im beobachteten Spektrum ungestörte Überlagerung der Einzelpartikelspektren beobachtet wurde. Die Rotverschiebung der Resonanzen lässt erkennen, dass sich die dielektrische Umgebung verändert hat. Es wird vermutet, dass zusätzliche Resonanzen, die durch eine Kopplung entstehen, von der Position des Kolloids auf einer Nanosichel abhängen und daher im Ensemble bei der stochastischen Verteilung der Kolloide nicht zu erkennen ist.

Die Messung erlaubt noch eine weitere Aussage: Die REM-Aufnahme (Abb. 8.3b) zeigt, dass der Anteil Gold in kolloidaler Form etwa genauso hoch ist, wie die Menge an Gold in Nanosichelform. Das Extinktionsspektrum (Abb. 8.3a) zeigt, dass die beiden Resonanzen bei etwa 530 nm etwa die gleiche Amplitude haben. Daraus kann geschlossen werden, dass beide Geometrien eine Resonanz mit vergleichbarer Stärke (bzw. Amplitude) bei etwa

530 nm haben. Darüber hinaus zeigen die Nanosicheln die Resonanzen im nahinfraroten Spektrum, die um Größenordnungen stärker sind. D. h. Nahfeldeffekte, die an Kolloiden gemessen wurden, müssten in ähnlicher Weise an Nanosicheln bei 530 nm zu beobachten sein. Diese Effekte sollten allerdings bei den Resonanzen im nahinfraroten Spektrum deutlicher verstärkt hervortreten.

Kapitel 9

Ankopplung von Quantenpunkten an das optische Nahfeld

Die Fluoreszenz von Molekülen kann an metallischen Oberflächen durch eine Kopplung des Nahfeldes verstärkt werden. In den vorangegangenen Kapiteln zeigten die Nanosicheln Resonanzen im Fernfeld. In diesem Kapitel wird die Kopplung der Emission von Quantenpunkten an eine dieser Resonanzen untersucht.

Abschnitt 9.1 gibt einen kurzen Überblick zu Quantenpunkten und zur Fluoreszenzverstärkung durch metallische Strukturen. Danach wird in Abschnitt 9.2 die Idee der Verstärkung durch Nanosicheln vorgestellt und anschließend die Messung mit Ergebnissen der Quantenpunkte im Nahfeld der Nanosicheln beschrieben.

9.1 Einführung

Ein großes Potential von metallischen Nanostrukturen liegt in der Anwendung der oberflächenverstärkten Spektroskopie [Xu, 2004]. Bereits auf rauen metallischen Oberflächen zeigt sich eine Verstärkung der Absorption und Emission der Moleküle [Fleischmann, 1974][Jeanmaire, 1977]. In der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (SERS, engl. Surface Enhanced Raman Spectroscopy) [Nie, 1997][Knoll, 1982] wurden Verstärkungsfaktoren von 10^{12} bis 10^{15} erreicht [Xu, 1999][Xu, 2000]. Die großen Verstärkungen ermöglichen dadurch spektroskopische Untersuchungen von Einzelmolekülen [Jiang, 2003]. Aufgrund einer Änderung der photonischen Zustandsdichte wird die spontane Emission verstärkt [Purcell, 1946][Barnes, 1998]. Eine Kopplung an Farbstoffe führt dadurch zu einer verstärkten Fluoreszenz [Drexhage, 1963][Drexhage, 1970].

In der Biosensorik werden dünne fluoreszenz-markierte Filme durch oberflächenplasmonen-verstärkte Fluoreszenz mit einer hohen Sensitivität gemessen

[Liebermann, 2000], so dass sich attomolare Konzentrationen nachweisen lassen [Yu, 2004].

Zur Ankopplung an das Nahfeld von Nanosicheln eignen sich beispielsweise fluoreszenzfarbstoffe, deren Wellenlänge der Emission oder Absorption die Nanosicheln resonant anregt. Die Nanosicheln zeigen ihre ausgeprägten Resonanzen im nahinfraroten Spektralbereich. Das Angebot kommerzieller Farbstoffe ist in diesem Spektralbereich jedoch wesentlich geringer als im optischen [Brackmann, 1997].

Dagegen stellen halbleitende Nanokristalle, Quantenpunkte, eine attraktive Alternative zu den Farbstoffen dar und finden eine zunehmende Verbreitung. Ein enormer Vorteil der Quantenpunkte ist, dass sich die optischen bzw. energetischen Eigenschaften über einen großen Parameterbereich einstellen lassen [Weller, 1985][Brus, 1983]. Ausgehend von der Größe [Rogach, 1999][Fojtik, 1985], Form [Lee, 2002][Manna, 2000] und der Auswahl des Materials [Nenadovic, 1990][Gallardo, 1989][Wageh, 2003] lassen sich ihre Eigenschaften maßschneidern.

Halbleiter besitzen eine Bandlücke zwischen dem Valenz- und Leitungsband. Photonen mit einer Energie, die größer ist als die Bandlücke, können Ladungsträger in das Leitungsband anregen. Durch einen optischen Übergang in das Valenzband entsteht Licht mit einer scharfen Energiebreite, die der Bandlücke entspricht. Die finite Ausdehnung [Du, 2002][Alivisatos, 1996] der Nanokristalle in der Größenordnung weniger Nanometer verändert die Bandlücke. Je kleiner die räumliche Ausdehnung wird, desto größer wird die Bandlücke [Brus, 1983]. Diese Größe der Nanokristalle kann über verschiedene Kolloidtechniken genau eingestellt werden [Gurin, 1998][Zhou, 2002].

Quantenpunkte zeichnen sich im Vergleich zu organischen, fluoreszenten Farbstoffen durch eine höhere Fotostabilität aus [Bruchez, 1998]. Farbstoffe können meist nur in einem spektralen Frequenzband absorbieren. Quantenpunkte besitzen dagegen eine Kante, ab der höhere Energien stets absorbiert werden. Dennoch liegt die Emission der Quantenpunkte in einem schmalen Frequenzband [Chan, 1998][Dubertret, 2002]. Daher werden die Eigenschaften, die Emission über die Größe einzustellen, beim Aufbau von Leuchtdioden verwendet [Colvin, 1994][Tessler, 2002]. Quantenpunkte werden als punktförmige Lichtquellen eingesetzt [Lounis, 2000]. Darüber hinaus werden Quantenpunkte in Anwendungen bei Quanten-Computern [Imamoglu, 1999], Solarzellen [Sun, 2003], in der Optoelektronik [Watt, 2004] und in der Elektrolumineszenz [Redl, 2003] untersucht. In der biologischen Anwendung dienen Quantenpunkte zur Spektroskopie von Molekülen [Larson, 2003][Weiss, 2000][Kapanidisa, 2002] und zur Fluoreszenzmarkierung [Bruchez, 1998][Han, 2001][Chan, 1998]. Eine verstärkte Emission wurde bereits auf rauen metallischen Oberflächen beobachtet [Shimizu02].

PbS-Quantenpunkte zeichnen sich durch eine hohe Quantenausbeute der Photolumineszenz von bis zu 20% aus [Hines, 2003]. Auf dieser Basis werden effiziente Emittoren für den

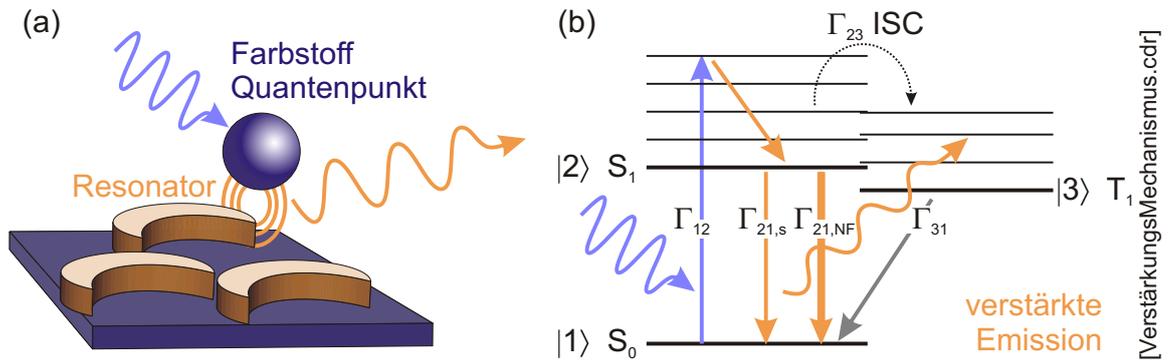


Abbildung 9.1: Verstärkungsmechanismus. (a) Der Farbstoff absorbiert ein Photon. Durch die Kopplung über das resonante Nahfeld mit den Nanosicheln wird die Emission verstärkt. (b) Jablonski-Diagramm der Fluoreszenz. Die Zustände $|i\rangle$ sind durch die Übergangsraten Γ_{ik} miteinander verknüpft. $\Gamma_{21,NF}$ stellt die Verstärkung der Emission durch die Nanosicheln dar.

nahen Infrarotbereich entwickelt, im Besonderen für eine Anwendung in der Telekommunikation [Bakueva, 2003][Bakueva, 2004]. Im Hinblick auf die unterschiedlichen Einsatzgebiete der Quantenpunkte und der fluoreszenten Farbstoffe wird die Ankopplung über das Nahfeld an Nanosicheln auf Steigerung der Emissionseffizienz untersucht.

9.2 Vorüberlegungen

Das Experiment untersucht die Verstärkung der Emission von Quantenpunkten an Nanosicheln. In diesem Abschnitt wird die Verstärkung der Fluoreszenz vorgestellt.

Abb. 9.1a veranschaulicht die Kopplung eines Farbstoffs bzw. Quantenpunkts an die Nanosicheln. Durch die Ankopplung an die Nanosicheln über das Nahfeld wird die Fluoreszenz verstärkt. In Abb. 9.1b ist der Vorgang im Jablonski-Diagramm dargestellt. Der Farbstoff¹ wird vom Grundzustand S_0 in vibronische Zustände des Singulett S_1 angeregt. Durch einen spontanen Zerfall unter Emission eines Photons kehrt das System mit einer Wahrscheinlichkeit $\Gamma_{21,s}$ in den Singulett-Zustand S_0 . Das Elektron kann mit einer geringeren Übergangswahrscheinlichkeit $\Gamma_{23} < \Gamma_{21}$ über ein *Inter-System-Crossing* (ISC) in den energetisch niedrigeren Triplett T_1 wechseln. Nach einiger Zeit kehrt das System in den Grundzustand zurück. Diese *Pause* in der Emission wird als Blinken beobachtet. Durch die Kopplung des Nahfeldes an die Nanosicheln wird die Emission der resonanten Wellenlänge begünstigt. Der Zustand S_1 wird mit einer Rate $\Gamma_{21,NF}$ schneller entvölkert. Es kommt zu einer verstärkten Fluoreszenz des Farbstoffs.

¹In diesem Abschnitt wird ein Farbstoff stellvertretend für eine photolumineszentes System, d. h. insbesondere auch Quantenpunkte verwendet.

Alternativ könnte die Resonanz der Nanosicheln auch die Absorption begünstigen, so dass die Rate Γ_{12} gesteigert wird. Das System verhält sich so, als würde der Farbstoff stärker bzw. häufiger angeregt werden. Dies entspricht einer höheren Intensität des anregenden Lasers. Das würde auch zu einer schnelleren Fotobleichung (engl. *photobleaching*) und Zerstörung des Farbstoffs führen. Die resonante Kopplung der Emission hat dagegen den Vorteil, dass der Zustand S_1 beschleunigt entvölkert wird und der fluoreszente² Zerfallskanal begünstigt wird. Die Raten für Veränderungen und Umwandlungen, wie beispielsweise der Übergang in den Tripletzustand, bleiben unverändert. Der Farbstoff bleibt bei einer Verstärkung der Emission länger erhalten als bei einer Verstärkung der Absorption und das Blinken wird dadurch vermindert. Bei Farbstoffen mit schlechter Quantenausbeute lässt sich dadurch die Quanteneffizienz steigern. Die Resonanz der Nanosicheln wurde für das folgende Experiment auf die Emissionswellenlänge der Quantenpunkte eingestellt.

9.3 Messung

Für diesen Versuch wurden Quantenpunkte mit einer Emission bei 880 nm ausgewählt (*Evi-Dots (PbS): Evident, New York USA*). Die Absorptionskante liegt bei etwa 750 nm, d. h. Licht kleiner Wellenlängen wird von den Quantenpunkten absorbiert. Die Quantenpunkte besitzen einen typischen Durchmesser von etwa 2,5 nm. Der Hersteller liefert sie stabilisiert in Toluol.

Die Quantenpunkte sollen über die Emission mit den Nanosicheln in Wechselwirkung treten. Zwei Glassubstrate (*Deckgläser: für Mikroskopobjektträger, Menzel, Braunschweig D*) wurden mit Nanosicheln aus Gold versehen. Zusätzlich wurde die Extinktion im UV/Vis/NIR-Spektrometer gemessen. Eine Probe besitzt eine ausgeprägte Resonanz im Bereich der Emission ($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 0^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 40 \text{ nm}$). Die zweite Probe besitzt eine Resonanz jenseits der Emission der Quantenpunkte ($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 120^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 2 \times 20 \text{ nm}$), um als Referenz eine nicht-resonante Verstärkung zu messen. Damit steht eine Referenz zur Verfügung, die bis auf die optische Resonanz identisch ist. D. h. beide Proben verhalten sich chemisch identisch. Denn eine höhere Intensität der Emission könnte auch dadurch zustande kommen, dass die Quantenpunkte sich bevorzugt an Goldstrukturen anlagern, oder dass die Anwesenheit des Metalls selbst eine Verstärkung bewirkt. Ein Vergleich beider Proben ermöglicht die Zuordnung einer Verstärkung, die auf die optische Resonanz zurückzuführen ist.

Auf das Substrat mit Nanosicheln wurde ein O-Ring plaziert, um die Dispersion der Quantenpunkte zu fixieren. Einige Tropfen wurden auf die Probe gegeben, so dass die Probe mit wenigen Millimetern bedeckt war. Durch die Dispersion wurde eine gleichmäßige Verteilung der Quantenpunkte auf dem Substrat gewährleistet. Da Toluol leicht flüchtig ist,

²Dieser Übergang von S_1 nach S_0 wird als Fluoreszenz bezeichnet [Valeur, 2002]

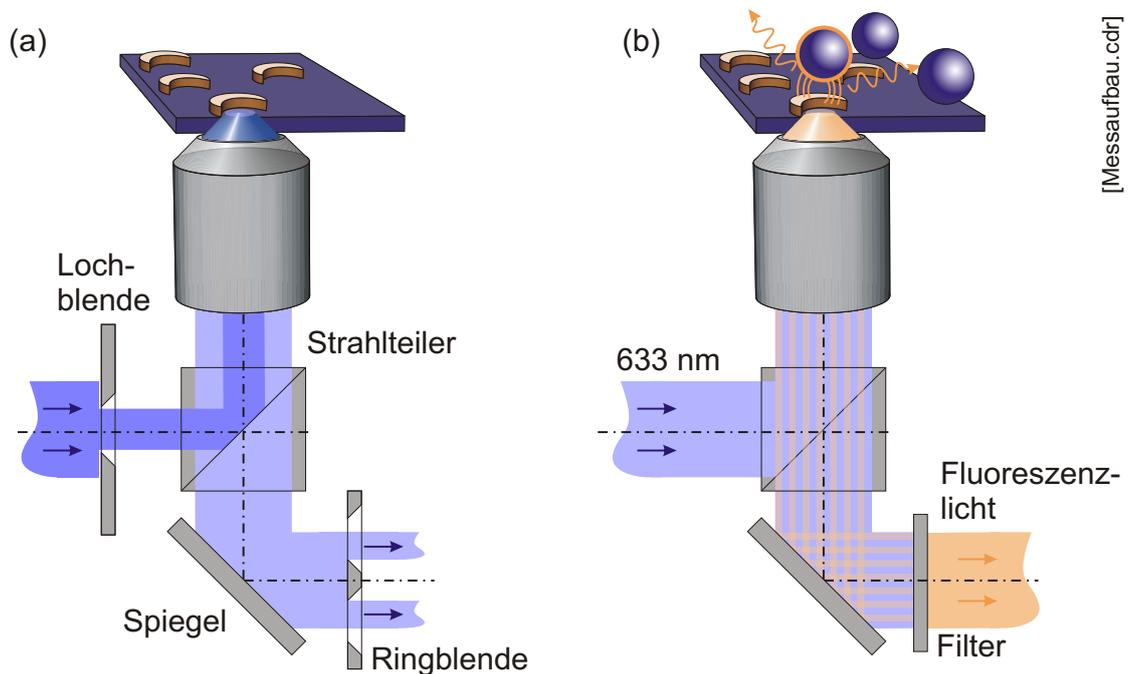


Abbildung 9.2: Messaufbau. (a) Im Dunkelfeldaufbau erzeugt eine Lochblende einen schmalen Strahl. Eine Ringblende blockiert den inneren Teil des Lichtstrahl. (b) Zur Messung der Fluoreszenz wird die Probe mit einem Laser bei 633 nm angeregt. Das Fluoreszenzlicht passiert den Filter und wird gemessen.

wurde die Probe mit einem Deckglas abgedeckt. Trotzdem verdampft innerhalb weniger Minuten ein beträchtlicher Teil des Lösungsmittels. Die experimentellen Herausforderungen lagen vor allem darin, innerhalb dieser Zeit eine Messung durchzuführen. Die Probe wurde in regelmäßigen zeitlichen Abständen mit Ethanol gereinigt und erneut mit der Dispersion bedeckt. Da nur 15 ml der Lösung zur Verfügung standen, war die Anzahl der Versuche begrenzt.

Das Experiment wurde an dem konfokalen Mikroskop durchgeführt, das bereits in Kap. 5 verwendet wurde. Der detaillierte Aufbau des konfokalen Mikroskops ist in [Stefani, 2004a] beschrieben. Der Aufbau wurde zur Messung der Fluoreszenz erweitert, wie Abb. 9.2 zeigt. Die Quantenpunkte werden homogen auf einer Probe mit Nanosicheln verteilt. Eine Messung im Dunkelfeldaufbau zeigt dabei den Ort der Nanosicheln in einem bestimmten Gebiet (Abb. 9.2a). Anschließend wird statt des Dunkelfeldaufbaus ein Laser zur Anregung der Quantenpunkte eingekoppelt ((Abb. 9.2b)). Vor den Detektor wird ein Farbfilter gestellt, so dass ausschließlich das Licht der Fluoreszenz gemessen werden kann (*Notch Plus: 633 nm, Kaiser Optical Systems, Ann Arbor USA*). In Bereichen ohne Nanosicheln wird dann einfache Fluoreszenz der Quantenpunkte beobachtet. Am Ort der

Nanosicheln wird untersucht, ob eine Verstärkung des Signals zu erkennen ist.

Der Dunkelfeldaufbau erlaubt das Messen von gestreutem Licht (vgl. Abb. 9.2a). Der einfallende Lichtstrahl wird über einen Strahlteiler auf ein Immersionsobjektiv gerichtet und auf der Probe fokussiert. Das abgestrahlte Licht wird vom gleichen Objektiv gesammelt. Danach passiert es abermals den Strahlteiler und gelangt in den Detektor, der einzelne Photonen auflöst (*Avalanche Photo Diode: SPCM-AQR13, PerkinElmer, Boston USA*). Die Probe wird mithilfe eines XY-Piezotisches durch den Fokus gefahren. Dadurch entsteht ein Bild einer Region auf dem Substrat. Für den Dunkelfeldaufbau wird der Durchmesser des einfallenden Strahls verkleinert. Das Licht, das von der Probe reflektiert wird, bildet ebenfalls einen Lichtstrahl mit verkleinertem Durchmesser. Dieser Strahl wird nach Passieren des Strahlteilers von einer Scheibe blockiert, d. h. reflektiertes Licht wird nicht gemessen. Die metallischen Nanosicheln streuen das Licht jedoch, so dass sich ein breiter Lichtstrahl formiert, dessen innerer Teil von der Scheibe blockiert wird. Der übrige Teil wird im Detektor gemessen. Als Lichtquelle dient ein Helium-Neon-Laser bei 633 nm.

Nach der Lokalisierung der Nanosicheln wurden Scheibe und Blende des Dunkelfeldaufbaus entfernt. Danach wurde ein Farbfilter (*Notch Plus: 633 nm, Kaiser Optical Systems, Ann Arbor USA*) in den Strahlengang unmittelbar vor den Detektor gestellt (vgl. Abb. 9.2b). Damit wurde erreicht, dass das rote Anregungslicht blockiert wird, um das langwellige Fluoreszenzlicht zu untersuchen.

Im Vergleich zu Kap. 5 wurde keine spektrale Analyse des Lichts durchgeführt, da die benötigte Konfiguration aus Transmissionsgitter und CCD-Kamera nicht in den erforderlichen nahinfraroten Spektralbereich reicht. Die verwendete Photodiode zeigt im Bereich von 600 nm bis 700 nm eine maximale Effizienz der Photonendetektion von 65 % und fällt danach nahezu linear ab [[PerkinElmer 2004](#)]. Bei 1070 nm erreicht die Effizienz den Wert 0 %. Bei der Emissionswellenlänge von 880 nm werden noch etwa 40 % der Photonen nachgewiesen.

Eine Messreihe besteht aus Lokalisieren der Nanosicheln im Dunkelfeld und anschließender Fluoreszenzmessung. Diese Messreihe wurde zunächst nur für die Nanosicheln durchgeführt, dann mit dem Lösungsmittel und schließlich mit den Quantenpunkten. Beide Proben wurden nacheinander mit dieser Messserie untersucht.

9.4 Ergebnisse und Diskussion

Abb. 9.3a zeigt zunächst die Extinktionsspektren der Nanosicheln, die am UV/Vis/NIR-Spektrometer gemessen wurden. Sowohl in Kap. 7, als auch in Abb. 9.3a verschiebt sich das Extinktionsspektrum bei Nanosicheln mit einem Lösungsmittel in den roten Spektralbereich. Die zweite Probe liegt bereits ohne Lösungsmittel mit ihrem Maximum bei 980 nm

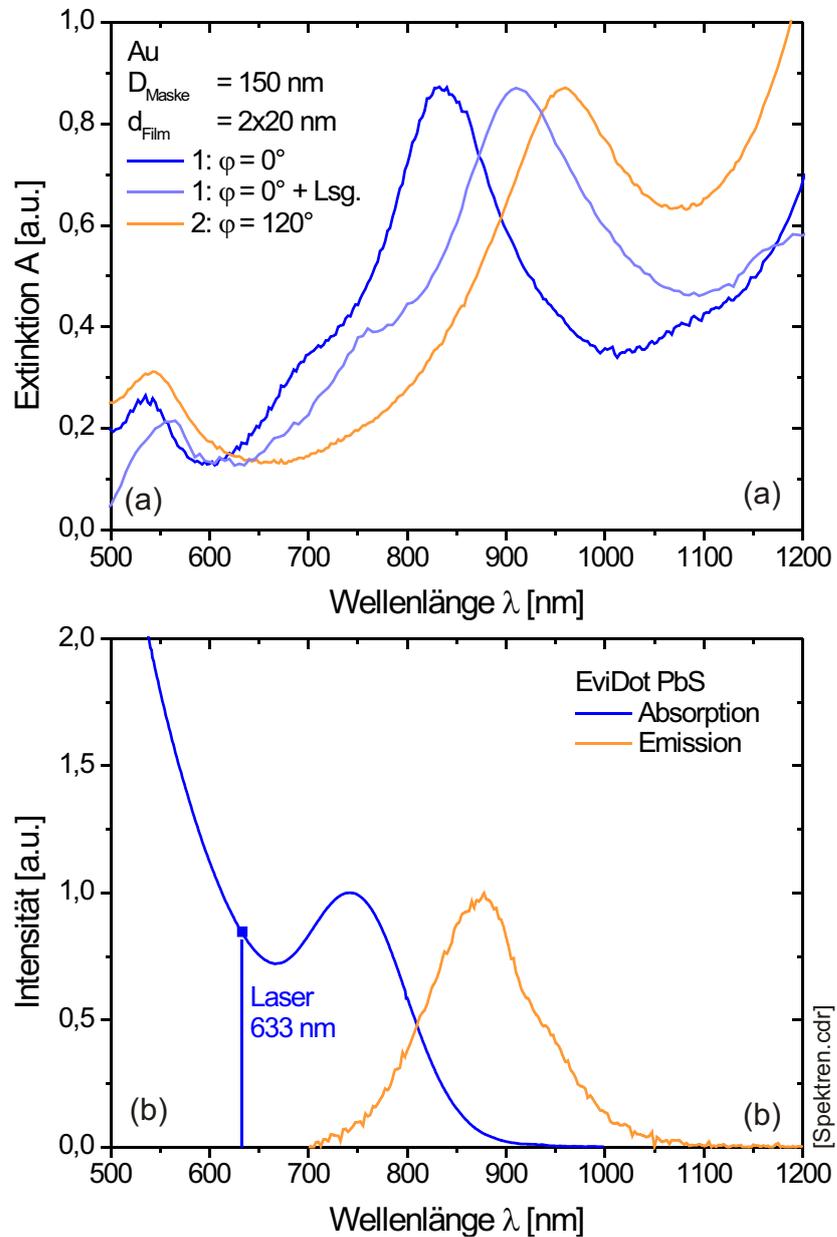


Abbildung 9.3: Spektren. (a) Die Extinktion der Nanosicheln 2 und der Nanosicheln 1 mit und ohne Lösungsmittel wurde mit einem UV/Vis/NIR-Spektrometer am Ensemble gemessen. (b) Absorptions- und Emissionsspektrum der Quantenpunkte.

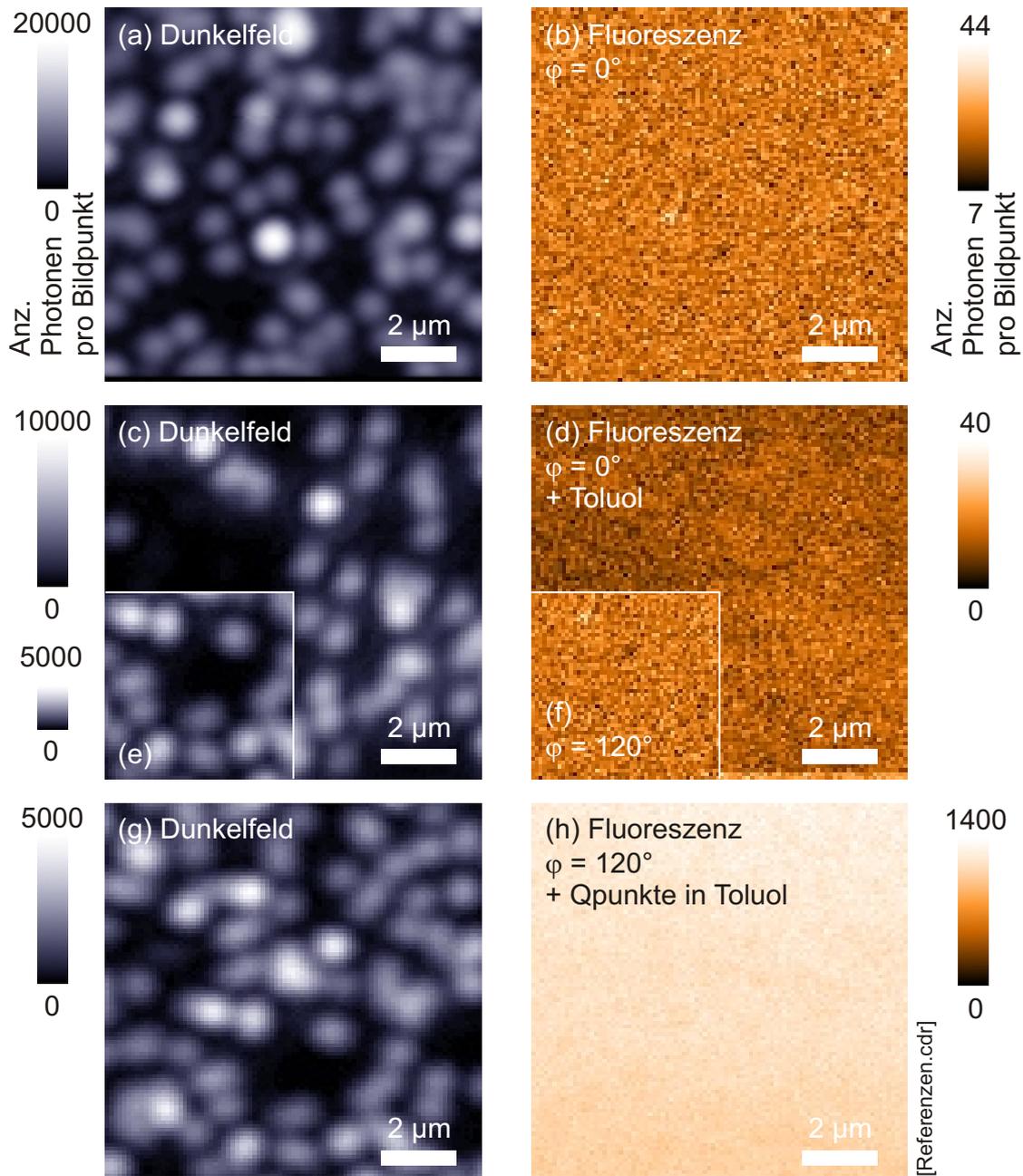


Abbildung 9.4: Messung der Fluoreszenz. Es sind jeweils Dunkelfeld- und Fluoreszenzaufnahme einander zugeordnet. Die Helligkeit gibt die Anzahl der gemessenen Photonen an. (a)(c)(e) wurden mit dem Dunkelfeldaufbau in Abb. 9.2a gemessen und (b)(d)(f) mit dem Fluoreszenzaufbau in Abb. 9.2a.

außerhalb der Emissionsbande der Quantenpunkte. Durch das Lösungsmittel Toluol wird diese Resonanz weiter zu größeren Wellenlängen verschoben, so dass die Emission der Quantenpunkte diese Nanosicheln kaum anregt.

In Abb. 9.3b sind das Absorptions- und Emissionsspektrum der Quantenpunkte dargestellt [Evident, 2005]. Die Quantenpunkte lassen sich mit einer Wellenlänge von 633 nm anregen. Die Emission der Quantenpunkte regt nun die Nanosicheln der Probe mit $\varphi = 0^\circ$ resonant an.

Abb. 9.4 zeigt die Aufnahmen der Proben. Dargestellt sind die Anzahl der gemessenen Photonen pro Bildpunkt. Die Aufnahmen im Dunkelfeld wurden den Fluoreszenzbildern gegenübergestellt:

Abb. 9.4 (a) und (b): Zunächst wurden die Nanosicheln beider Rotationwinkel gemessen. Die Dunkelfeldaufnahme (a) zeigt die Position der Nanosicheln. Die Fluoreszenzaufnahme (b) ist nur durch Rauschen gekennzeichnet. Die Abbildung zeigt exemplarisch die Bilder für die Probe $\varphi = 0^\circ$. Bei der Probe mit $\varphi = 120^\circ$ wurde das gleiche Verhalten beobachtet.

Abb. 9.4 (c) und (d): Hier wurde die Probe $\varphi = 0^\circ$ mit reinem Toluol bedeckt (*Toluol* ($C_6H_5CH_3$): *puriss. p. a., Sigma-Aldrich, Seelze D*). (c) zeigt die Lage der Nanosicheln. Im Fluoreszenzbild (d) sind wieder keine Strukturen zu erkennen.

Abb. 9.4 (e) und (f): Probe $\varphi = 120^\circ$ wurde ebenfalls mit Toluol bedeckt. In der Dunkelfeldaufnahme zeigt sich wieder die Position der Nanosicheln (e) und im Fluoreszenzbild sind keine Strukturen zu erkennen.

Abb. 9.4 (g) und (h): Hier wurde die Probe $\varphi = 120^\circ$ mit Toluol bedeckt. Die Emission der Quantenpunkte regt die Nanosicheln nicht resonant an. (h) zeigt Licht aus der Fluoreszenz. Am Ort der Nanosicheln tritt kein Unterschied der Intensität auf.

Abb. 9.5 (a) und (b): Die Fluoreszenzaufnahme zeigt eine verstärkte Resonanz an der Stelle der Nanosicheln mit $\varphi = 0^\circ$. Die Quantenpunkte sind homogen verteilt. Daraus resultiert ein Kontrastunterschied, der auf einen Verstärkungsmechanismen durch die Kopplung der Quantenpunkte an das resonante Nahfeld zustande kommt.

Die Probe $\varphi = 0^\circ$ zeigt einer Verstärkung der Fluoreszenz am Ort der Nanosicheln. Abb. 9.5c zeigt Querschnitte von Abb. 9.5b. Die Zählrate des Hintergrunds entspricht der nicht verstärkten Emission der Quantenpunkte. Die Querschnitte zeigen schmalere Signale als die Dunkelfeldaufnahme. Die Auflösung eines Mikroskops ist durch das Beugungslimit begrenzt

$$\Delta x \approx \frac{\lambda}{\sin \gamma}, \quad (9.1)$$

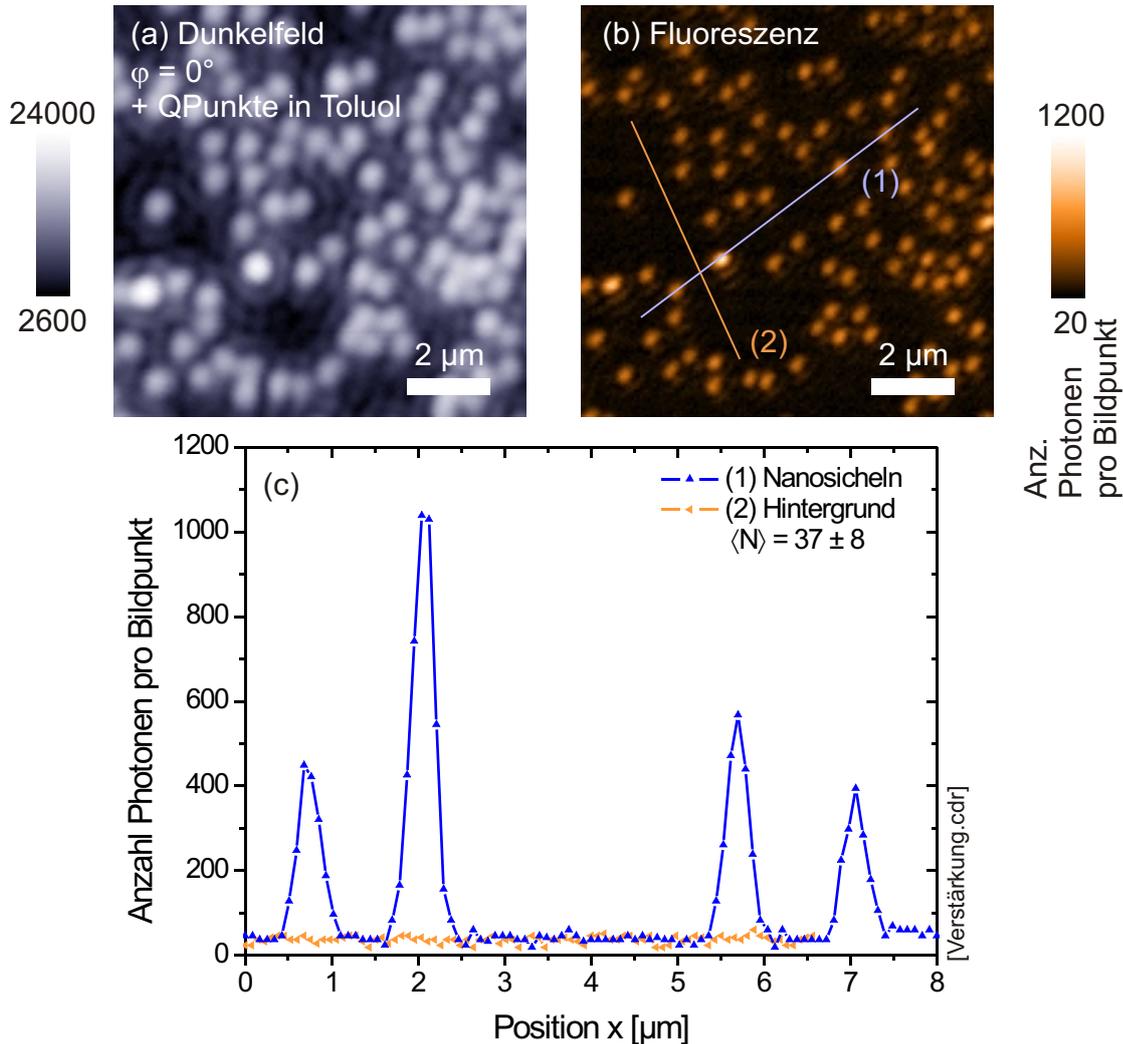


Abbildung 9.5: Verstärkung. (a) Position der Nanosicheln wurde im Dunkelfeldaufbau gemessen. (b) Für die gleiche Region wurde die Fluoreszenz gemessen. (c) Aus dem Fluoreszenzbild wurden Querschnitte gezeigt.

wobei λ die betrachtete Wellenlänge des Lichts ist, Δx die Breite des Beugungsbildes und γ der Öffnungswinkel, unter dem Licht durch das Objektiv auf die Probe fällt. Der Durchmesser des einfallenden Lichtstrahls ist im Dunkelfeldaufbau verringert, dementsprechend ist γ kleiner und die Breite Δx des Signals größer als die Signale in Abb. 9.4b. Es ist ergänzend festzustellen, dass die Ausdehnung der Nanosicheln im Bild des Konfokalmikroskops zwischen den Dunkelfeldaufnahmen geringfügig variiert, da durch das Herausnehmen und wieder in den Strahlengang bringen, die Blende nachjustiert werden musste. In diesem Zusammenhang wurden durch Graufilter im einfallenden Strahl die Intensitäten angepasst,

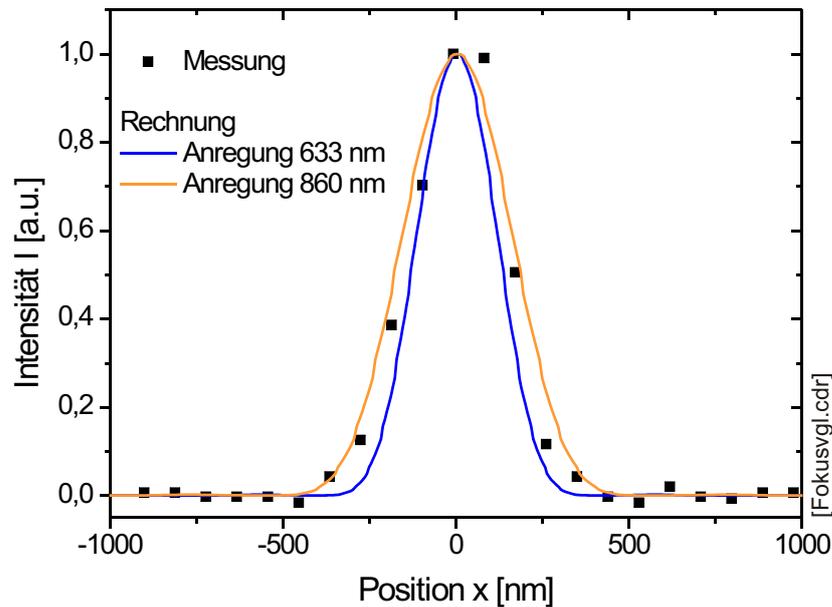


Abbildung 9.6: Fokus Vergleich. Die Intensitätsverteilung wurde im Fokus berechnet für 633 nm und 860 nm. Zusätzlich wurde der Querschnitt einer gemessenen Intensitätsverteilung eingezeichnet.

woraus sich die unterschiedlichen maximalen Zählraten in der Dunkelfeldaufnahme ergeben. Ziel der Dunkelfeldmessung ist hauptsächlich herauszufinden, an welchen Plätzen die Nanosicheln sitzen, so dass die Breite der Nanosicheln von untergeordneter Bedeutung ist.

Weiterhin ist zu erkennen, dass die mittlere Zählrate in Abb. 9.4f nicht der Hintergrundzählrate von Abb. 9.5b entspricht. Die Methode, die Nanosicheln mit einer Dispersion zu bedecken, ermöglicht eine gleichmäßige Verteilung der Quantenpunkte auf dem Substrat. Durch das leicht flüchtige Lösungsmittel ändert sich die Konzentration der Quantenpunkte. Die hohe Zählrate in Abb. 9.4h ist daher auf eine erhöhte Konzentration der Quantenpunkte zurückzuführen. Abb. 9.4h zeigt keine Strukturen. Es ist durchaus möglich, dass eine geringe Verstärkung im Bereich der Nanosicheln vorhanden ist. Für jede Aufnahme wurde der Fokus nachjustiert. Im Fall einer geringen Verstärkung ist es dann kaum möglich, die ohnehin schwachen, dann auch defokussierten Strukturen zu erkennen.

Abb. 9.5 zeigt schmale Resonanzen. Mithilfe des Transfer-Matrix-Algorithmus lässt sich der Fokus des Mikroskops berechnen [Yeh, 1988]. Damit lässt sich die Intensitätsverteilung des Experiments mit der Rechnung³ für die Wellenlängen 633 nm bzw. 860 nm vergleichen. Die Breite der gemessenen und berechneten Intensitätsverteilung liegen in derselben Größenordnung, wie Abb. 9.6 zeigt. D. h. das gesamte System aus Anregung und Emis-

³Freundlicherweise von Fernando Stefani zur Verfügung gestellt [Stefani, 2004a].

sion führt zu einem Beugungsbild, das dem Fokus der Anregung bzw. Emission gleicht. In einer Abschätzung könnte angenommen werden, dass die gemessene Breite aus einer Überlagerung von drei Verteilungen resultiert, die näherungsweise gaussförmig sind. Das bedeutet, der Fokus der Anregung wird zunächst mit der Ausdehnung der Nanosichel gefaltet. Dadurch entsteht eine Verteilung, die mit dem Fokus durch eine Detektion abermals gefaltet wird. Die Halbwertsbreite der Absorption mit $\Gamma_{Abs} = 270$ nm, die Emission mit $\Gamma_{Em} = 350$ nm und der Durchmesser der Nanosicheln mit $D_{Maske} = 150$ nm liefern durch eine geometrische Addition eine Halbwertsbreite für diese Abschätzung von $\Gamma_{kons} = 470$ nm. Die Messung zeigt eine schmalere Verteilung. Daraus kann geschlossen werden, dass die Verstärkung stark lokalisiert ist, so dass das Beugungsbild nicht durch eine große Ausdehnung des verstärkenden Bereichs vergrößert wird.

Aus den Zählraten bzw. Amplituden aus Abb. 9.5c lässt sich ein Verstärkungsfaktor abschätzen. Zwischen den Nanosicheln werden N_0 Photonen pro Zeitintervall gezählt. Die Emission der Quantenpunkte wurde nicht verstärkt. Es folgt ein Verstärkungsfaktor von $v_0 = 1$. Am Ort der resonanten Nanosicheln werden N_C Photonen gezählt. Daraus ergibt sich ein Verstärkungsfaktor von

$$v_C = \frac{N_C}{N_0} \cdot v_0 = \frac{500}{37} = 13,5 \quad (9.2)$$

für eine mittlere Verstärkung. Dabei wurde aus Abb. 9.6b eine mittlere Amplitude von $N_C = 500$ eingesetzt. Vereinzelt zeigen sich Nanosicheln mit einer höheren Intensität, wobei sich eine Verstärkung bis zu $v_C = 1100/37 = 29,7$ ergibt.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Fluoreszenz der Quantenpunkte am Ort der Nanosicheln verstärkt ist. Die Resonanz der Nanosicheln begünstigt die Emission, so dass eine Verstärkung bis zu $v_C = 29,7$ gemessen wurde. Außerdem ist der Bereich der Verstärkung stark lokalisiert, da das Bild dem Beugungslimit des Mikroskops entspricht. In weiterführenden Experimenten zur Untersuchung der Verstärkung müsste das Problem des leichtflüchtigen Lösungsmittels gelöst werden. Entweder müssten die Quantenpunkte beispielsweise in Wasser phasentransferiert werden, eine Zelle auf der Probe fixiert werden, so dass die Verdampfung minimiert wird oder die Quantenpunkte auf der Oberfläche immobilisiert werden. Dadurch würde die Intensität zwischen den Proben vergleichbarer.

Kapitel 10

Optische Pinzette

Elektrisch polarisierte Objekte bewegen sich in inhomogenen elektrischen Feldern. Die hohen lokalisierten Nahfelder der Nanosicheln werden von hohen elektrischen Feldgradienten begleitet. Die Verknüpfung beider Phänomene bildet das Prinzip der optischen Pinzette als Anwendung der Nanosicheln. In diesem Kapitel werden Untersuchungen beschrieben, in denen Nanosicheln mit einem Laser resonant angeregt wurden und gemessen wurde, ob dielektrische Objekte eingefangen werden können.

Nach einer kurzen Einführung wird eine Messung vorgestellt, in der sich Polystyrol- und Goldkolloide in einem Lösungsmittel befinden. Die Nanosicheln wurden mit einem Laser angeregt und es wurde untersucht, ob die Kolloide von den Nahfeldern eingefangen werden.

10.1 Grundlagen der optischen Pinzette

Die Entwicklung von neuen Werkzeugen zur Manipulation und Untersuchung von Materialien im Nanometermaßstab ist notwendig, um den Fortschritt auf dem Gebiet der Nanowissenschaften und Nanotechnologie voranzutreiben. Rastertunnel- und Rastertkraftmikroskope werden heutzutage eingesetzt, um einzelne Atome zu verschieben [Crommie, 1993][Dai, 1996].

Dielektrische Partikel lassen sich mithilfe eines Laserstrahls bewegen [Ashkin, 1970]. In den ersten Anwendungen wurden Partikel gegen eine externe Kraft wie die Gravitation in der Schwebe gehalten [Ashkin, 1971]. 1980 gelang es, dielektrische Partikel im Fokus eines Laserstrahls in drei Dimensionen definiert festzuhalten [Ashkin, 1980][Ashkin, 1986]. Die optische Pinzette war geboren. Mit dieser Methode wurden verschiedene Objekte eingefangen und transportiert. Dazu gehören: dielektrische Kolloide [Ashkin, 1986], Viren und Bakterien [Ashkin, 1987a], lebende Zellen [Ashkin, 1987b], DNA [Chu, 1991] und Gold-

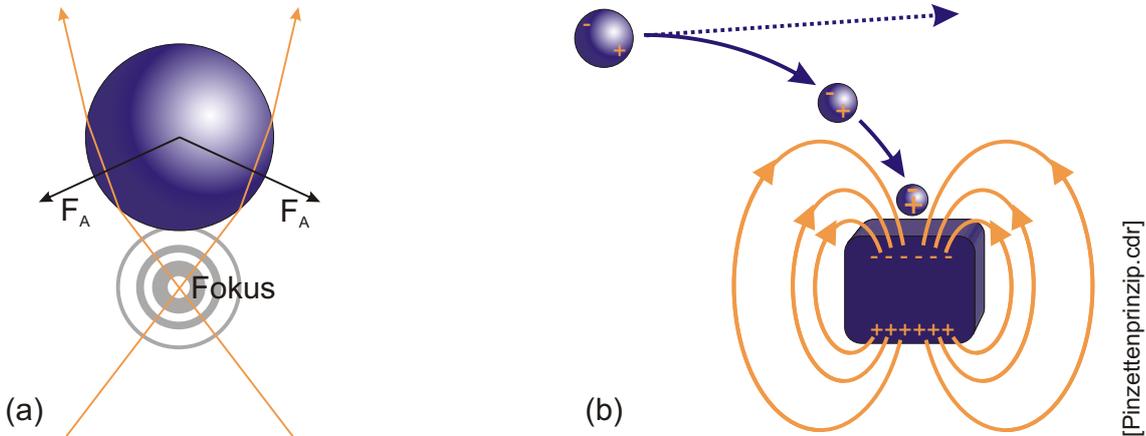


Abbildung 10.1: Optische Pinzette. (a) Große Objekte wirken wie Linsen und brechen das Licht. Es resultieren Kräfte F_A , die das Partikel in den Fokus treiben. (b) Kleine dielektrische Objekte werden durch das elektrische Feld polarisiert und in den Bereich der größten Feldstärke hingezogen.

kolloide [Svoboda, 1994]. Mit diesen Fallen wurden Studien zur Elastizität, lokalen Kräften, Torsionen und Oberflächenstruktur durchgeführt [Svoboda, 1994].

Qualitativ lässt sich das Prinzip der optischen Pinzette mit zwei Mechanismen erklären. Dielektrische Partikel, die größer sind als die Wellenlänge des verwendeten Lichts (in der Größe weniger Mikrometer), lassen sich durch eine strahlenoptische Näherung beschreiben. Die Partikel wirken wie Linsen. Photonen werden durch die Brechung abgelenkt und übertragen dadurch einen Impuls an das Partikel. Die Vektorsumme ergibt eine Kraft, die das Partikel in den Fokus treibt, wie Abb. 10.1a zeigt. Ablenkung und Impulsübertrag sinken mit zunehmendem Radius des Partikels. Die Kräfte zum Einfangen von Kolloiden sinken daher mit wachsender Größe.

Kleine Partikel in der Größenordnung von wenigen Nanometern bis zu einigen hundert Nanometern werden durch einen anderen Mechanismus eingefangen, wie Abb. 10.1b zeigt. Ein Objekt mit einer Dielektrizitätskonstante ϵ_r wird in einem elektrischen Feld \mathbf{E} polarisiert. Jedem Massepunkt kann eine Polarisation \mathbf{p} zugewiesen werden:

$$\mathbf{p} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 \cdot \mathbf{E} \tag{10.1}$$

(Kap. 4.3 aus [Jackson, 1999]). Das Potential V_E ist gegeben durch $V_E = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$. In einem Raum mit elektrischen Feldgradienten wird daher jeder Massenpunkt des Objekts mit der Kraft (pro Volumen)

$$\mathbf{f} = -\nabla \cdot \mathbf{V}_E = \nabla(\mathbf{p}\mathbf{E}) \tag{10.2}$$

$$= (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 \cdot \nabla \mathbf{E}^2 \tag{10.3}$$

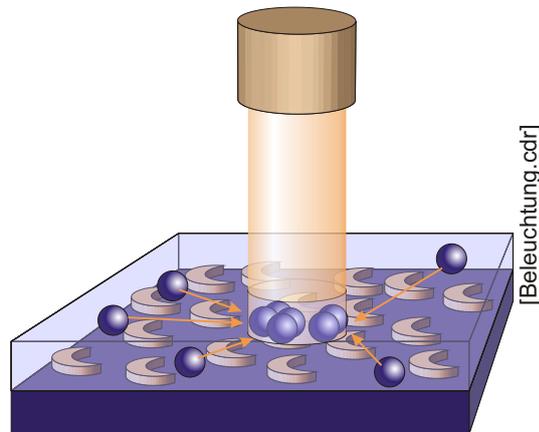


Abbildung 10.2: Beleuchtung. Ein Laser ist senkrecht auf die Probe gerichtet. Die Kolloide sammeln sich im Bereich der hohen Nahfelder, die durch die resonanten Nanosicheln erzeugt werden.

beschleunigt. Die Kraft \mathbf{f} ist in Richtung der Inhomogenität bzw. hoher Energiedichte gerichtet. In dieser Überlegung ist keine Umgebung berücksichtigt. Befinden sich die Objekte in einer Flüssigkeit mit einer dielektrischen Konstante ε_m , so erfährt auch diese eine attraktive Kraft. Auf die Massenpunkte des Objekts wirkt eine Kraft von

$$\mathbf{f}_{\text{Lq}} = (\varepsilon_r - \varepsilon_m)\varepsilon_0 \cdot \nabla(\mathbf{E}^2). \quad (10.4)$$

Diese bewirkt eine Bewegung in Richtung der Inhomogenität, sofern das Objekt hochbrechender ist als seine Umgebung.

Dieses sehr einfache Modell erklärt das Auftreten der optischen Kräfte. Das Modell würde für Goldkolloide repulsive Kräfte ergeben, obwohl in Experimenten attraktive Kräfte auf Goldkolloide gemessen wurden [Svoboda, 1994]. Eine quantitative Beschreibung gestaltet sich schwieriger [Barton, 1989][Wright, 1993]. Mit komplizierteren Modellen lassen sich die Kräfte durch einen Fokus berechnen [Kress, 2004][Rohrbach, 2004]. Rechnungen zeigten, dass mithilfe von angeregten Plasmonen in einer Lücke zweier Silber-Kolloide hohe optische Kräfte wirken [Xu, 2002]. Mithilfe des Fokus eines Fernfeldes können dielektrische Partikel eingefangen werden. Resonant angeregte Nanosicheln zeichnen sich durch stark lokalisierte Nahfelder aus. Mit dem nachfolgenden Experiment wird untersucht, ob die Feldgradienten dielektrische Kolloide einfangen können. Dazu wurden Polystyrol- und Goldkolloide getestet.

10.2 Messung

Für das folgende Experiment wird eine ausgeprägte Resonanz aus dem Extinktionsspektrum ausgewählt. Es wurde ein entsprechender Laser zur Anregung der Nanosicheln ver-

wendet (*Nd:YAG Laser: 1064 nm, 50 mW, diodengepumpt, Modell 1064-EHA 50mW, Amoco Laser Company, Naperville USA*).

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt: Eine mit Polystyrol-Kolloiden (*Polystyrene Nanobead: NIST, Polysciences, Warrington USA*) mit einem Durchmesser von 40 nm, die in Ethanol dispergiert sind, die andere mit Goldkolloiden¹ mit einem Durchmesser von etwa 20 nm. Die Goldkolloide wurden in wässriger Lösung hergestellt [Frens, 1973][Turkevich, 1951]. (Eine kurze Beschreibung der Herstellung ist in Abschnitt 8.2 dargestellt.)

Bei der Präparation der Nanosicheln müssen folgende Aspekte berücksichtigt werden:

- Zum Einfangen der Kolloide müssen die Nanosicheln resonant angeregt werden.
- Die Resonanz der Nanosicheln wird durch die Lösung in den roten Spektralbereich verschoben.
- Das Anlagern der Kolloide an die Nanosicheln verschiebt die Resonanz weiter ins Rote.

Ziel ist die Herstellung einer Probe, bei der erst durch das Anlagern der Kolloide die Nanosicheln maximal resonant angeregt werden. Im anderen Fall würde das attraktive Nahfeld bei Annäherung wieder abgeschwächt und das Einfangen unterdrückt. Es wurden Proben präpariert, wobei jeweils ein Maximum des Extinktionsspektrums im Bereich von $\lambda = 965 \text{ nm}$ bis zur Wellenlänge des Lasers bei 1064 nm liegt. Allerdings darf die Resonanz nicht soweit entfernt werden, dass erst gar keine hinreichend starken Nahfelder entstehen können.

Für das Experiment wurden vier Proben mit unterschiedlichen Öffnungswinkeln ($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 30^\circ - 120^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 2 \times 20 \text{ nm}$) auf Glassubstraten hergestellt (*Objektträger: Reinweißes Glas, Menzel, Braunschweig D*). Die Resonanzen sind damit um mehrere Nanometer gegenüber der Wellenlänge des anregenden Lasers verschoben. Die Extinktion der Proben wurde in einem Spektrometer gemessen (*UV/Vis/NIR Spectrometer: Lambda 900, PerkinElmer, Boston USA*)

Abb. 10.2 zeigt den experimentellen Aufbau. Der Laser² (*Nd:YAG Laser: 1064 nm, 50 mW, diodengepumpt, Modell 1064-EHA 50mW, Amoco Laser Company, Naperville USA*) wurde senkrecht auf das Substrat gerichtet. Die vier Substrate wurden nacheinander in den Laserstrahl gelegt und mit der Kolloiddispersion bedeckt. Die Kolloide waren in der Dispersion beweglich. Der Laserstrahl hat etwa einen Durchmesser von 2 – 3 mm. Es wurde bewusst auf weitere optische Elemente verzichtet, um Leistungsverluste zu minimieren.

¹Freundlicherweise von Marco Stemmler synthetisiert.

²Achtung: Laserstrahl ist nicht sichtbar!

Die Polystyrol-Kolloide wurden im Verhältnis 1 : 100 mit Ethanol (*Absolutes Ethanol* (C_2H_5OH): *HPCL grade, Fisher Scientific, Leicestershire UK*) verdünnt. Davon wurden $15 \mu\text{l}$ mit einer Mikropipette in den Laserfleck auf das Substrat gegeben. Bedingt durch den niedrigen Dampfdruck verflüchtigt sich das Ethanol innerhalb von etwa einer Minute. Ziel ist es, ähnlich wie bei der Kolloidverteilung in Kap. 2, die Kolloide an ihrer Position *einzutrocknen*. Durch das zügige Trocknen wird erreicht, dass Kräfte der Oberflächenspannung die Kolloide nicht signifikant verschieben. Im Anschluss wurden die Proben erneut im UV/Vis/NIR-Spektrometer gemessen. Hierbei musste der belichtete Fleck exakt in den $3 \times 10 \text{ mm}$ Strahl gehalten werden.

Eine zweite Probenserie wurde anschließend mit Goldkolloiden hergestellt, wobei die Proben mit einem Dendrimer auf Basis von Polyphenylen (zweiter Generation) versehen wurden. Das Dendrimer ist in Anh. B.3 abgebildet. Hierfür müssen zunächst die Goldkolloide in Hexan transferiert werden (*Hexan* (C_6H_{14}): *Analytical reagent grade, Fisher Scientific, Leicestershire UK*). Das Dendrimer bindet bevorzugt Gold und fixiert dadurch die Kolloide. Ein anschließendes Spülen der Proben entfernt die übrige Dispersion. Die Probe wird in eine Petrischale gelegt und ausreichend mit Goldkolloiden in Hexan bedeckt. Da das Lösungsmittel leicht flüchtig ist, wird die Petrischale abgedeckt. Bei einer Beleuchtung von oben würde der Laserstrahl durch die unruhige Hexanoberfläche hin- und herspringen. Dies wird durch einen invertierten Aufbau vermieden, d. h. der Laser ist von unten auf die Probe gerichtet. Das Zentrum der Probe bzw. der Aufpunkt des Lasers wurde zuvor mit einem Glasschreiber markiert. Die Proben wurden 15 min dem Laserstrahl und der Kolloiddispersion ausgesetzt. Anschließend wurden die Proben mit Hexan und Ethanol gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Die Proben wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht (*Rasterelektronenmikroskop: Gemini 1530, Zeiss (LEO), Cambridge UK*). Während bei den Proben mit Goldkolloiden eine Markierung zum Auffinden des Laseraufpunkts notwendig war, ist er bei Polystyrol-Kolloiden durch einen Trocknungsring deutlich erkennbar.

10.3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst werden die Veränderungen im Extinktionsspektren vor und nach der Beleuchtung untersucht. Abb. 10.3 zeigt die Spektren, die in trockener Umgebung gemessen wurden. Die Spektren liegen nur für Polystyrol vor. Den vier Proben ist gemein, dass die Spektren um einige Nanometer in den roten Spektralbereich geschoben wurden. Bei der Probe $\varphi = 40^\circ$ und $\varphi = 45^\circ$ wurde eine Resonanz nahezu exakt auf die Wellenlänge des Lasers geschoben.

In Abb. 10.3b, c treten für $\varphi = 40^\circ$ und $\varphi = 45^\circ$ zusätzliche Resonanzen bei 665 nm und 840 nm auf. Außerdem erscheinen die Resonanzen bei 560 nm und 1275 nm geringfügig

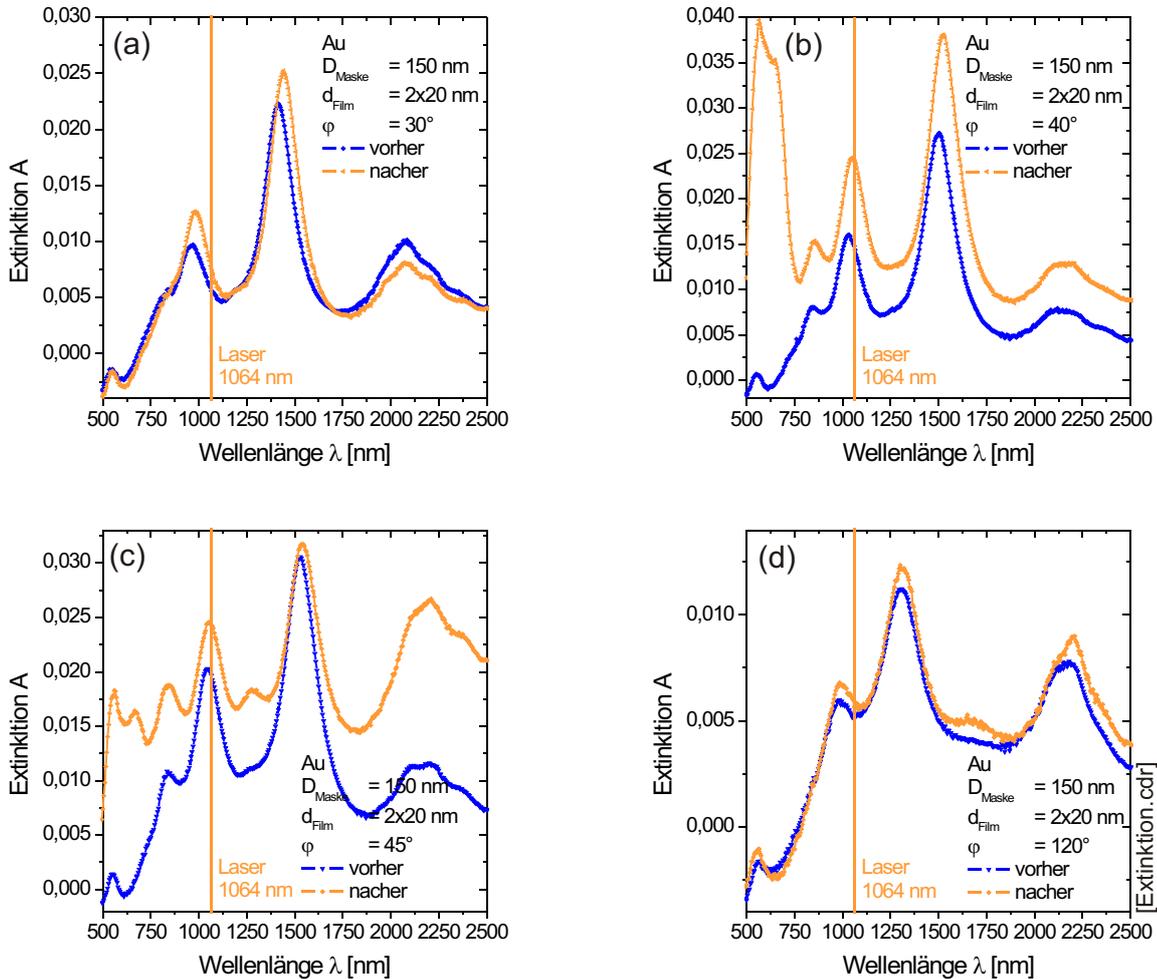


Abbildung 10.3: Extinktion vor und nach der Belichtung. Die Extinktionsspektren der Nanosicheln mit verschiedenen Rotationswinkeln φ wurden vor und nach der Belichtung gemessen. (a) bis (d) Nanosicheln mit Polystyrolkolloiden

verstärkt.

Das Ensemble zeigt Veränderungen im Extinktionsspektrum, daher wurde die Oberfläche mit dem REM untersucht, um lokale Veränderungen zu beobachten. Abb. 10.4 zeigt die Regionen der Probe $\varphi = 40^\circ$, die nicht direkt beleuchtet wurden. In beiden Probenserien (Gold und Polystyrol) ist eine stochastische Verteilung der Kolloide zu erkennen. Bei den Proben mit $\varphi = 30^\circ$ und $\varphi = 120^\circ$ liegen die Kolloide sowohl im beleuchteten als auch im nicht-beleuchteten Bereich stochastisch verteilt und zeigen Bilder, die Abb. 10.4 gleichen.

Außergewöhnlich ist jedoch die Verteilung der Kolloide in den Proben mit $\varphi = 40^\circ$, wie

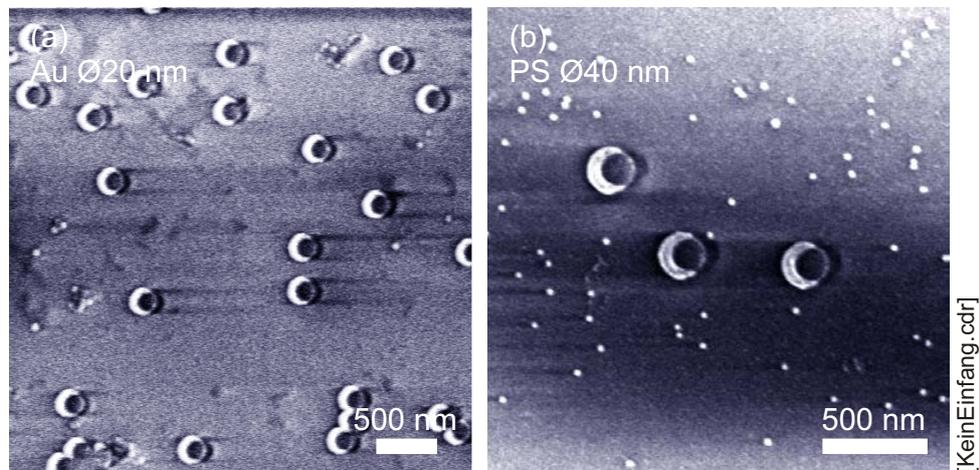


Abbildung 10.4: Kein Einfang. Diese Ausschnitte zeigen Nanosicheln mit $\varphi = 40^\circ$ und Gold (a) bzw. Polystyrolkugeln (b). Die Regionen wurden nicht beleuchtet.

in Abb. 10.5 zu sehen ist. Die Probe mit $\varphi = 45^\circ$ zeigt ebenfalls diesen Effekt, allerdings etwas weniger stark ausgeprägt. Im belichteten Bereich ist eine erhöhte Dichte von Kolloiden an den Nanosicheln zu beobachten. Dies gilt sowohl für die Serie mit Polystyrol-Kolloiden, als auch für die Serie mit Goldkolloiden.

Bei der Lokalisierung der Polystyrol-Kolloide auf den Nanosicheln zeigt sich eine Regelmäßigkeit. Einige Orte sind bevorzugt. Für eine genauere Untersuchung wurden aus 88 REM-Bildern der Probe $\varphi = 40^\circ$ (mit Polystyrolkugeln) die Regionen ausgesucht, die im Bereich der Beleuchtung liegen. Daraus ergeben sich 62 Bilder, in denen etwa 50% der Nanosicheln mit einer Polystyrolkugel bedeckt sind (vgl. Abb. 10.5). Ein Vergleich dieser etwa 100 Nanosicheln mit eingefangenen Kugeln zeigt eine Gesetzmäßigkeit, die fünf Einstellungen zuzuordnen sind. In Abb. 10.6 sind die einzelnen Nanosicheln dargestellt. Die Einstellungen *Oben* (a), *Mitte* (c) und *Unten* (e) treten klar hervor. Im Zwischenbereich variieren die Positionen etwas stärker. Dennoch zeigen sich diese Zwischeneinstellungen ebenfalls als bevorzugt Plätze. Für eine klare Aussage würde eine noch größere Anzahl an betrachteten REM-Aufnahmen benötigt werden.

Abb. 10.7b-f fasst die Beobachtung zusammen. Sämtliche Positionen sind im etwa gleichem Abstand am äußeren Rand der Strukturen lokalisiert. Abb. 10.7a skizziert die Überlagerung aller Positionen. Eine Erklärung ist die Lokalisierung der angeregten Ladungen, die typisch für diese Resonanz ist. Die dielektrischen Kolloide werden jeweils zu einer Ladung hingezogen, wo die Nahfeldinhomogenität am größten ist. Die Nahfelder in Abschnitt 3.10 zeigen die Ladungen ebenfalls an der Außenseite. Dieses Experiment legt 5 Ladungen bzw. Multipole nahe, wie Abb. 10.7a zeigt. In Kap. 4 wurden im optischen Fernfeldspektrum mehrere Resonanzen gemessen. Mithilfe des Modells gekrümmter Nanostäbe

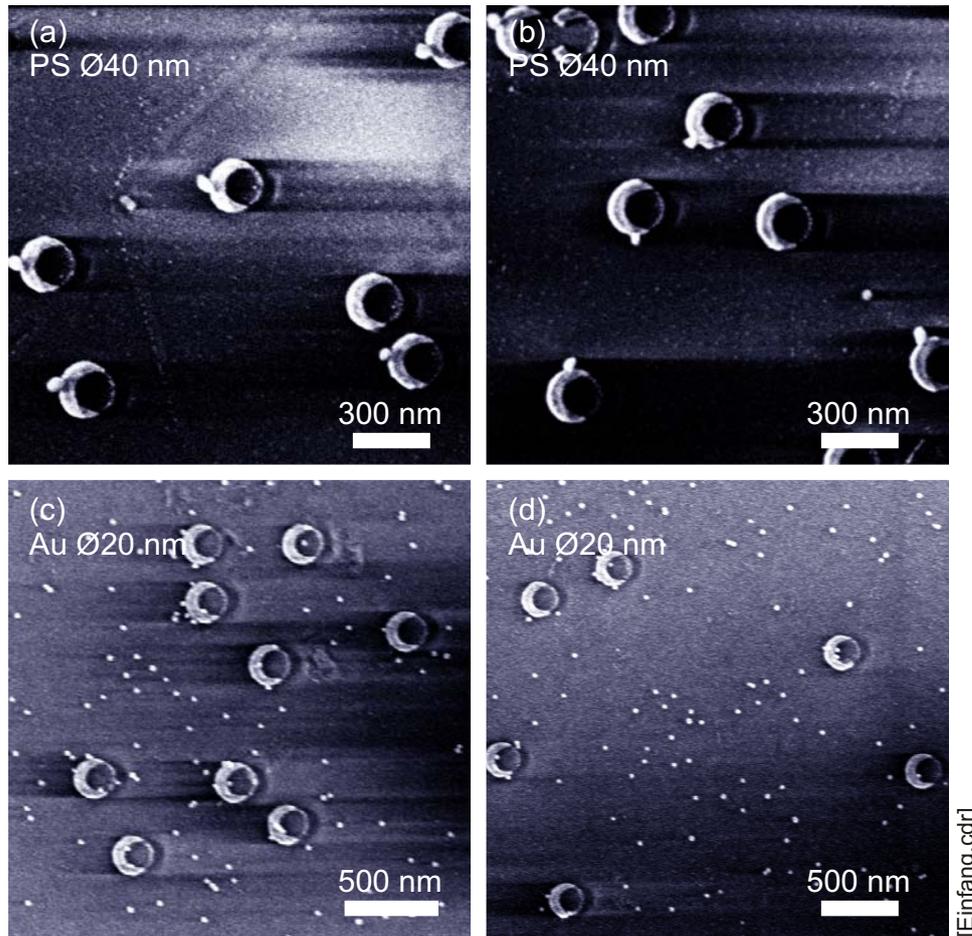


Abbildung 10.5: Einfang. Die Ausschnitte zeigen die Probe mit Nanosicheln ($\varphi = 40^\circ$) im beleuchteten Bereich. (a) und (b) zeigen unterschiedliche Stellen der Probe mit Polystyrolkolloiden. (c) und (d) ebenso für Goldkolloide.

aus Abschnitt 3.12 wurden die Multipole gleichmäßig entlang der Nanosicheln verteilt. Zur Erstellung einer Dispersion mit der *Einfach-Methode* in Abschnitt 4.7 wurde der Resonanz, die hier verwendet wurde die Multipolordnung $j = 4$ zugewiesen. Dies entspricht nach dem Modell genau 5 oszillierenden Ladungen, wie Abb. 4.20a zeigt. Damit stimmt die Anzahl der beiden empirisch bestimmten Ladungen überein.

Ein weiterer Aspekt ist das Auftreten einzelner Kolloide. Beobachtet wurden ausnahmslos maximal ein Polystyrol-Kolloid pro Nanosichel. Statistisch könnten auch mehrere Kolloide an einer Nanosichel beobachtet werden. Aus einer Poisson-Verteilung für einen Erwartungswert von 50% geht hervor, dass 60% der Nanosicheln keinen Einfang eines Kolloids zeigen, auf 30% der Nanosicheln ein Kolloid sitzt und auf 8% zwei Kolloide und bei

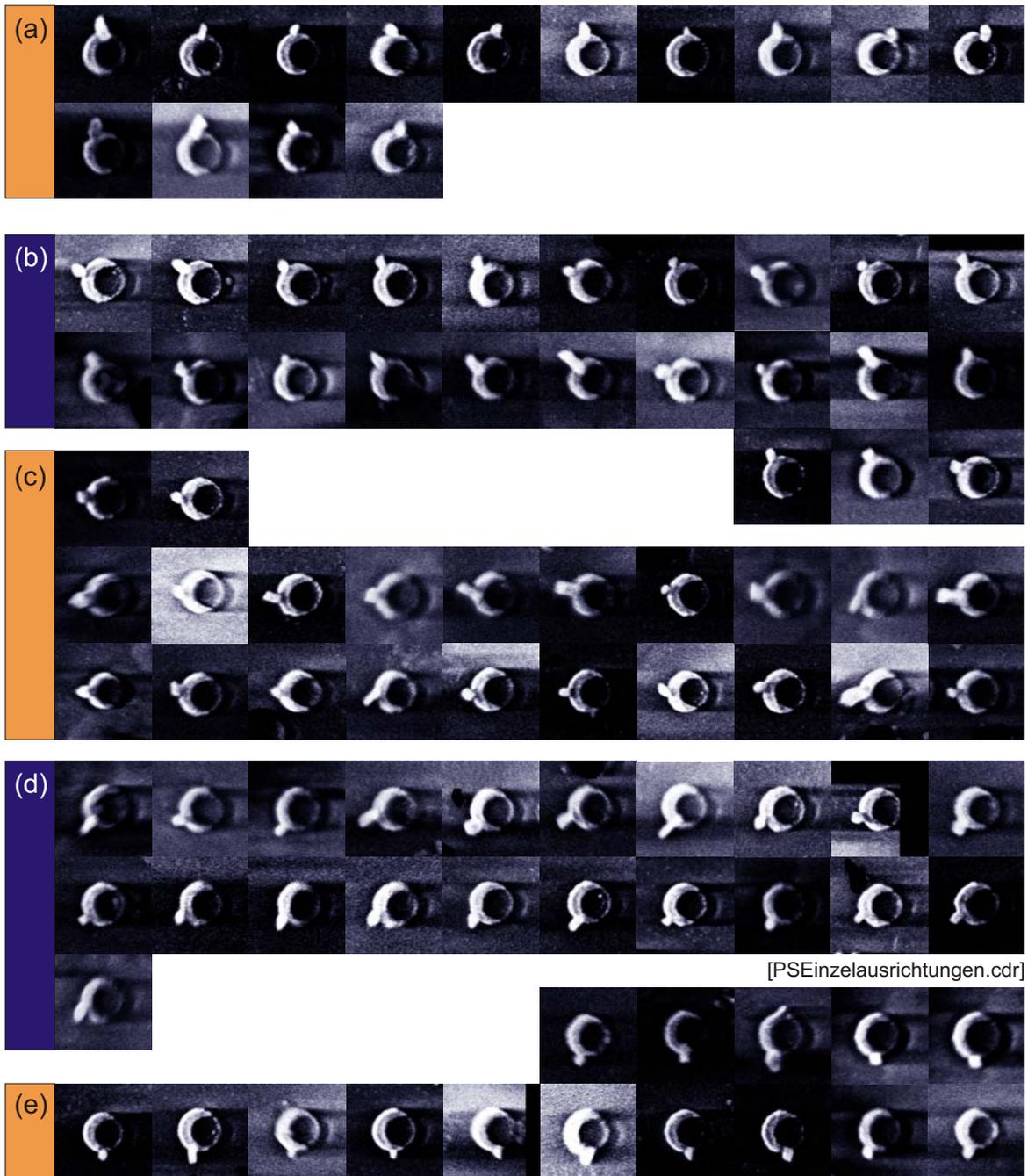


Abbildung 10.6: Einfang der PS-Kolloide an bestimmten Positionen. Die Nanosicheln ($\varphi = 40^\circ$) mit PS-Kolloiden wurden in fünf Ausrichtungen sortiert: (a) oben, (b) links oben, (c) Mitte, (d) links unten, (e) unten.

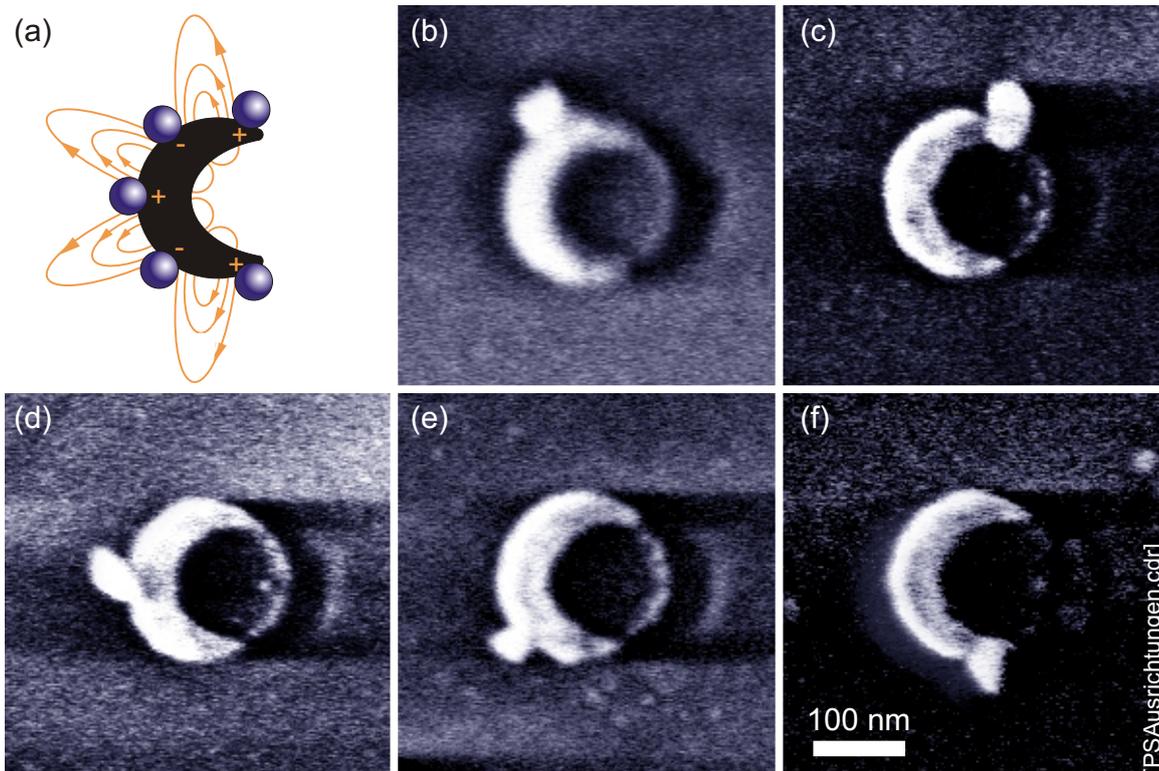


Abbildung 10.7: Ausrichtungen. Die Polystyrol-Kolloide auf der Probe $\varphi = 40^\circ$ nehmen bevorzugte Orte auf den Nanosicheln ein. In (a) sind die Positionen zusammengefasst. (b)-(f) Positionen der Kolloide auf Nanosicheln.

1% drei Kolloide erwartet würden [Bronstein, 1997]. Bei den 200 Nanosicheln waren etwa die Hälfte mit einem Kolloid bedeckt, aber keine einzige mit zwei oder mehr Kolloiden. Der Grund liegt möglicherweise in der Rotverschiebung des Spektrums bei Kolloideinfang. Das Spektrum wird durch das Lösungsmittel etwas zu längeren Wellenlängen verschoben. Erst das Einfangen eines Kolloids verschiebt das Spektrum in einen energetisch optimalen Zustand. Bei der Annäherung eines weiteren Kolloids würde das Spektrum dann wieder außer Resonanz geraten. Im Ergebnis wird maximal ein Kolloid gefangen.

Diese geordnete Anlagerung eines Kolloids führt möglicherweise zu einer Symmetriebrechung der Nanosicheln, so dass in Abb. 10.3b, c neue Resonanzen auftreten. Eine weitere Erklärung wäre eine Verschiebung der Resonanz. Durch die Überlagerung der Spektren mit den Nanosicheln, die nicht mit Polystyrolkugeln bedeckt sind, ergeben sich mehrere Resonanzen in der Ensemblemessung. Die Kolloide selbst zeigen keine Resonanz, wie die Messung von Kolloiden auf einem Glassubstrat zeigt (siehe Anh. D.2).

Eine weitere Beobachtung ist die Deformation und Übergröße der Polystyrol-Kolloide

an den Strukturen. Abb. 10.5b zeigt in der rechten Hälfte ein sphärisches freies Kolloid, an den Strukturen jedoch verklumpte Kolloide. Möglicherweise wird zusätzliches Material aus Verunreinigungen der Kolloidlösung angezogen.

Zusammenfassend wurden Kolloide beobachtet, die von Nanosicheln eingefangen wurden. Dabei zeichnen sich 5 Positionen auf den Nanosicheln aus, die möglicherweise auf 4 oszillierende Ladungen zurückzuführen sind. Dieses Bild stimmt mit der Annahme aus Abschnitt. 4.7 überein, wobei die Multipolordnung $j = 4$ zugewiesen wurde. Die ursprüngliche Resonanz war gegenüber der anregenden Wellenlänge zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Durch das Anlagern der Kolloide verschieben sich die Resonanzen in den roten Spektralbereich.

Eine Kopplung dieser Anwendung mit der Verwendung der Nanosicheln als Sensor (Kap. 7) könnte in einem effizienten Sensor zum Nachweis geringster Konzentration kombiniert werden. Kolloide bewegen sich im Lösungsmittel, sammeln einen Analyt durch ihre hohe Mobilität ein und werden dann von den Nanosicheln gefangen. Aus den Veränderungen des Extinktionsspektrum lässt sich der Analyt quantitativ nachweisen.

Kapitel 11

Ausblick

Die vorliegende Arbeit erweitert die Methode der Kolloidlithographie um asymmetrische und polarisationsabhängige Nanosicheln mit einer identischen Ausrichtung auf dem Substrat. Diese stellen neue optische Nanoantennen mit Spitzen und einer Öffnung dar, um hohe Nahfelder zu erzielen. Mithilfe der Geometrieparameter können die Resonanzen gezielt im optischen Spektrum verschoben werden. Die Präparation ermöglicht eine reproduzierbar hohe Anzahl von identischen Strukturen. Desweiteren wurden Anwendungen in der Sensorik als optische Pinzette und die Ankopplung des Nahfeldes an Quantenpunkte aufgezeigt. Im Folgenden werden Vorschläge für weiterführende Untersuchungen und Anwendungen vorgestellt.

Nutzung des Nahfeldes. Die Nanosicheln zeichnen sich durch charakteristische Resonanzen aus, die sich im Extinktionsspektrum und im Nahfeld zeigen. In weiterführenden Experimenten kann das Nahfeld zur Untersuchung von nicht-linearen Effekten (second harmonic generation) verwendet werden. Weiterhin kann oberflächenverstärkte RAMAN-Streuung untersucht werden.

Strukturierung der Kolloidmaske. Im Besonderen für Multiplexmessungen, wie in Anh. E vorgeschlagen, ermöglichen definierte Bereiche eine genaue Adressierung einzelner Nanosicheln. Durch entsprechende Vorbehandlung des Substrats kann das Substrat mit Kolloiden in definierten Abständen belegt werden. Die Adressierung von einzelnen Kolloiden wird zudem erleichtert, wenn einzelne Kolloidfelder durch lithographische Methoden in makroskopische Regionen unterteilt werden [Jonas, 2002].

Verkleinern der Strukturen. Die Größe der Struktur ist momentan dadurch begrenzt, dass die Dicke des Metallfilms mindestens 20 nm beträgt. Bei Unterschreitung entsteht kein geschlossener Film mehr. Diese Grenze ist durch die Methode des thermischen Verdampfens gegeben. Mit Elektronenstrahlverdampfern können homogenere Filme erzeugt werden. Dadurch lassen sich kleinere Nanosicheln reproduzierbar herstellen. Die Resonanz würde

dann vom infraroten weiter in den sichtbaren Spektralbereich geschoben werden. Zudem könnten hier auch Effekte durch die finite Ausdehnung gemessen werden.

Selektive Funktionalisierung. Sowohl als hochempfindlicher Sensor als auch in Anwendungen, bei der Moleküle gezielt an das Nahfeld gekoppelt werden, ist eine selektive Funktionalisierung erforderlich. Dadurch könnten die Moleküle exakt in den Bereich der starken Nahfelder gebracht und an die Nanosicheln gebunden werden. Eine Möglichkeit, um nur die Spitzen zu funktionalisieren, wäre folgende: Es wird ein Linker benötigt, der sich bevorzugt an Gold heftet. Es wird nun eine Struktur mit Rotationwinkel $\varphi > 0^\circ$ hergestellt. Nach dem zweiten Bedampfen wird die Probe ein drittes Mal bedampft. Ziel ist es, mittig auf eine geschlossene Nanosichel eine halbmondförmige Nanosichel aus einem weiteren Metall aufzudampfen. Als Beispiel könnte Aluminium verwendet werden, um den Halbmond zu passivieren. Nach dem Ende des Herstellungsprozesses ist eine Struktur entstanden, die im mittleren Bereich durch Aluminium bedeckt ist und deren Spitzen frei sind. Die Goldspitzen können dadurch gezielt funktionalisiert werden.

Eine weitere Methode ist die Bedeckung des Substrats mit Nanosicheln durch eine dünne, photosensitive Schicht. Mithilfe des Nahfeldes könnten gezielt Regionen belichtet werden, in denen die photosensitive Schicht löslich wird. Nach dem Entwickeln entsteht ein Substrat mit Nanosicheln, das durch eine Polymerschicht passiviert wurde. Die Stellen der hohen Nahfelder liegen frei und können weiter funktionalisiert werden.

Zwei-Metall-Nanosicheln. Eine weitere Variation der Nanosicheln ist ein Aufbau aus zwei Metallen. Die zweite Bedampfung könnte mit einem zweiten Metall durchgeführt werden. Interessant wäre dann die Untersuchung der Polarisationseffekte. Je nach Polarisationsrichtung würden die optischen Eigenschaften der Nanosicheln durch ein anderes Metall dominiert werden. Durch diese weitere Symmetriebrechung könnten die Nanosicheln auch linkshändige optische Eigenschaften aufweisen [Linden, 2004].

Biosensorik. Wie in Anh. E beschrieben könnte ein Sensor für Multiplexmessungen aufgebaut werden. Weiterhin werden die Strukturen funktionalisiert, um die Sensitivität in der Detektion von Biomolekülen auszunutzen. Ziel ist es, mit einer hohen Verstärkung Einzelmoleküle aufzulösen und zu untersuchen.

Medizin. Ein Biosensor der im Infrarot arbeitet, kann das *IR-Hautfenster* ausnutzen. Bei einer sensorischen Anwendung in der Medizin könnten Pharmaka nachgewiesen werden. Die Probe kann beispielsweise durch biologisches Gewebe bedeckt sein. Das IR-Fenster erlaubt trotzdem das Auslesen der Nanosicheln.

Technik. Die Resonanzen der Nanosicheln sind im Infrarot stark ausgeprägt. Moderne Kommunikation erschließt momentan gerade diesen Spektralbereich. Die Nanosicheln können mit ihrer Eigenschaft, Licht effizient einzusammeln, genutzt werden, um Nanoemitter zum Einkoppeln in Wellenleitern aufzubauen.

Linkshändige Materialien. Der Aufbau von Proben, die als linkshändige Materialien dienen, könnte mit hoher Partikelbedeckung gelingen. Ähnliche Strukturen wurden bereits im Mikrowellenbereich aufgebaut [Linden, 2004]. Mithilfe dieser neuen Materialien können Optiken mit fundamental neuen Eigenschaften aufgebaut werden [Veselago, 1968]. Mit Materialien, die einen negativen Brechungsindex besitzen [Shelby, 2001], lassen sich perfekte Linsen herstellen, die Abbildungen erlauben, die nicht durch das Beugungslimit beschränkt sind [Zheludev, 2005].

Die Erkenntnisse aus dieser Arbeit bilden eine Plattform, um Untersuchungen in verschiedene Richtungen zu starten. Das Herstellungsprinzip eröffnet eine vergleichsweise wenig aufwendige Methode zur Herstellung von Nanomaterialien mit vielseitigen Eigenschaften. Es lassen sich grundlegende Fragen beim Übergang der klassischen Elektrodynamik zu Effekten der finiten Ausdehnung untersuchen. Das hohe, stark lokalisierte Nahfeld kann in unterschiedlichen Anwendungen als *lokaler Verstärker* genutzt werden. Außer den Effekten auf der Nanometerskala zeigen die Nanosicheln Resonanzen des Fernfeldspektrums, die beispielsweise für neuartige Materialien gefordert werden.

Anhang

A

Dielektrische Funktionen von Gold und Silber

In Kap. 3 wurden für die Berechnungen die dielektrischen Funktionen der Metalle verwendet. In diesem Abschnitt sind die Messwerte von Johnson und Christy [Johnson, 1972] aufgelistet, die in die Rechnungen eingegangen sind. Die Messungen liefern den komplexen Brechungsindex n für Gold und Silber. Mit $\varepsilon = n^2$ folgen daraus die komplexen dielektrischen Funktionen.

In Abb. A.1 sind die dielektrischen Funktionen von Gold und Silber eingezeichnet. Silber zeichnet sich durch die besseren optischen Eigenschaften aus, da der metallische Charakter große Beträge des Realteils verlangt. Dabei ist der Betrag des Realteils von Gold um etwa 100 nm gegenüber Silber in den roten Spektralbereich verschoben. Der Imaginärteil von Silber ist kleiner als der von Gold und damit auch die Verluste durch Absorption im Metall. Allerdings oxidiert Silber wesentlich schneller, so dass Gold in der Handhabung meist vorgezogen wird.

In Tab. A.1 und Tab. A.2 sind die gemessenen Werte für Gold und Silber aufgelistet. Diese Messwerte wurden in den Rechnungen verwendet, da diese mit einer Messmethode über einen weiten spektralen Bereich gemessen wurden. In Datenbüchern sind meist Zusammenstellungen aus mehreren Messungen verwendet worden. Dadurch entstehen Unstetigkeiten im Spektrum, die evtl. zu Fehlinterpretationen führen können.

Table A.1: Dielektrische Funktion von Gold.

Wellenlänge λ in [nm]	Energie E in [eV]	Brechungsindex n_{Au}	diel. Konst. ϵ_{Au}
1934	0,64	$0,92 + 25,355i$	$-189,042 + 25,355i$
1608	0,77	$0,56 + 12,555i$	$-125,351 + 12,555i$
1391	0,89	$0,43 + 8,186i$	$-90,426 + 8,186i$
1214	1,02	$0,35 + 5,702i$	$-66,219 + 5,702i$
1086	1,14	$0,27 + 3,861i$	$-51,050 + 3,861i$
982	1,26	$0,22 + 2,794i$	$-40,274 + 2,794i$
890	1,39	$0,17 + 1,925i$	$-32,041 + 1,925i$
820	1,51	$0,16 + 1,627i$	$-25,811 + 1,627i$
755	1,64	$0,14 + 1,272i$	$-20,610 + 1,272i$
703	1,76	$0,13 + 1,067i$	$-16,818 + 1,067i$
658	1,88	$0,14 + 1,035i$	$-13,648 + 1,035i$
616	2,01	$0,21 + 1,374i$	$-10,662 + 1,374i$
581	2,13	$0,29 + 1,661i$	$-8,113 + 1,661i$
548	2,26	$0,43 + 2,111i$	$-5,842 + 2,111i$
520	2,38	$0,62 + 2,580i$	$-3,946 + 2,580i$
495	2,50	$1,04 + 3,813i$	$-2,278 + 3,813i$
471	2,63	$1,31 + 4,844i$	$-1,703 + 4,844i$
450	2,75	$1,38 + 5,283i$	$-1,759 + 5,283i$
430	2,88	$1,45 + 5,649i$	$-1,692 + 5,649i$
413	3,00	$1,46 + 5,717i$	$-1,702 + 5,717i$
397	3,12	$1,47 + 5,739i$	$-1,649 + 5,739i$
381	3,25	$1,46 + 5,644i$	$-1,605 + 5,644i$
367	3,37	$1,48 + 5,609i$	$-1,401 + 5,609i$
354	3,50	$1,50 + 5,598i$	$-1,232 + 5,598i$
342	3,62	$1,48 + 5,538i$	$-1,310 + 5,538i$
331	3,74	$1,48 + 5,574i$	$-1,355 + 5,574i$
320	3,87	$1,54 + 5,846i$	$-1,231 + 5,846i$
310	3,99	$1,53 + 5,793i$	$-1,243 + 5,793i$
300	4,12	$1,53 + 5,780i$	$-1,227 + 5,780i$
292	4,24	$1,49 + 5,596i$	$-1,307 + 5,596i$
284	4,36	$1,47 + 5,495i$	$-1,332 + 5,495i$
276	4,49	$1,43 + 5,282i$	$-1,367 + 5,282i$
269	4,61	$1,38 + 4,976i$	$-1,346 + 4,976i$
261	4,74	$1,35 + 4,722i$	$-1,237 + 4,722i$
255	4,86	$1,33 + 4,490i$	$-1,080 + 4,490i$
249	4,98	$1,33 + 4,338i$	$-0,891 + 4,338i$
242	5,11	$1,32 + 4,163i$	$-0,745 + 4,163i$
237	5,23	$1,32 + 4,055i$	$-0,617 + 4,055i$
231	5,36	$1,30 + 3,892i$	$-0,551 + 3,892i$
226	5,48	$1,31 + 3,825i$	$-0,416 + 3,825i$
221	5,60	$1,30 + 3,710i$	$-0,346 + 3,710i$
216	5,73	$1,30 + 3,606i$	$-0,234 + 3,606i$
212	5,85	$1,30 + 3,510i$	$-0,133 + 3,510i$
207	5,98	$1,30 + 3,390i$	$-0,010 + 3,390i$
203	6,10	$1,33 + 3,397i$	$0,138 + 3,397i$
199	6,22	$1,33 + 3,328i$	$0,204 + 3,328i$
195	6,35	$1,34 + 3,286i$	$0,293 + 3,286i$
191	6,47	$1,32 + 3,176i$	$0,295 + 3,176i$
188	6,60	$1,28 + 3,041i$	$0,227 + 3,041i$

Tabelle A.2: Dielektrische Funktion von Silber

Wellenlänge λ in [nm]	Energie E in [eV]	Brechungsindex n_{Ag}	diel. Konst. ϵ_{Ag}
1934	0,64	13,78 + 0,180i	-198,189 + 6,758i
1608	0,77	11,21 + 0,080i	-140,400 + 3,555i
1391	0,89	9,52 + 0,060i	-101,993 + 2,626i
1214	1,02	8,15 + 0,040i	-77,925 + 1,589i
1086	1,14	7,15 + 0,030i	-60,760 + 0,624i
982	1,26	6,35 + 0,020i	-48,886 + 0,559i
890	1,39	5,66 + 0,020i	-39,840 + 0,505i
820	1,51	5,08 + 0,020i	-32,797 + 0,458i
755	1,64	4,54 + 0,020i	-27,478 + 0,315i
703	1,76	4,10 + 0,020i	-23,405 + 0,387i
658	1,88	3,70 + 0,020i	-20,095 + 0,448i
616	2,01	3,27 + 0,020i	-17,236 + 0,498i
581	2,13	2,86 + 0,020i	-14,882 + 0,386i
548	2,26	2,46 + 0,020i	-12,856 + 0,430i
520	2,38	2,08 + 0,020i	-11,046 + 0,332i
495	2,50	1,83 + 0,020i	-9,564 + 0,309i
471	2,63	1,85 + 0,020i	-8,229 + 0,287i
450	2,75	1,91 + 0,020i	-7,058 + 0,213i
430	2,88	1,95 + 0,020i	-6,060 + 0,197i
413	3,00	1,96 + 0,020i	-5,173 + 0,228i
397	3,12	1,95 + 0,020i	-4,282 + 0,207i
381	3,25	1,93 + 0,020i	-3,472 + 0,186i
367	3,37	1,90 + 0,020i	-2,741 + 0,232i
354	3,50	1,87 + 0,020i	-2,004 + 0,284i
342	3,62	1,87 + 0,020i	-1,285 + 0,320i
331	3,74	1,88 + 0,020i	-0,658 + 0,282i
320	3,87	1,90 + 0,020i	0,502 + 0,635i
310	3,99	1,89 + 0,020i	0,897 + 1,392i
300	4,12	1,89 + 0,020i	0,866 + 2,584i
292	4,24	1,88 + 0,020i	0,584 + 3,228i
284	4,36	1,87 + 0,020i	0,390 + 3,564i
276	4,49	1,85 + 0,020i	0,217 + 3,753i
269	4,61	1,80 + 0,020i	0,022 + 3,787i
261	4,74	1,75 + 0,020i	-0,101 + 3,745i
255	4,86	1,69 + 0,020i	-0,172 + 3,705i
249	4,98	1,63 + 0,020i	-0,213 + 3,639i
242	5,11	1,58 + 0,020i	-0,209 + 3,583i
237	5,23	1,54 + 0,020i	-0,230 + 3,500i
231	5,36	1,50 + 0,020i	-0,203 + 3,474i
226	5,48	1,46 + 0,020i	-0,219 + 3,387i
221	5,60	1,43 + 0,020i	-0,238 + 3,355i
216	5,73	1,39 + 0,020i	-0,296 + 3,260i
212	5,85	1,35 + 0,020i	-0,316 + 3,180i
207	5,98	1,30 + 0,020i	-0,329 + 3,096i
203	6,10	1,28 + 0,020i	-0,357 + 2,981i
199	6,22	1,25 + 0,020i	-0,331 + 2,912i
195	6,35	1,23 + 0,020i	-0,321 + 2,811i
191	6,47	1,20 + 0,020i	-0,308 + 2,710i
188	6,60	1,19 + 0,020i	-0,324 + 2,594i

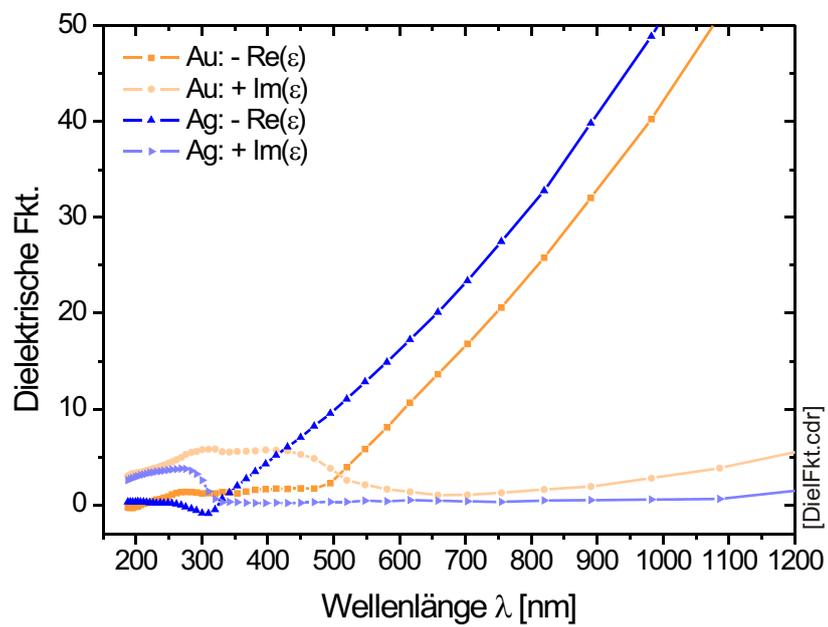


Abbildung A.1: Dielektrische Funktionen von Au und Ag. Der Realteil der Funktionen wurde betragsmäßig eingezeichnet.

Anhang **B**

Verwendete Systeme

In diesem Anhang wird kurz das UV/Vis/NIR-Spektrometer, die Anlage zum reaktiven Ionenstrahlätzen und das Dendrimer auf Basis von Polyphenylen (zweiter Generation) vorgestellt.

B.1 UV/Vis/NIR-Spektrometer

Das UV/Vis/NIR-Spektrometer dient zur Messung von transparenten Proben (*UV/Vis/NIR Spectrometer: Lambda 900, PerkinElmer, Boston USA*). Der schematische Aufbau wurde in Abb. 4.1 skizziert. Technisch dienen zwei Lampen als Lichtquelle. Eine Lampe ist für das optische Spektrum bis 860 nm optimiert und eine weitere für den nahinfraroten Spektralbereich. Beim Aufnehmen des Spektrums wird die entsprechende Lampe hineingefahren. Zwei Gitter erzeugen einen monochromatischen Lichtstrahl, der auf die Probe gerichtet wird. Die Bandbreite beträgt im sichtbaren Bereich $\Delta\lambda = 5$ nm und im nahinfraroten Spektralbereich $\Delta\lambda = 20$ nm. Das transmittierte Licht I wird gemessen. Daraus resultiert die Transmission

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (\text{B.1})$$

wobei I_0 der Intensität ohne Probe entspricht. In dieser Arbeit wurde die Extinktion A verwendet, die sich aus der Transmission berechnet gemäß:

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right). \quad (\text{B.2})$$

Für die Polarisationsmessungen kann ein Glan-Thompson-Polarisator in den Strahlengang gestellt werden. Über eine Software lassen sich der Monochromator, die Ausrichtung des Polarisators einstellen und die Extinktion auslesen.

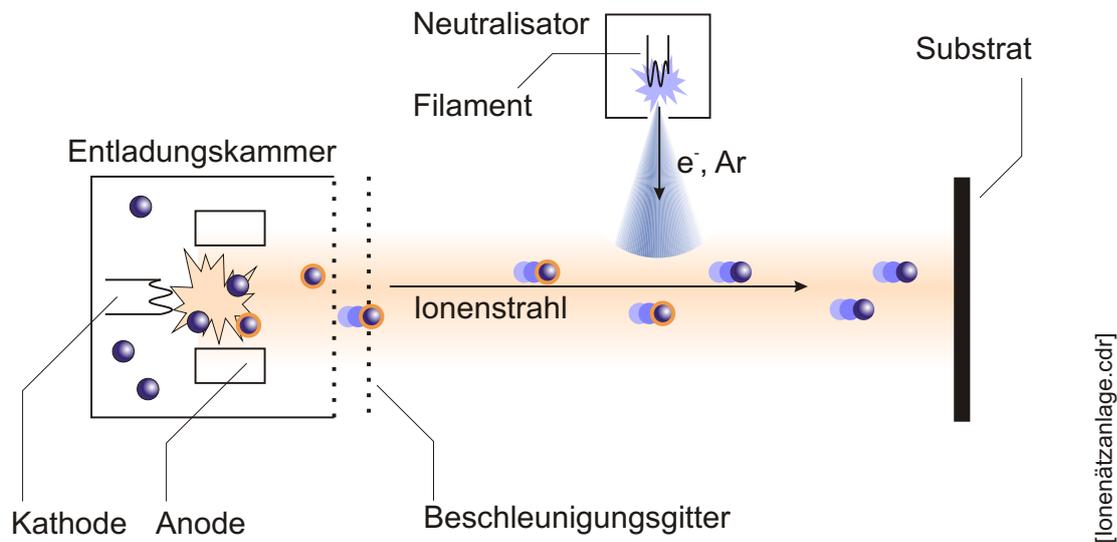


Abbildung B.1: Reaktives Ionenstrahlätzen. In der Entladungskammer werden Ionen des Gasgemisches erzeugt. Diese werden durch ein Gitter in Richtung des Substrats beschleunigt. Der Ionenstrahl wird danach elektrisch neutralisiert, so dass ein neutraler Gasfluss auf die Probe trifft.

Für die Messungen mit unpolarisiertem Licht lässt sich eine Optik in den Strahlengang vor die Probe stellen.

B.2 Reaktives Ionenstrahlätzen

Zur Herstellung der Nanosicheln wurde eine Anlage zum reaktiven Ionenätzen verwendet (*Reactive Ion Beam Etching: RR-I SQ76, Roth & Rau, Wüstenbrand D*). Abb. B.1 zeigt den schematischen Aufbau.

Der gesamte Prozess findet im Vakuum bei einem Druck von $6 \cdot 10^{-4}$ mbar statt. In der Entladungskammer wird ein Filament geheizt (Kathode), so dass Elektronen austreten. Dazu wird ein geregelter Gasfluss in die Kammer geleitet. Mithilfe der Anode und Kathode treten Entladungen auf, so dass die Moleküle ionisiert werden. Die Ionen können durch ein Gitter in Richtung des Substrats austreten. Hinter dem Gitter der Kammer befindet sich ein Beschleunigungsgitter, an dem die Beschleunigungsspannung U_{Ion} (engl. *Beam-Voltage*) anliegt. Auf dem Weg zum Substrat wird der Ionenstrahl elektrisch neutralisiert. In einem Neutralisator werden Ladungsträger erzeugt, die den Ionenstrahl neutralisieren. Dadurch können vor allem nicht leitende Proben dem Strahl ausgesetzt werden. Bei elektrisch geladenen Strahlen würde sich auf einer isolierten Probe eine Ladung und damit ein Gegenfeld aufbauen, so dass der Strahl zum Erliegen käme.

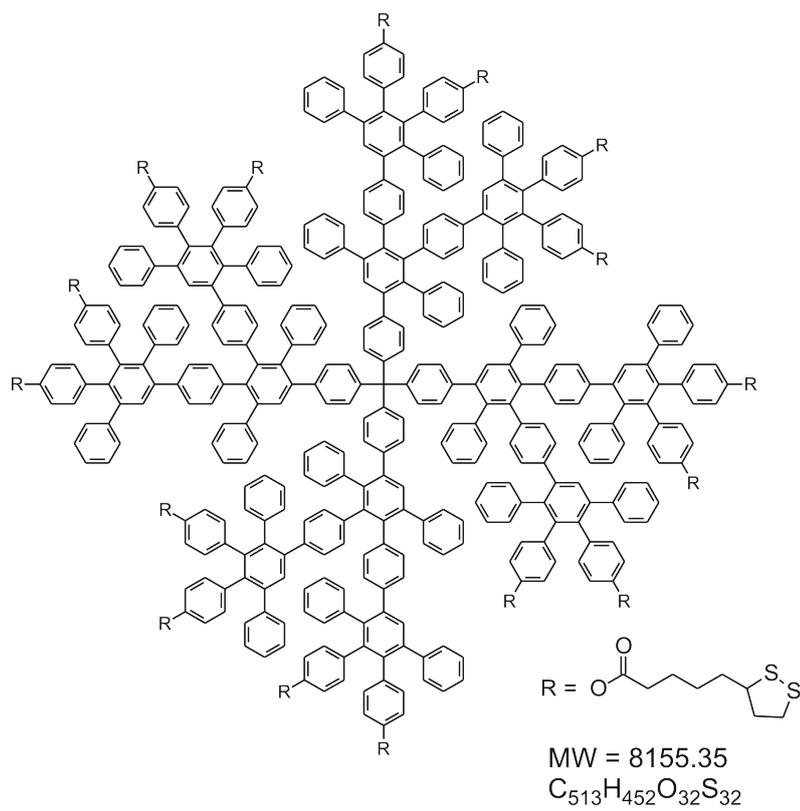
Tabelle B.1: Parameter der Ionenätzanlage. Die optimierten Werte eignen sich zur Herstellung von Nanosicheln. Mit * markierte Werte wurden eingestellt, die übrigen werden automatisch geregelt.

Druck bei Start	$1,5 \cdot 10^{-6}$ mbar*
Massflow $Ar_{neutr.}$	4,00 sccm*
Massflow Ar_{source}	2,00 sccm*
Druck während des Ätzens	$6 \cdot 10^{-4}$ mbar
Mode	Local*
Cathode Filament Currenrt	8,64 A
Discharge	0,12 A / 50,0 V*
Beam	10 mA* / 250 V*
Accelerator	0 mA / 250 V*
PBN	12 mA / 33 V
PBN-Filament (limit)	5,27 A*
Probe current	0,09 mA

Der Neutralisator sorgt deshalb für einen konstanten Teilchenfluss auch bei isolierenden Proben, wie Glassubstraten. Auf dem Substrat kommt ein gerichteter Strahl an, mit dem das Metall zur Herstellung von Nanosicheln entfernt wird. Die technischen Arbeitsparameter sind in Tab. B.1 aufgelistet. Weitere Details sind im Handbuch der Anlage beschrieben.

B.3 Dendrimer auf Basis von Polyphenylen

In Kap. 7, 8 und 10 wurde ein Dendrimer auf Polyphenylenbasis (zweiter Generation) [Krasteva, 2002][Vossmeier, 2003] ausgewählt, das auf einer Goldschicht eine selbstorganisierte Monolage bildet. Abb. B.2 zeigt das Dendrimer, dass durch seine vielen Schwefelgruppen auf Gold bindet.



[Dendrimer.cdr]

Abbildung B.2: Dendrimer. Das Dendrimer basiert auf Polyphenylen (zweiter Generation).

C

Implementation der Finite Elemente Methode

In diesem Anhang werden ergänzende Aspekte zu den Rechnungen aus Kap. 3 dargestellt. Zunächst werden in Abschnitt C.1 die mathematischen Grundlagen der Finite Elemente Methode kurz dargestellt. In Abschnitt C.2 werden physikalische Gleichungen zur Berechnung beschrieben. Danach werden die Gleichungen zur Bestimmung der Randbedingungen in Abschnitt C.3 erläutert. Anschließend wird die Implementation der Methode in einem Matlab-Skript gezeigt. Im letzten Abschnitt werden Rechnungen an Systemen vorgestellt, die bereits andere Gruppen gerechnet haben, um die Methode zu testen.

C.1 Mathematische Grundlagen der FEM

Zur Berechnung der optischen Antwort wurde eine Finite Elemente Methode (FEM) ausgewählt. In diesem Abschnitt wird die mathematische Herangehensweise dieser Methode skizziert¹ (vgl. [Alberty, 1999], Kap. 8 aus [FEMlab, 2004a]).

Ausgangspunkt ist ein physikalischer zwei- oder dreidimensionaler Raum Ω mit Objekten. Die Objekte werden durch eine Verteilung der Materialfunktionen $\varepsilon(x)$ beschrieben. Außerdem sind Bedingungen auf dem Rand $\partial\Omega$ des Raumes gegeben, beispielsweise anregende Felder E_0 . Die physikalischen Probleme, z. B. die Maxwell-Gleichungen, werden durch partielle Differentialgleichungen (PDG) $R^{(1)}$ auf dem Rand $\partial\Omega$ und durch PDG $R^{(2)}$ im Gebiet Ω vollständig festgelegt:

$$0 = R^{(2)}(\varepsilon(x)) \quad \text{in } \Omega \quad (\text{C.1})$$

¹Voraussetzungen zu Stetigkeiten, Art des Gebietes, etc. werden nicht erwähnt. (Ausführlichere Darstellung in [Alberty, 1999]).

$$0 = R^{(1)}(E_0) \quad \text{auf } \partial\Omega. \quad (\text{C.2})$$

Für ein zwei-dimensionales Laplace-Problem ergeben sich folgende Bedingungen: Der Rand $\partial\Omega$ des Gebiets sei unterteilt in ein Randstück Γ_N , auf dem die Neumann-Bedingung gilt und ein Randstück Γ_D , auf dem die Dirichlet-Bedingungen (auf Γ_D) gilt

$$\partial\Omega = \Gamma_N \cup \Gamma_D. \quad (\text{C.3})$$

Die Verknüpfung der Materialfunktionen mit den physikalischen Feldern wird durch die PDG (Gl. C.1, Gl. C.2)

$$-\Delta u = f \quad \text{in } \Omega, \quad (\text{C.4})$$

$$u = u_D \quad \text{auf } \Gamma_D, \quad (\text{C.5})$$

$$\frac{\partial u}{\partial n} = g \quad \text{auf } \Gamma_N \quad (\text{C.6})$$

$$(\text{C.7})$$

im Gebiet und auf dem Rand beschrieben. Das skalare Potential des gesuchten Feldes sei u , wobei u_D auf dem Rand Γ_D durch die Randbedingungen gegeben ist bzw. das Feld g auf dem Rand Γ_N . f stellt die Quellen des Feldes dar. Das Problem kann auch in integraler Form

$$\int_{\Omega} \nabla v \cdot \nabla w \, dx = \int_{\Omega} f w \, dx + \int_{\Gamma_N} g w \, ds - \int_{\Omega} \nabla u_D \cdot \nabla w \, dx \quad (\text{C.8})$$

ausgedrückt werden. v und w sind hier Hilfsfelder. Dabei wird das inhomogene Dirichlet-Problem berücksichtigt, mit der Bedingung $v = u - u_D$, so dass auf dem Rand Γ_D die Bedingung $v = 0$ erfüllt ist. Diese Integralgleichung lässt sich durch eine Diskretisierung lösen.

Zur Lösung des Problems wird der Raum Ω in finite Elemente zerlegt. Der Raum wird in eine Vielzahl von Knoten mit den zugehörigen Koordinaten x_i unterteilt. Die gesuchte Lösung der PDG sei $u(x)$ mit $U_i = u(x_i)$. Es werden Basisfunktionen zu jedem Knoten i im Raum Ω definiert. Die Basisfunktion η_i nimmt am Ort des Knotens den Wert 1 an ($\eta_i(x_i) = 1$) und verschwindet bei den Koordinaten der übrigen Knoten ($\eta_i(x_j) = 0$). Es gibt mehrere Verfahren, die eine solche Funktion definieren, beispielsweise ein Polynom, das am Ort der Knoten $i \neq j$ eine Nullstelle besitzt. Die Basisfunktion kann als geometrischer Raum des finiten Elements interpretiert werden. Diese ist in zwei Dimensionen ein Dreieck, in drei Dimensionen ein Tetraeder. Je nach Verfahren zur Definition der Basisfunktion entstehen Lagrange-Elemente, Hermite-Elemente oder Argyris-Elemente. Die Funktionen bilden eine Basis, die den finiten Raum S mit der Dimension N aufspannen. N ist die Anzahl der Knoten und beschreibt gleichzeitig die Anzahl der benötigten Freiheitsgrade, so dass an jedem Knoten ein beliebiges Feld gewählt werden kann. Die gesuchte Lösung

$$u = \sum_i U_i \eta_i \quad (\text{C.9})$$

ist dann eine Linearkombination aus den Vorfaktoren U_i und den Basisfunktionen η_i .

Gl. C.8 beschreibt das Problem in der integralen Darstellung. Die *Galerkin-Diskretisierung* projiziert die Funktionen in den finiten Raum S . Daraus ergibt sich

$$\int_{\Omega} \nabla V \cdot \nabla W \, dx = \int_{\Omega} f W \, dx + \int_{\Gamma_N} g W \, ds - \int_{\Omega} \nabla U_D \cdot \nabla W \, dx. \quad (\text{C.10})$$

Die Gleichung wird in ein Gleichungssystem der Basisfunktionen bzw. Komponenten η_j von S zerlegt

$$\int_{\Omega} \nabla V \cdot \nabla \eta_j \, dx = \int_{\Omega} f \eta_j \, dx + \int_{\Gamma_N} g \eta_j \, ds - \int_{\Omega} \nabla U_D \cdot \nabla \eta_j \, dx. \quad (\text{C.11})$$

Dann gilt $V = \sum_k y_k \eta_k$ und $U_D = \sum_k U_k \eta_k$. Gl. C.11 lässt sich dann als lineares Gleichungssystem

$$M_{jk} y_k = b_j \quad (\text{C.12})$$

schreiben mit den Koeffizienten

$$M_{jk} = \int_{\Omega} \nabla \eta_j \cdot \nabla \eta_k \, dx \quad (\text{C.13})$$

$$b_j = \int_{\Omega} f \eta_j \, dx + \int_{\Gamma_N} g \eta_j \, ds - \sum_k U_k \int_{\Omega} \nabla \eta_j \cdot \nabla \eta_k \, dx. \quad (\text{C.14})$$

Die Größen f, g, U_D werden durch die Randbedingungen gesetzt. Die einzige Unbekannte ist y , die durch das lineare Gleichungssystem C.12 bestimmt werden kann. Daraus resultiert die Lösung

$$U = U_D + V = \sum_j U_j \eta_j + \sum_k y_k \eta_k, \quad (\text{C.15})$$

wobei U_j die Anfangsbedingungen repräsentieren, η_k die Basisfunktionen der finiten Elemente und y_k die Lösungen des linearen Gleichungssystems beschreiben. Lineare Gleichungssysteme lassen sich exakt und effizient lösen, so dass die Genauigkeit der Lösung von der Anzahl der Knoten abhängt.

C.2 Partielle Differentialgleichungen

In Kap. 3 wurden Rechnungen mithilfe von finiten Elementen beschrieben. Die berechneten Objekte wurden in einem zwei-dimensionalen Raum modelliert. In diesem Abschnitt werden die zugrunde gelegten partiellen Differentialgleichungen ausgeführt (vgl. Kap. 3 aus [FEMlab, 2004b]).

Zur Beschreibung von Transversal-Magnetischen Wellen in der Ebene (FEMlab: Electromagnetics / In-plane Waves TM) lassen sich die Maxwell-Gleichungen 3.1 vereinfachen. Die Lösung besitzt nur eine magnetische Komponente in z-Richtung. Die elektrische Komponente liegt in der x-y-Ebene. Die stationäre Lösung der Felder

$$\mathbf{H}(x, y, t) = H_z(x, y)\mathbf{e}_z e^{-i\omega t} \quad (\text{C.16})$$

$$\mathbf{E}(x, y, t) = (E_x(x, y)\mathbf{e}_x + E_y(x, y)\mathbf{e}_y)e^{-i\omega t} \quad (\text{C.17})$$

oszilliert mit der anregenden Kreisfrequenz ω . Die komplexen Amplituden (H_z, E_x, E_y) geben die lokalen Feldstärken und Phasenbeziehungen an. In den Maxwell-Gleichungen 3.1 kann die Ableitung der Zeit ausgeführt werden und die Wellengleichungen für die Felder lauten

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu_r} \nabla \times \mathbf{E} \right) - k_0^2 \varepsilon_r \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (\text{C.18})$$

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon_r} \nabla \times \mathbf{H} \right) - k_0^2 \mu_r \mathbf{H} = \mathbf{0}. \quad (\text{C.19})$$

$$(\text{C.20})$$

Dabei wurde der Wellenvektor im Vakuum $k_0 = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$ verwendet und die Beziehungen $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}$ und $\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}$. Die Wellengleichungen zeigen, dass sowohl das Magnetfeld, als auch das elektrische Feld verwendet werden kann, um eine Lösung zu berechnen. Über die Maxwell-Gleichungen sind die Felder wieder miteinander verknüpft.

Für das Problem der Transversal-Magnetischen Wellen genügt eine Lösung der skalaren Gleichung

$$-\nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_r} \nabla H_z \right) - k_0^2 \mu_r H_z = 0. \quad (\text{C.21})$$

Diese Gleichung wird bei den betrachteten Problemen mithilfe der finiten Elemente gelöst.

C.3 Randbedingungen

Eine Lösung kann berechnet werden, wenn die Anfangswerte vollständig sind. Die Wellengleichung ist durch Gl. C.21 gegeben und definiert die Felder im Gebiet. In diesem Abschnitt werden die verwendeten Randbedingungen beschrieben (vgl. Kap. 3 aus [FEMlab, 2004b]).

Da die Rechnung ein eng abgegrenztes Gebiet betrachtet, müssen die Randbedingungen sorgfältig definiert werden. Der linke Rand Γ_I wird durch ein oszillierendes elektrisches Feld definiert:

$$\mathbf{E} = E_0 \mathbf{e}_y e^{-i\omega t} \quad (\text{C.22})$$

Dadurch entsteht eine einfallende Welle.

Die weiteren Randbedingungen sind komplizierter. Die Ränder sollten möglichst nicht als solche erscheinen. Das Setzen von konstanten Feldern oder Beträgen führt zu Reflexion. Daher wird ein *schwach reflektierender Rand* eingeführt. Die Bedingung

$$\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{n} \times \sqrt{\varepsilon_r \varepsilon_0} \mathbf{E} - \sqrt{\mu} H_z = 0 \quad (\text{C.23})$$

führt dazu, dass nur ein geringer Teil an der Grenzfläche reflektiert wird. \mathbf{n} ist der Normalenvektor auf dem Rand. Diese Bedingung ist für eine ebene Welle

$$H_z(x, y) = H_0 \mathbf{e}_z e^{-i(\omega t - \mathbf{n} \cdot \mathbf{x})} \quad (\text{C.24})$$

erfüllt. Sie propagiert ohne Reflexion durch den Rand.

C.4 Berechnung der Absorption und Nahfelder

Die Finite Elemente Methode wurde mit einer Software (*FEMlab 3.1: mit Electromagnetics Module, Comsol AB, Stockholm S*) durchgeführt. Die Physik, Geometrien und Randbedingungen wurde in Matlab-Skripte (*Matlab: Version 6.5, MathWorks, Natick USA*) implementiert, die auf FEMlab-Routinen zugreifen. Der folgende Code berechnet eine Nanosichel aus Gold mit $D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 30^\circ$, $\vartheta = 30^\circ$. Die dielektrische Umgebung habe $\varepsilon_m = 2,25$. Die anregende Welle kommt von links. Die *Polarisation* dreht die Nanosichel in der Ebene. Das Skript berechnet das Absorptionsspektrum im Bereich von 400 nm bis 1900 nm und die zugehörigen Nahfelder.

```

1: % Matlab/Femlab-Skript: berechnet Absorption
2: % von Nanosicheln und erstellt Avi mit Nahfeld
3:
4: % Parameter
5: % *****
6:
7: lambda_von = 400;      % Wellenlänge von [nm]
8: lambda_step = 2;      % Wellenlänge Schrittweite [nm]
9: lambda_bis = 1900;    % Wellenlänge bis [nm]
10:
11: QMp_deg = 30;        % Rotationswinkel [Deg]
12:
13: Aufdpfw = 30;        % Aufdampfwinkel von [Deg]
14:
15: dielenv = 2.25;      % Dielektrische Konst. der Umgebung
16: Met = 'Au';         % Metall der Nanosicheln [Ag, Au]
17:

```

C.4 Berechnung der Absorption und Nahfelder

```
18: dmsr_nm      = 150;      % Nanosicheldurchmesser [nm]
19:
20: dateimov     = 'Nahfeld.avi'; % Nahfeldanimation (Dateiname)
21: dateitab     = 'Wertetabelle.txt'; % Ausg. Wertetab. (Dateinn.)
22:
23: scalamin     = -1.0;     % unteres Limit der Nahfeld-log-Skala
24: scalamax     = +1.5;     % oberes Limit der Nahfeld-log-Skala
25:
26: Pol          = 0;       % Polarisation 0 = p-pol; 1 = s-pol
27:
28: % Parameter - Ende
29: % *****
30:
31: % Metallkonstanten laden
32: Lambda_m     = epsilonMet(0, Met);
33: Epsilon_m     = epsilonMet(1, Met);
34:
35: flclear fem
36:
37: % Femlab version
38: clear vrsn
39: vrsn.name     = 'FEMLAB 3.1';
40: vrsn.ext      = 'a';
41: vrsn.major    = 0;
42: vrsn.build    = 228;
43: vrsn.rcs     = '$Name: Heiko Rochholz $';
44: vrsn.date    = ['$Date: ', datestr(now), '$'];
45: fem.version   = vrsn;
46:
47: % Wertetabelle vorbereiten
48: fid=fopen(dateitab, 'w');
49: fprintf(fid,['Wellenlg_nm Durchmesser_nm QM+Theta_deg ',...
50:   'Aufdampfw_Deg Epsi_env P_Absorption \n']);
51:
52: % Hilfsgrößen
53: dmsr          = dmsr_nm*1e-9      % Teilchen-Durchmesser [m]
54: radius        = dmsr/2;          % Teilchen-Radius [m]
55: rAufdpfw     = Aufdpfw/180*pi;   % Aufdampfwinkel [rad]
56: dmsrschtttn  = dmsr/cos(rAufdpfw); % Teilchen-Schattendurchmesser [m]
57: verstz       = dmsr/2*tan(rAufdpfw); % Versatz v. Schatt. zu Kol. [m]
58:
59: % Geometrie: Halbmond
60: g1 = ellip2(dmsrschtttn/2,radius,'base','center','pos',[verstz, 0]);
61: g2 = ellip2(radius,radius,'base','center','pos',[0, 0]);
62: gr1 = geomcomp({g2,g1},'ns',{'g2','g1'],'sf','g2-g1','edge','none');
63:
64: % Geometrie: Rahmen
65: g4 = rect2(2.0E-6/400*dmsr_nm,2.0E-6/400*dmsr_nm,'base', ...
```

```
66:         'corner', 'pos', [-1.0E-6/400*dmsr_nm, -1.0E-6/400*dmsr_nm]);
67:
68: % Geometrie: 2 Halbmond zu einer Sichel konstruieren
69: [gq1]=geomcopy({gr1});
70: gr1=rotate(gr1, Qmp_deg/180*pi/2, [0,0]);
71: gq1=rotate(gq1, -Qmp_deg/180*pi/2, [0,0]);
72: gq2=geomcomp({gq1,gr1}, 'ns', {'gq1', 'gr1'}, 'sf', ...
73:         'gq1+gr1', 'edge', 'none');
74: gq3=geomdel(gq2);
75:
76: % Geometrie: Drehen, je nach Polarisierung, Welle von links
77: gq3=rotate(gq3, pi/2*Pol, [0,0]);
78:
79: % Geometrie darstellen
80: figure(1);
81: geomplot(g4+gq3);
82: axis equal;
83:
84: % FEM-Rechnung vorbereiten
85: clear s
86: s.objs={gq3,g4};
87: s.name={'CO1', 'R1'};
88: s.tags={'gq3', 'g4'};
89:
90: fem.draw=struct('s',s);
91: fem.geom=geomcsg(fem);
92:
93: % Gitter initialisieren
94: fem.mesh=meshinit(fem);
95:
96: % Gitter verfeinern
97: fem.mesh=meshrefine(fem, 'rmethod', 'regular');
98:
99: % Physik festlegen: Electromagnetics, InPlaneWaves, TM
100: clear appl
101: appl.mode.class = 'InPlaneWaves';
102: appl.assignsuffix = '_wh';
103: clear prop
104: prop.field='TM';
105: prop.inputvar='lambda';
106: appl.prop = prop;
107:
108: % Randbedingungen definieren
109: clear bnd
110: bnd.E0 = {{0;0;0},{0;1;0},{0;0;0}};
111: bnd.type = {'cont', 'E', 'NR'};
112: bnd.ind = [2, 3, 3, 3];
113: for i=5:17
```

```

114:     bnd.ind(i) = 1;
115: end;
116: appl.bnd = bnd;
117:
118: % Gebietseigenschaften festlegen (Diel. Konst.)
119: clear equ
120: equ.epsilonr = {'erMedium','erStruktur'};
121: equ.ind = [1,2];
122: appl.equ = equ;
123:
124: % Avi-Datei vorbereiten
125: mov=avifile(dateimov);
126: mov.Quality = 100;
127:
128: figure(2);
129:
130: % Berechnung für eine Wellenlänge
131: for wellenlg = lambda_von:lambda_step:lambda_bis
132:     sprintf('Wellenlänge: %i nm', wellenlg)
133:
134:     % Diel. Konst. interpolieren aus Datensatz
135:     epsi = interp1(Lambda_m, Epsilon_m, wellenlg, 'spline');
136:
137:     % FEM-Rechnung definieren
138:     fem.const={'erMedium', dielenv, 'erStruktur', epsi};
139:
140:     appl.var = {'nu', '1e9', 'lambda0', wellenlg*1e-9};
141:     fem.appl{1} = appl;
142:
143:     fem=multiphysics(fem);
144:     fem.xmesh=meshextend(fem);
145:
146:     % Problem berechnen
147:     fem.sol=femlin(fem, ...
148:         'solcomp',{'Hz'}, ...
149:         'outcomp',{'Hz'}, ...
150:         'nonlin','off');
151:
152:     % Lösung des Nahfeldes ausgeben
153:     tit=[Met, ' D', num2str(dmsr_nm), 'nm QM+', num2str(QMp_deg), ...
154:         'Deg: ', num2str(wellenlg), ' nm'];
155:
156:     postplot(fem, ...
157:         'tridata',{'log10(normE_wh)','cont','internal'}, ...
158:         'trimap','jet(1024)', ...
159:         'trifacestyle','interp',...
160:         'triedgestyle','none',...
161:         'trimaxmin','off',...

```

```
162:     'tridlim',[scalamin scalamax],...
163:     'title', tit, ...
164:     'refine',3);
165:
166: axis auto;
167: axis equal;
168:
169: % Bild der Avi-Datei anhängen
170: f=getframe(gcf);
171: mov=addframe(mov,f);
172:
173: % Absorption berechnen
174: volintE_abs = postint(fem, '(normE_wh)^2',...
175:     'cont', 'internal',...
176:     'contorder',2,...
177:     'edim', 2,...
178:     'solnum', 1,...
179:     'phase', 0,...
180:     'geomnum',1,...
181:     'dl', 2,...
182:     'intorder',4,...
183:     'context','local');
184:
185:     c_licht = 2.99792458e8;
186:     eps0 = 8.85418781762e-12;
187:     k = 2*pi/wellenlg;
188:     omega = k*c_licht;
189:     p_abs = omega/2*eps0*volintE_abs*imag(eps);
190:
191: % Ergebnis in Datei (Werttabelle) schreiben
192: fprintf(fid,'%i %i %i %i %g %e \n', ...
193:     wellenlg, dmsr_nm, QMp_deg, Aufdpfw, dielenv, p_abs);
194: end;
195:
196: mov=close(mov);
197: clear f;
198: fclose(fid);
```

Das Skript verwendet eine *Matlab-Funktion*, die die dielektrischen Konstanten für Gold bzw. Silber aus einer Datei einliest. Die verwendeten Werte sind in Anhang A tabelliert. Es ist zu beachten, dass der Dateiname `epsilonMet.m` dem Aufruf im obigen Skript entsprechen muss.

```
1: % Matlab-Funktion: liest 3 Werte aus einer Datei
2: % lambda [nm], Re Epsilon, Im Epsilon
3: % Met='Au' oder 'Ag' spezifiziert das Material
```

C.4 Berechnung der Absorption und Nahfelder

```
4: % Schalter 0 liefert ein Array aller Wellenlg zurück
5: % Schalter 1 liefert den Array komplexer diel. Konst.
6:
7: function wert = epsilonMet(schalter, Met)
8:
9: % Öffnet Datei epsilonAu_konst.txt für Gold
10: %      epsilonAg_konst.txt für Silber
11: dateinm = ['epsilon', Met, '_konst.txt'];
12: fid = fopen(dateinm,'r');
13:
14: anzahl=0;
15: lambda_e = [];
16: epsilon_r = [];
17: while feof(fid)==0
18:     anzahl=anzahl+1;
19:     lambda_e(anzahl) = fscanf(fid,'%g', [1]);
20:     epsilon_r(anzahl) = fscanf(fid,'%g ', [1]);
21:     epsilon_i(anzahl) = fscanf(fid,'%g\n', [1]);
22: end
23: fclose(fid);
24:
25: % Array zurückgeben
26: if (schalter == 0)
27:     wert = lambda_e;
28: else
29:     wert = epsilon_r + i*epsilon_i;
30: end;
```

Basierend auf diesem Code wurden die verschiedenen Rechnungen durchgeführt.

Anhang **D**

Ergänzende Messungen

In mehreren Kapiteln dieser Arbeit wurden Extinktionsspektren mit einem Spektrometer gemessen (*UV/Vis/NIR Spectrometer: Lambda 900, PerkinElmer, Boston USA*). In diesem Anhang werden ergänzende Spektren vorgestellt. Außerdem werden Nahfeldmessungen der Nanosicheln in einem PEEM vorgestellt.

D.1 Vergleich von Anpassungen an die Extinktionsspektren

Zur Bestimmung der Maxima in den Extinktionsspektren der Nanosicheln wurde eine passende Funktion gesucht.

Aus der klassischen Elektrodynamik zeigen sich Resonanzen klassischer makroskopischer Antennen bzw. elektrische Schwingkreise durch ein Lorentzprofil im Spektrum [Tietze, 1989]. Bei atomaren und molekularen Oszillatoren werden (resonante) Übergänge ebenfalls durch Lorentzprofile im Energiespektrum beschrieben (Kap. 3.1 aus [Demtröder, 2003]). Durch statistische Streuung würden Gaussprofile entstehen. Anhand der Probe ($D_{\text{Maske}} = 150 \text{ nm}$, $\varphi = 40^\circ$, Au, $d_{\text{Film}} = 2 \times 20 \text{ nm}$) wurde die Anpassung von Lorentz- und Gausskurven getestet.

Das Extinktionsspektrum $A(\lambda)$ wurde in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ gemessen. Zunächst wurden die Wellenlängen in Photonenergien E umgerechnet mit $E = hc/\lambda$. Die folgende Summe aus Lorentzkurven wurde an die Messdaten $A(E)$ angepasst:

$$A(E) = A_0 + \sum_{i=1}^m \frac{2A_i}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_i}{4 \cdot (E - E_i)^2 + \Gamma_i^2}. \quad (\text{D.1})$$

D.1 Vergleich von Anpassungen an die Extinktionsspektren

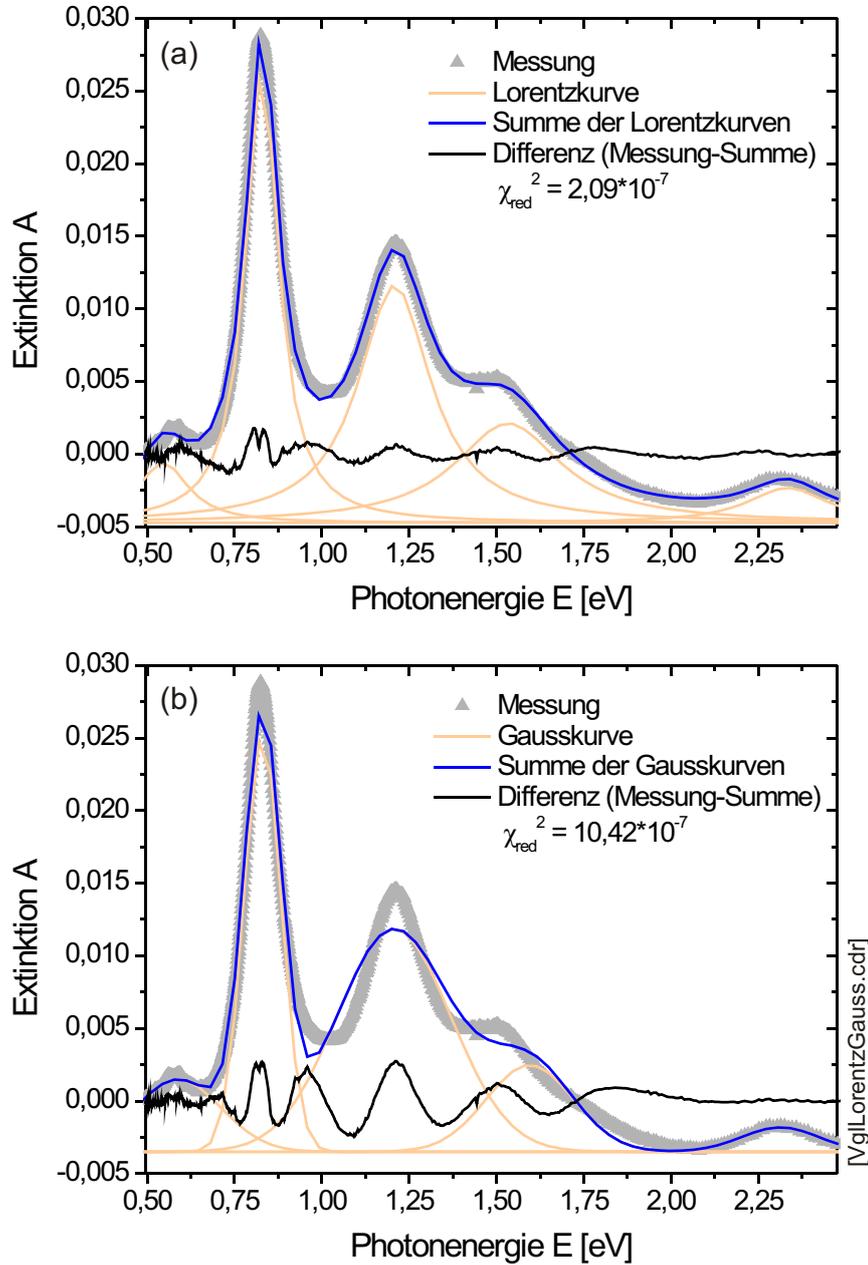


Abbildung D.1: Vergleich Lorentz- zu Gaussanpassung. (a) An das Spektrum wurde eine Summe aus 5 Lorentzkurven angepasst. (b) Anpassung von 5 Gausskurven.

Dabei ist m die Anzahl der Resonanzen, A_0 ein Untergrund, A_i die Amplituden, E_i die Position der Resonanzmaxima und Γ_i die Halbwertsbreite. Für die Anpassung von Gausskurven wurde die Gleichung

$$A(E) = A_0 + \sum_{i=1}^n A_i \cdot e^{-2\left(\frac{E-E_i}{\Gamma'_i}\right)^2} \quad (\text{D.2})$$

verwendet. Der Parameter Γ'_i ist mit $1,177 \cdot \Gamma'_i = \Gamma_i$ näherungsweise identisch mit der Halbwertsbreite. Die Kurven können in gleicherweise an Extinktionsspektren angepasst werden, sofern diese gegen die Frequenz f , Wellenzahl λ^{-1} oder gegen die Energie E aufgetragen sind.

Abb. D.1 zeigt die Spektren. Der Vergleich der Differenzspektren (Differenzspektrum = Messung - Fit) zeigt, dass die Summe der Lorentzkurven besser passt als eine Summe von Gausskurven. Quantitativ lässt sich die Anpassung über das reduzierte χ_{red}^2 ausdrücken. Das reduzierte χ_{red}^2 ist das χ^2 auf die Anzahl der Freiheitsgrade normiert

$$\chi_{red}^2 = \frac{1}{n^{eff} - p} \sum_i [y_i - f(\lambda_i, p_1, p_2, p_3, \dots)]^2. \quad (\text{D.3})$$

Es ist $n^{eff} = 849$ die Anzahl der Messwerte, $p = 5 \cdot 3 + 1$ die Anzahl der Parameter der angepassten Funktion f , die Messwerte seien y_i und $f(\cdot)$ die angepasste Funktion.

Die Summe der Lorentzkurven passt mit $\chi_{red}^2 = 2,09 \cdot 10^{-7}$ um den Faktor 5 besser zu den Messwerten als die Gausskurve. Daher werden die Extinktionsspektren in den Auswertungen gegen die Energie bzw. Wellenzahl aufgetragen und eine Summe aus Lorentzkurven angepasst. Daraus lassen sich die Positionen der Resonanzmaxima ermitteln.

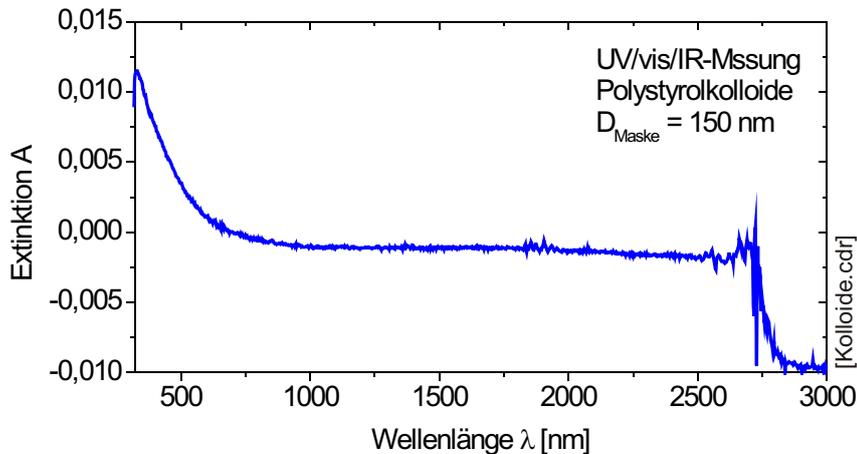


Abbildung D.2: Extinktion von PS-Kolloiden. Das Extinktionsspektrum der Polystyrolkolloide mit $D_{Maske} = 150$ nm wurde mit dem UV/Vis/NIR-Spektrometer gemessen.

D.2 Kolloide

Es wurden verschiedene Extinktionsspektren gemessen. Beim Herstellungsprozess der Nanosicheln wurde die Kolloidmaske mit Klebeband entfernt. Teilweise bleiben dadurch vereinzelte Kolloide zurück. Diese könnten evtl. im Extinktionsspektrum zu sehen sein. In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass das Extinktionsspektrum der Polystyrolkolloide selbst keine nennenswerten Ausprägungen aufweist.

Es wurde deshalb ein gereinigtes Glassubstrat mit den Polystyrolkolloiden (*Polystyrene Nanobead: NIST, Polysciences, Warrington USA*) bedeckt. Dies wurde in gleicher Weise wie zur Herstellung von Nanosicheln durchgeführt. Der Durchmesser der Kolloide beträgt 150 nm. Die Probe wurde in dem UV/Vis/NIR-Spektrometer gemessen. Abb. D.2 zeigt das Extinktionsspektrum. Das Spektrum verläuft ohne Ausprägung von Resonanzen. Ab 2600 nm stören Ober- bzw. Kombinationsschwingungen des Wassers die Messung. Dadurch ist der Sprung bei 2700 nm zu erklären.

Rückstände von Polystyrolkolloiden liefern keine zusätzlichen Ausprägungen im Extinktionsspektrum der Nanosicheln.

D.3 Nahfeldmessungen mit dem PEEM

In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. G. Schönhense wurden Silber-Nanosicheln mit ($D_{Maske} = 400$ nm, $\varphi = 90^\circ$, Ag, $d_{Film} = 2 \times 30$ nm) auf Silizium hergestellt (Abb. D.3b, e). Die Nahfelder wurden mit einem Photoemissionselektronenmikroskop ge-

messen (PEEM). Das System basiert auf einem Zwei-Photonen-Prozess. Mit einem Laser bei einer Wellenlänge von $\lambda = 400 \text{ nm}$ werden die Nanosicheln angeregt. Durch einen Zwei-Photonen-Prozess können Elektronen die Austrittsarbeit überwinden und das Metall verlassen. Die Elektronen werden über ein elektrisches Feld abgezogen und die Verteilung der Elektronen auf einem Schirm abgebildet. Durch die Zwei-Photonen-Anregung ist der Prozess selektiv auf das lokale elektrische Feld. Daher bedeutet ein hohes Nahfeld eine große Anzahl von Photoelektronen, die auf dem Schirm einen hellen Kontrast erzeugen (Abb. D.3c, f).

Zum Vergleich der Topographie wurden die Nanosicheln mit einer UV-lampe bestrahlt. Der Ein-Photonen-Prozess liefert etwa die Topographie der Metallstruktur (Abb. D.3a, d). Für Silber-Nanosicheln ist die Partikelresonanz bei etwa 400 nm , wie in Kap. 4 gezeigt wurde. Diese Anwendung des PEEMs mit optisch resonanten metallischen Nanostrukturen wurde in [Cinchetti, 2005] veröffentlicht. Die gleiche Ausprägung des Nahfelds wurde ebenfalls mit der Methode aus Kap. 6 für Gold-Nanosicheln gezeigt.

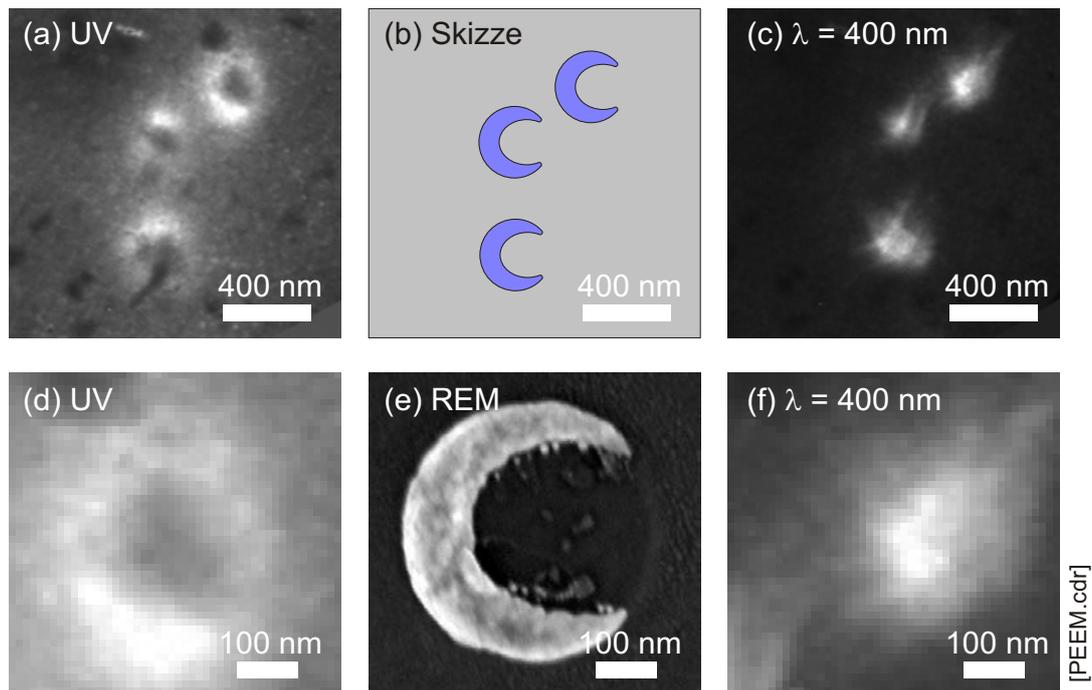


Abbildung D.3: PEEM Ergebnisse. (a), (d) Topographie der Nanosicheln. (b) Skizze der Nanosicheln. (c), (f) Nahfeld der Nanosicheln bei Laserbeleuchtung. (e) REM-Aufnahme vergleichbarer Nanosicheln.

Anhang

E

Vorschläge für Sensordesigns

Das Potential in der Anwendung der Nanosicheln als Sensor wurde in Kap. 7 demonstriert. In diesem Anhang werden nun zwei Vorschläge zur Umsetzung eines auf Nanosicheln basierten Sensors beschrieben.

E.1 Mikrofluidischer Aufbau

Der Entwurf in Abb. E.1 zielt auf einen Sensor, dessen funktionalisierte Nanosicheln beispielsweise ein bestimmtes Biomolekül anbinden sollen. Im Zusammenspiel mit der hohen Sensitivität ließen sich geringste Konzentrationen in einer Lösung nachweisen.

Ein Trend zur Prozessierung und Analyse von Kleinstmengen - Stichwort *Lab on a Chip* - geht in die Richtung, sämtliche Bestandteile zu integrieren. Daher wurde eine Mikrofluidik gewählt, um geringste Volumina zu untersuchen. Zudem kann der Flüssigkeitsfilm zwischen den Gold Nanosicheln und der bedeckenden Glasscheibe gering gehalten werden.

Das Untersuchungsprinzip könnte wie folgt funktionieren: Eine Nanopipettierereinheit gibt einige Tropfen einer zu untersuchenden Substanz in einem Lösungsmittel auf den Eingangskanal der Mikrofluidik. Dieser Tropfen könnte mit den gängigen Mechanismen über die Nanosicheln transportiert werden. Dort reagieren die zu untersuchenden Substanzen mit der Oberfläche. Zwei monochromatische Lichtstrahlen beleuchten die Probe. In Abb. E.1a wird gezeigt, dass die Wellenlängen der Lichtquellen auf die Flanken der Resonanz abgestimmt wurden. Dadurch wird eine sensitive und vergleichsweise einfache Bestimmung der Verschiebung ermöglicht, da - bedingt durch die große Steigung - eine Verschiebung zu großen Signaldifferenzen gegenüber der unverschobenen Kurve führt. Über einen Spiegel wird das Licht abermals auf die Probe gelenkt und dann in einem Detektor gemessen. Der gesamte Aufbau könnte sogar als kompaktes Handgerät aufgebaut werden.

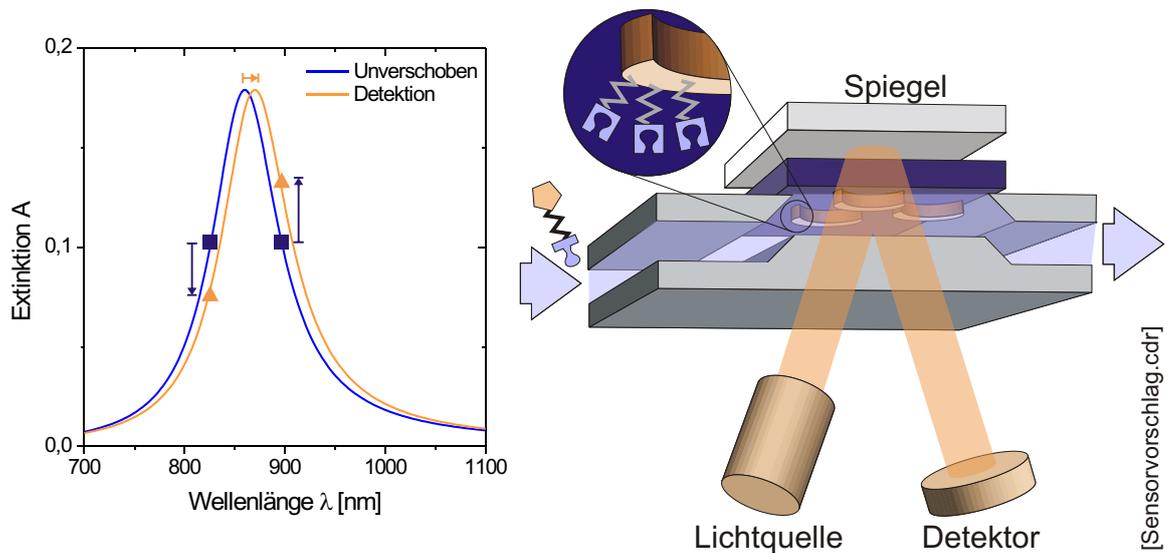
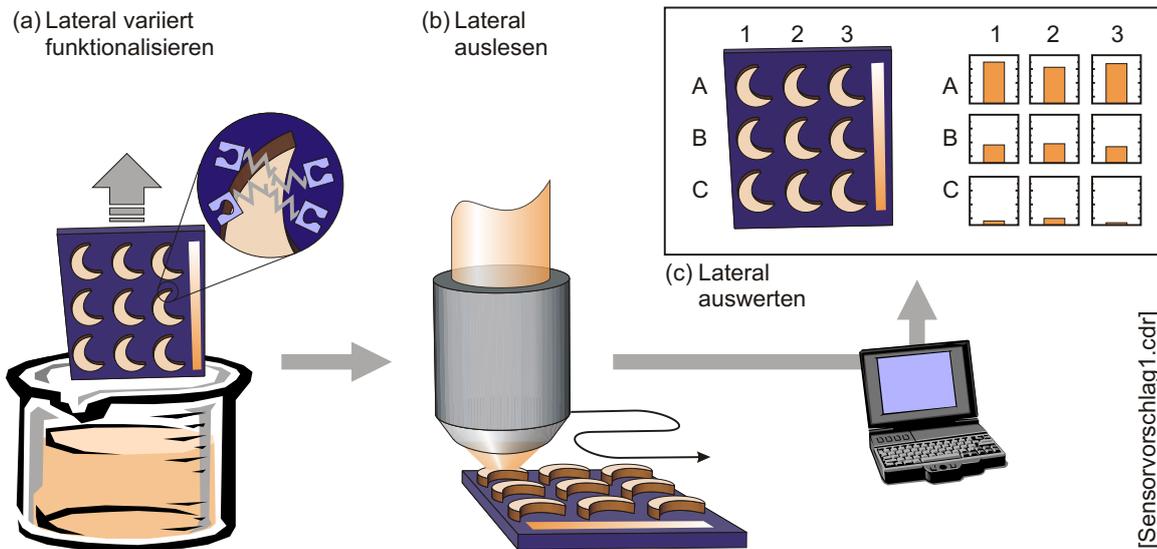


Abbildung E.1: Sensorvorschlag als mikrofluidischer Aufbau. Eine Mikrofluidik transportiert geringste Mengen eines Biomoleküls in den Probenbereich. Das Molekül reagiert und wird über die spektrale Verschiebung des Extinktionsspektrums gemessen. Zwei monochromatische Lichtstrahlen an der Flanke der Resonanz genügen zur Bestimmung dieser Rotverschiebung.

Die Verwendung eines Spiegels hat zwei maßgebliche Gründe: Zum einen ließen sich Lichtquelle und Detektor gemeinsam einjustieren und als kompakter Aufbau herstellen, ähnlich eines Lesekopfs eines DVD-Laufwerks. Zum Zweiten müssen zur Messung gelegentlich die Nanosicheln neu oder anders funktionalisiert werden. Daher sollte diese Stelle leicht zugänglich sein. Die Nanosicheln-Probe und der Spiegel lassen sich mit einfachen Klemmvorrichtungen reproduzierbar in der Positionierung einbauen. So bleibt eine Justage der Lichtquelle und des Detektors bei Verwendung von neuen Nanosicheln aus. Zur Vereinfachung könnte sogar die Nanosicheln-Probe auf der Rückseite mit einem Metall bedampft werden und vereint damit Spiegel und Nanosicheln-Probe.

Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung von optischen Wegstrecken durch die Flüssigkeit wäre die Anwendung der Totalreflexion analog zur Kretschmannkonfiguration bei der Oberflächenplasmonenmessung. Dazu würde statt des Spiegels in Abb. E.1 ein Prisma mit einem Brechungsindexöl auf der Probe fixiert werden. Der Lichtstrahl könnte dann von oben so eingekoppelt werden, dass der Lichtstrahl an der Grenzfläche Flüssigkeit-Substrat totalreflektiert wird und nicht durch die Flüssigkeit geht. Das evaneszente Feld würde die Nanosicheln anregen und das reflektierte Licht die entsprechenden Informationen tragen. Entsprechende Voruntersuchen haben bereits erfolgreich funktioniert.



[Sensorvorschlag1.cdr]

Abbildung E.2: Sensorvorschlag für Multiplex-Messungen. (a) Durch Drehen der Probe und Wiederholung werden die Partikel unterschiedlich funktionalisiert. (b) Messen der Spektren mit einem Mikroskopobjektiv. (c) Zuordnen der Spektren zu den Parametern der Funktionalisierung.

E.2 Multiplex-Messungen

Die Ausnutzung als Sensor kann zum einen wegen der einheitlichen Orientierung in Ensemblemessungen durchgeführt werden, wie oben gezeigt. Allerdings können die individuellen Nanosicheln auch unterschiedlich funktionalisiert werden. Die entscheidenden Vorteile wären dann parallele Messreihen, die an einer Probe durchgeführt werden können und Einzelmolekülmessungen, wenn ein einzelnes Molekül auf einer Sichel plaziert wurde.

Abb. E.2a zeigt, wie eine Probe beispielsweise in vertikaler Richtung durch langsames Eintauchen bzw. Herausziehen mit einem Gradienten der Funktionalisierung präpariert werden kann. Wird das Substrat gedreht und die Methode auf die zweite Richtung ausgeweitet, so können auf einer Probe zweidimensionale Parameterräume getestet werden. Zur genauen Bestimmung wäre noch ein regelmäßiges Anordnen der Kolloidmaske zur Erstellung der Nanosicheln wünschenswert. Dies kann durch lithographische und chemische Methoden erzielt werden [Jonas, 2002].

Ein geeignetes Instrument wäre beispielsweise ein konfokales Mikroskop zur Messung von Streuspektren im Dunkelfeld. Mit einem Mikroskopobjektiv und installiertem Spektrometer würden die Spektren einzelner Nanosicheln ausgelesen werden. Das Spektrometer ließe sich auch mit der Technik aus zwei monochromatischen Lichtstrahlen wie in Abb. E.1a) ersetzen. Die Spektren würden dann dem Raster zugeordnet. Dabei sei jeder Punkt in diesem Parameterraum durch eine unterschiedliche Funktionalisierung gekenn-

zeichnet. Automatisiert könnten die Positionen und Messwerte ausgelesen werden und dann (Abb. E.2c) im zweidimensionalen Parameterraum zugeordnet werden.

Aufgrund der nanoskaligen Strukturen erlauben diese parallele Testreihen (Multiplexing) auf einem Substrat mit einer hohen Integrationsdichte. Problemlos könnten auf einer Probe $10\,000 \times 10\,000$ unterschiedliche Messungen durchgeführt werden. Dieses Argument ist im Besonderen im industriellen Bereich, wie zum Beispiel der Pharmaindustrie von hoher Bedeutung.

Bei geeigneter Funktionalisierung ließe sich auch nur ein einzelnes Molekül pro Nanosichel beobachten und Einzelmolekülstudien durchführen.

Zusammenfassend wurden hier zwei Aufbauten vorgeschlagen. Ersterer kann sehr kompakt gestaltet werden, letzterer eröffnet eine große Anzahl von Parallelmessungen und Einzelmolekülstudien.

Stichwortverzeichnis

- Öffnungswinkel, [7](#), [9](#)
- Absorption, [37](#)
- Analyt, [127](#)
- Aufdampfwinkel, [9](#)
- Basisfunktion, [187](#)
- Beugungslimit, [98](#)
- dielektrische Funktion, [36](#)
- Diskretisierung, [187](#)
- Drude-Modell, [35](#)
- Dunkelfeld, [98](#)
- Einzelpartikelspektrum, [98](#)
- Extinktion, [37](#)
- Finite Elemente Methode, [33](#)
- finiten Elemente, [39](#)
- finiter Raum, [187](#)
- Fokus, [99](#)
- Fotolack, [109](#)
- Galerkin-Diskretisierung, [188](#)
- Goldkolloide, [38](#)
- Gustav Mie, [38](#)
- Image Reversal Resist, [109](#)
- Immersionsobjektiv, [98](#)
- Knoten, [187](#)
- Lorentzprofil, [76](#), [196](#)
- Materialfunktion, [35](#)
- Maxwellgleichungen, [33](#)
- Mie-Theorie, [38](#)
- Nahfeldlithographie, [106](#)
- Nahfeldmikroskop, [106](#)
- optischen Pinzette, [164](#)
- p-polarisiert, [51](#)
- p-Resonanz, [51](#), [67](#)
- partielle Differentialgleichung, [188](#)
- Partikelresonanz, [39](#)
- Plasmafrequenz, [35](#)
- Plasmon, [39](#)
- Polarisationseffekte, [65](#)
- Quantenpunkte, [153](#)
- quasi frei, [34](#)
- Randbedingung, [189](#)
- Resonanz
 - p-Resonanz, [67](#)
 - s-Resonanz, [68](#)
- Rezeptor, [127](#)
- s-polarisiert, [51](#), [68](#)
- s-Resonanz, [51](#), [68](#)
- Schichtdicke, [9](#)
- Streuung, [37](#)
- Substrat, [8](#)

Wandungsstärke, [9](#)

Wellenvektor, [34](#)

Literaturverzeichnis

- [de Abajo, 1998] F. J. G. de Abajo, A. Howie (1998): *Relativistic electron energy loss and electron-induced photon emission in inhomogeneous dielectrics*, Physical Review Letters, **80**(23): 5180-5183.
- [Aizenberg, 1997] J. Aizenberg, J. A. Rogers, K. E. Paul und G. M. Whitesides (1997): *Imaging the irradiance distribution in the optical near field*, Applied Physics Letters, **71**(26): 3773-3775.
- [Aizpurua, 2003] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant und F. J. García de Abajo (2003): *Optical properties of gold nanorings*, Physical Review Letters, **90**(5): 057401.
- [Alberty, 1999] J. Alberty, C. Carstensen und St. A. Funken (1999): *Remarks around 50 lines of matlab: short finite element implementation*, Numerical Algorithms, **20**: 117-137.
- [Alivisatos, 1996] A. P. Alivisatos (1996): *Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals*, Journal of Physical Chemistry, **100**: 13226-13239.
- [Aravind, 1983] P. K. Aravind und H. Metiu (1983): *The effect of the interaction between resonances in the electromagnetic response of a sphere-plane structure; applications to surface enhanced spectroscopy*, Surface Science, **124**: 506-528.
- [Ashcroft, 1976] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin (1976): *Solid state physics*, ITPS Thomson, London.
- [Ashkin, 1970] A. Ashkin (1970): *Acceleration and trapping of particles by radiation pressure*, Physical Review Letters, **24**: 156-159.
- [Ashkin, 1971] A. Ashkin (1971): *Optical levitation by radiation pressure*, Applied Physics Letters, **19**(8): 283-285.
- [Ashkin, 1980] A. Ashkin (1980): *Applications of laser radiation pressure*, Science, **210**: 1081-1088.

- [Ashkin, 1986] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm und S. Chu (1986): *Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles*, Optical Letters, **11**(5): 288-290.
- [Ashkin, 1987a] A. Ashkin und J. M. Dziedzic (1987): *Optical trapping and manipulation of viruses and bacteria*, Science, **235**: 1517-1520.
- [Ashkin, 1987b] A. Ashkin, J. M. Dziedzic und T. Yamane (1987): *Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams*, Nature, **330**: 769-771.
- [Bakueva, 2003] L. Bakueva, S. Musikhin, M. A. Hines, T.-W.F. Chang, M. Tzolov, G. D. Scholes und E. H. Sargent (2003): *Size-tunable infrared (1000–1600 nm) electroluminescence from PbS quantum-dot nanocrystals in a semiconducting polymer*, Applied Physics Letters, **82**: 2895-2897.
- [Bakueva, 2004] L. Bakueva, G. Konstantatos, L. Levina, S. Musikhin und E. H. Sargent (2004): *Luminescence from processible quantum dot-polymer light emitters 1100–1600 nm: Tailoring spectral width and shape*, Applied Physics Letters, **84**: 3459-3461.
- [Barnes, 1995] W. L. Barnes, T. L. Preist, S. C. Kitson, J. R. Sambles N. P. K. Cotter und D. J. Nash (1995): *Photonic gaps in the dispersion of surface plasmons on gratings*, Physical Review B, **51**(16): 11164.
- [Barnes, 1996] W. L. Barnes, T. L. Preist, S. C. Kitson und J. R. Sambles (1996): *Physical origin of photonic energy gaps in the propagation of surface plasmons on gratings*, Physical Review B, **54**(9): 6227-6244.
- [Barnes, 1998] W. L. Barnes (1998): *Flourescence near interfaces: The role of photonic mode density*, Modern Optics, **45**(4): 661-699.
- [Barton, 1989] J. P. Barton, D. R. Alexander und S. A. Schaub (1989): *Theoretical determination of net radiation force and torque for a spherical particle illuminated by a focused laser beam*, Journal of Applied Physics, **66**(10): 4594-4602.
- [Berger, 1998] Ch. E. H. Berger, T. A. M. Beumer, R. P. H. Kooyman und J. Greve (1998): *Surface plasmon resonance multisensing*, Journal of Analytical Chemistry, **70**: 703-706.
- [Bohren, 1998] C. F. Bohren, D. R. Huffmann (1998): *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley & Sons, New York.

- [Bouhelier, 2004] A. Bouhelier, M. R. Beversluis und L. Novotny (2004): *Applications of field-enhanced near-field optical microscopy*, Journal of Ultramicroscopy, **100**: 413-419.
- [Brackmann, 1997] U. Brackmann (1997): *Lambdachrome laser dyes*, Lambda Physik, Göttingen.
- [Brockmann, 1999] J. M. Brockmann, A. G. Frutos und R. M. Corn (1999): *A multistep chemical modification procedure to create DNA arrays on gold surface for the study of protein - DNA interactions with surface plasmon resonance imaging*, Journal of American Chemical Society, **121**: 8044-8051.
- [Bronstein, 1997] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig (1997): *Taschenbuch der Mathematik*, 3. Aufl., Harri Deutsch Verlag, Frankfurt am Main.
- [Bruchez, 1998] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss und A. P. Alivisatos (1998): *Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels*, Science, **281**: 2013-2016.
- [Brus, 1983] L. E. Brus (1983): *A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites*, Journal of Chemical Physics, **79**(11): 5566-5571.
- [Brus, 1984] L. E. Brus (1984): *Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state*, Journal of Chemical Physics, **80**(9): 4403-4409.
- [Brust, 1994] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin und R. Whyman (1994): *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system*, Chemical Communications, **7**: 801-802.
- [Busse, 2002] St. Busse, V. Scheumann, B. Menges und S. Mittler (2002): *Sensitivity studies for specific binding reactions using the biotin/streptavidin system by evanescent optical methods*, Biosensors & Bioelectronics, **17**: 704-710.
- [Campion, 1998] A. Campion und P. Kambhampati (1998): *Surface-enhanced Raman scattering*, Chemical Society Reviews, **27**: 241-250.
- [Chan, 1998] W. C. W. Chan und S. Nie (1998): *Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection*, Science, **281**: 2016-2018.

- [Charnay, 2003] C. Charnay, A. Lee, Sh.-Q. Man, C.E. Moran, C. Radloff, R. K. Bradley und N. J. Halas (2003): *Reduced symmetry metallodielectric nanoparticles: Chemical synthesis and plasmonic properties*, Journal of Physical Chemistry B, **107**: 7327-7333.
- [Chen, 2002] S. Chen und D. L. Carroll (2002): *Synthesis and characterization of truncated triangular silver nanoplates*, Nano Letters, **2**(9): 1003-1007.
- [Chu, 1991] S. Chu (1991): *Laser manipulation of atoms and particles*, Science, **253**: 861-866.
- [Cinchetti, 2005] M. Cinchetti, A. Gloskovskii, S.A. Nepjiko und G. Schönhense, H. Rochholz und M. Kreiter (2005): *Photoemission electron microscopy as a tool for the investigation of optical near field*, Advanced Materials, in Druck.
- [Colvin, 1994] V.L. Colvin, M. C. Schlampe und A. P. Alivisatos (1994): *Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer*, Nature, **370**: 354-357.
- [Crommie, 1993] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler (1993): *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal-surface*, Science, **262**: 218-220.
- [Dai, 1996] H. Dai, W. W. Wong, P. E. Sheehan und C. M. Lieber (1996): *Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes*, Science, **272**: 523-526.
- [Davy, 1996] S. Davy und M. Spajer (1996): *Near field optics: Snapshot of the field emitted by a nanosource using a photosensitive polymer*, Applied Physics Letters, **69**(22): 3306-3308.
- [Demtröder, 2003] W. Demtröder (2003): *Laser Spectroscopy*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [DeVoe, 1964] H. DeVoe (1964): *Optical properties of molecular aggregates. I. Classical model of electronic absorption and refraction*, Journal of Chemical Physics, **41**(2): 393-400.
- [DeVoe, 1965] H. DeVoe (1965): *Optical properties of molecular aggregates. II. Classical theory of the refraction, absorption, and optical activity of solutions and crystals*, Journal of Chemical Physics, **43**(9): 3199-3208.
- [Draine, 1988] B. T. Draine (1988): *The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains*, The Astrophysical Journal, **333**: 848-872.

- [Draine, 1994] B. T. Draine und P. J. Flatau (1994): *Discrete-dipol approximation for scattering calculations*, Journal of Optical Society of America A, **11**(4): 295-317.
- [Drexhage, 1963] K. H. Drexhage, M. M. Zwick und H. Kuhn (1963): *Stabilisierte Fluoreszenz nach strahlungslosem Energieübergang durch dünne Schichten*, Berichte der Bunsen-Gesellschaft - Physical Chemistry, **67**: 62-66.
- [Drexhage, 1970] K. H. Drexhage (1970): *Analysis of light fields with monomolecular dye layers*, Journal of Optical Society of America, **60**: 1541.
- [Drachev, 2004] V. P. Drachev, E. N. Khaliullin, W. Kim, F. Alzoubi, S. G. Rautian, V. P. Safonov, R. L. Armstrong und V. M. Shalaev (2004): *Quantum size effect in two-photon excited luminescence from silver nanoparticles*, Physical Review B, **69**: 035318.
- [Du, 2002] H. Du, C. Chen, R. Krishnan, T. D. Krauss, J. M. Harbold, F. W. Wise, M. G. Thomas und J. Silcox (2002): *Optical Properties of Colloidal PbSe Nanocrystals*, Nano Letters, **2**: 1321-1324.
- [Duan, 2004] X. M Duan, H.-B. Sun und S. Kawata (2004): *Microfabrication of two and three dimensional structures by two-photon polymerization*, Journal of Photopolymer Science and Technology, **17**(3): 393-396.
- [Dubertret, 2002] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Niorequx, A. H. Brivanlou und A. Libchaber (2002): *In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid*, Science, **298**: 1759-1762.
- [van Duyne, 2004] R. P. van Duyne (2004): *persönliche Mitteilung*.
- [Elghanian, 1997] R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger und C. A. Mirkin (1997): *Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles*, Science, **277**: 1078-1081.
- [Evident, 2005] Evident Technologies (2005): *EviDot Nanomaterials - Quantum Dots*, Datenblätter, New York.
- [FEMlab, 2004a] Comsol AB (2004): *FEMlab 3 - User's Guide*, Handbuch, Stockholm.
- [FEMlab, 2004b] Comsol AB (2004): *FEMlab 3 - Electromagnetics Module Model Library*, Handbuch, Stockholm.

- [Fischer, 1981] U. C. Fischer und H. P. Zingsheim (1981): *Submicroscopic pattern replication with visible light*, Journal of Vacuum Science Technology, **19**(4): 881-885.
- [Fleischmann, 1974] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuilla (1974): *RAMAN-Spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*, Chemical Physics Letters, **26**(2): 163-166.
- [Fojtik, 1985] A. Fojtik, H. Weller und A. Henglein (1985): *Photochemistry of semiconductor colloids. Size quantization effects in Q-cadmium arsenide*, Chemical Physics Letters, **120**(6): 552-554.
- [Frens, 1973] G. Frens (1973): *Controlled nucleation for the regulation of particles size in monodisperse gold suspension*, Nature, **241**: 20-22.
- [Frey, 1995] B. L. Frey, C. E. Jordan, S. Kornguth und R. M. Corn (1995): *Control of the specific adsorption of proteins onto gold surface with poly(L-lysine) monolayers*, Journal of Analytical Chemistry, **67**: 4452-4457.
- [Frey, 2002] H. G. Frey, F. Keilmann, A. Kriele und R. Guckenberger (2002): *Enhancing the resolution of scanning near-field optical microscopy by a metal tip grown on an aperture probe*, Applied Physics Letters, **81**: 5030-5032.
- [Fritz, 2000] J. Fritz, M. K. Baller, H. P. Lang, H. Rothuizen, P. Vettiger, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, Ch. Gerber und J. K. Gimzewski (2000): *Translating biomolecular recognition into nanomechanics*, Science, **288**: 316-318.
- [Fromm, 2004] D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, G. Kino und W. E. Moerner (2004): *Gap-Dependent optical coupling of single "bowtie" nanoantennas resonant in the visible*, Nano Letters, **4**(5): 957-961.
- [Gallardo, 1989] S. Gallardo, M. Gutierrez, A. Henglein und E. Janata (1989): *Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors: properties of Q-PbS*, Berichte der Bunsen-Gesellschaft - Physical Chemistry, **93**: 1080.
- [Gans, 1915] R. Gans (1915): *Über die Form ultramikroskopischer Silberteilchen*, Annalen der Physik, **47**: 270.
- [Gerbshtein, 1975] Y. M. Gerbshtein, I. A. Merkulov und D. N. Mirlin (1975): *Transfer of luminescence-center energy to surface plasmons*, JETP Letters, **22**(2): 35-36.
- [Girard, 1996] C. Girard (1996): *Near-field optics theories*, Reports on Progresses in Physics, **59**: 657-699.

- [Gordon, 1980] J. G. Gordon und S. Ernst (1980): *Surface plasmons as a probe of the electrochemical interface*, Surface Science, **101**: 499-506.
- [Gurin, 1998] V. S. Gurin (1998): *Nucleation and growth of PbS nanocrystals and simulation of X-ray diffraction patterns*, Journal of Crystal Growth, **191**: 161-165.
- [Haes, 2002] A. J. Haes und R. P. van Duyne (2002): *A nanoscale optical biosensor: Sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparicles*, Journal of American Chemical Society, **124**: 10596-10604.
- [Haes, 2004] A. J. Haes, D. A. Stuart, Sh. Nie und R. P. van Duyne (2004): *Using solution-phase nanoparticles, surface-confined nanoparticle arrays and single nanoparticles as biological sensing platforms*, Journal of Fluorescence, **14**(4): 355-367.
- [Han, 2001] M. Y. Han, X. H. Gao, J. Z. Su und S. M. Nie (2001): *Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules*, Nature Biotechnology, **19**: 631-635.
- [Hanarp, 2003] P. Hanarp, M. Käll und D. S. Sutherland (2003): *Optical Properties of Short Range Ordered Arrays of Nanometer Gold Disks Prepared by Colloidal Lithography*, Journal of Physical Chemistry B, **107**: 5768-5772.
- [Hao, 2004] E. Hao, R. C. Bailey, G. C. Schatz, J. T. Hupp und Sh. Li (2004): *Synthesis and optical properties of "branched" gold nanocrystals*, Nano Letters, **4**(2): 327-330.
- [Harris, 1994] T. D. Harris, R. D. Grober, J. K. Trautman und E. Betzig (1994): *Super-Resolution Imaging Spectroscopy*, Applied Spectroscopy, **48**(1): 14A-20A.
- [Haynes, 2001] Ch. L. Haynes und R. P. van Duyne (2001): *Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication toll for studies of size-dependent nanoparticles optics*, Journal of Physical Chemistry B, **105**: 5599-5611.
- [Haynes, 2002] Ch. L. Haynes, A. D. McFarland, M. T. Smith, J. C. Hulteen und R. P. van Duyne (2002): *Angle-resolved nanosphere lithography: Manipulation of nanoparticle size, shape, and interparticle spacing*, Journal of Physical Chemistry B, **106**: 1898-1902.
- [Haynes, 2005] Ch. L. Haynes, A. D. McFarland, R. P. van Duyne und H. A. Godwin (2005): *Nanopatterning with lithography*, Journal of Chemical Education, **82**: 5.768A-768B

- [Heaton, 2001] R. J. Heaton, A. W. Peterson und R. M. Georgiadis (2001): *Electrostatic surface plasmon resonance: Direct electric field-induced hybridization and denaturation in monolayer nucleic acid films and label-free discrimination of base mismatches*, Proceedings of National Academy of Science, **98**(7): 3701-3704.
- [Hendrix, 1997] M. Hendrix, E. S. Priestley, G. F. Joyce und Ch.-H. Wong (1997): *Direct observation of aminoglycoside - RNA interactions by surface plasmon resonance*, Journal of American Chemical Society, **119**(16): 3642-3648.
- [Hesse, 1995] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh (1995): *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Theme Verlag, Stuttgart New York.
- [Hillenbrand, 2003] R. Hillenbrand, F. Keilmann, P. Hanarp, D. S. Sutherland und J. Aizpurua (2003): *Coherent imaging of nanoscale plasmon patterns with a carbon nanotube optical probe*, Applied Physics Letters, **83**: 368-370.
- [Hines, 2003] M. A. Hines und G. D. Scholes (2003): *Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: Observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution*, Advanced Materials, **15**(21): 1844-1849.
- [Hirai, 1993] G. Hirai und H. Aizawa (1993): *Preparation of stable dispersions of colloid gold in hexanes by phase transfer*, Journal of Colloid and Interface Science, **161**(2): 471-474.
- [Hulteen, 1995] J. C. Hulteen und R. P. van Duyne (1995): *Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*, Journal of Vacuum Science Technology A, **13**(3): 1553-1558.
- [Imamoglu, 1999] A. Imamoglu, D. D. Awschalom, G. Burkard, D. P. DiVincenzo, D. Loss, M. Sherwin und A. Small (1999): *Quantum information processing using quantum dot spins and cavity QED*, Physical Review Letters, **83**: 4204-4207.
- [Jacobsen, 2000] V. Jacobsen (2000): *In situ-Charakterisierung von Schichtabscheidungsprozessen durch Plasmapolymerisation mittels Wellenleitermoden- und Oberflächenplasmonenspektroskopie*, Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz, Universität zu Köln.
- [Jacobsen, 2005] V. Jacobsen, T. Tätte, R. Branscheid, U. Mäeorg, K. Saal, I. Kink, A. Löhmus und M. Kreiter (2005): *Electrically conductive and optically*

transparent Sb-doped SnO₂ STM-probe for local excitation of electroluminescence, Journal of Ultramicroscopy, *in Druck*.

- [Jackson, 1999] W. D. Jackson (1999): *Classical electrodynamics*, 3. Auflage, Wiley & Sons, New York.
- [Jeanmaire, 1977] D. L. Jeanmaire, R. P. van Duyne (1977): *Surface RAMAN spectroelectrochemistry. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic-amines adsorbed on anodized silver electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **84**(1): 1-20.
- [Jensen, 1999a] T. R. Jensen, M. L. Duval, K. L. Kelly, A. A. Lazarides, G. C. Schatz und R. P. van Duyne (1999): *Nanosphere lithography: Effect of the external dielectric medium on the surface plasmon resonance spectrum of a periodic array of silver nanoparticles*, Journal of Physical Chemistry B, **103**: 9846-9853.
- [Jensen, 1999b] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides und G. C. Schatz (1999): *Electrodynamics of noble metal nanoparticles and nanoparticle clusters*, Journal of Cluster Science, **10**(2): 295-317.
- [Jensen, 1999c] T. R. Jensen, G. C. Schatz und R. P. van Duyne (1999): *Nanosphere lithography: Surface plasmon resonance spectrum of a periodic array of silver nanoparticles by ultraviolet-visible extinction spectroscopy and electrodynamic modeling*, Journal of Physical Chemistry B, **103**: 2394-2401.
- [Jiang, 2003] J. Jiang, K. Bornick, M. Maillard und L. Brus (2003): *Single molecule raman spectroscopy at the junction of large nanocrystals*, Journal of Physical Chemistry B, **107**: 9964-9972.
- [Johnson, 1972] P. B. Johnson und R. W. Christy (1972): *Optical constants of the noble metals*, Physical Review B, **6**(12): 4370-4379.
- [Jonas, 2002] U. Jonas, A. del Campo, Ch. Krüger, G. Glasser und D. Boos (2002): *Colloidal assemblies on patterned silane layers*, Proceedings of National Academy of Science, **99**(8): 5034-5039.
- [Jordan, 1997] C. E. Jordan, A. G. Frutos, A. J. Thiel und R. M. Corn (1997): *Surface plasmon resonance imaging measurements of DNA hybridization adsorption and streptavidin/DNA multilayer formation at chemically modified gold surfaces*, Analytical Chemistry, **69**: 4939-4947.
- [Jung, 1998] L. S. Jung, Ch. T. Campbell, T. M. Chinowsky, M. N. Mar und S. S. Yee (1998): *Quantitative interpretation of the response of surface plasmon resonance sensors to adsorbed films*, Langmuir, **14**: 5636-5648.

- [Jung, 2000a] L. S. Jung und Ch. T. Campbell (2000): *Sticking probabilities in adsorption of alkanethiols from liquid ethanol solution onto gold*, Journal of Physical Chemistry B, **104**: 11168-11178.
- [Jung, 2000b] L. S. Jung, K. E. Nelson., P. S. Stayton und Ch. T. Campbell (2000): *Binding and dissociation kinetics of wild-type and mutant streptavidins on mixed biotin-containing alkylthiolate monolayers*, Langmuir, **16**: 9421-9432.
- [Jung, 2000c] L. S. Jung und Ch. T. Campbell (2000): *Sticking probabilities in adsorption from liquid solutions: Alkanethiols on gold*, Physical Review Letters, **84**(22): 5164-5167.
- [Kalyuzhny, 2002] G. Kalyuzhny, A. Vaskevich, M. A. Schneeweiss und I. Rubinstein (2002): *Transmission surface-plasmon resonance (T-SPR) measurements for monitoring adsorption on ultrathin gold island films*, Chemistry - A European Journal, **8**(17): 3849-3857.
- [Kapanidisa, 2002] A. N. Kapanidisa, und S. Weiss (2002): *Fluorescent probes and bio-conjugation chemistries for single-molecule fluorescence analysis of biomolecules*, Journal of Chemical Physics, **117**: 10953-10964.
- [Kawata, 1999] Y. Kawata, Ch. Egami, O. Nakamura, O. Sugihara, N. Okamoto, M. Tsuchimori und O. Watanabe (1999): *Non-optically probing near-field microscopy*, Optical Communications, **161**: 6-12.
- [Kawata, 2001] Y. Kawata, M. Murakami, Ch. Egami, O. Sugihara und N. Okamoto (2001): *Nonoptically probing near-field microscopy for the observation of biological living specimens*, Applied Physics Letters, **78**(15): 2247-2249.
- [Knoll, 1981] W. Knoll, M. R. Philpott und J. D. Swalen (1982): *Emission of light from Ag metal gratings coated with dye monolayer assemblies*, Journal of Chemical Physics, **75**(10): 4795-4799.
- [Knoll, 1982] W. Knoll (1982): *Surface plasmon enhanced Raman spectra of monolayer assemblies*, Journal of Chemical Physics, **77**(5): 2254-2260.
- [Knoll, 1991] W. Knoll (1991): *Optical characterization of organic thin films and interfaces with evanescent waves*, MRS Bulletin, **XVI 7**: 29-39.
- [Knoll, 1998] W. Knoll (1998): *Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves*, Annual Review of Physical Chemistry, **49**: 569-638.

- [Knoll, 2000] W. Knoll, M. Zizlsperger, T. Liebermann, S. Arnold, A. Badia, M. Liley, D. Piscevic, F.-J. Schmitt, J. Spinke (2000): *Streptavidin arrays as supra-molecular architectures in surface-plasmon-optical sensor formats*, Colloids and Surfaces A, **161**(1): 115-137.
- [Kosiorok, 2004] A. Kosiorok, W. Kandulski, P. Chudzinski, K. Kempa und M. Giersig (2004): *Shadow nanosphere lithography: Simulation and experiment*, Nano Letters, **4**(7): 1359-1363.
- [Kottmann, 2000a] J. P. Kottmann und O. J. F. Martin (2000): *Accurate Solution of the volume integral equation for high-permittivity scatterers*, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, **48**(11): 1719-1726.
- [Kottmann, 2000b] J. P. Kottmann und O. J. F. Martin (2000): *Spectral response of plasmon resonant nanoparticles with a non-regular shape*, Optical Express, **6**(11): 213-219.
- [Kottmann, 2001a] J. P. Kottmann und O. J. F. Martin, D. R. Smith und Sh. Schultz (2001): *Plasmon resonances of silver nanowires with a nonregular cross section*, Physical Review B, **64**: 235402.
- [Kottmann, 2001b] J. P. Kottmann und O. J. F. Martin, D. R. Smith und Sh. Schultz (2001): *Dramatic localized electromagnetic enhancement in plasmon resonant nanowires*, Chemical Physics Letters, **341**: 1-6.
- [Kottmann, 2001c] J. P. Kottmann und O. J. F. Martin, D. R. Smith und Sh. Schultz (2001): *Non-regularly shaped plasmon resonant nanoparticle as localized light source for near-field microscopy*, Journal of Microscopy, **202**(1): 60-65.
- [Kottmann, 2001d] J. P. Kottmann und O. J. F. Martin (2001): *Plasmon resonant coupling in metallic nanowires*, Optical Express, **8**(12): 655-663.
- [Krasteva, 2002] N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda und T. Vossmeier (2002): *Self-assembled gold nanoparticle/dendrimer composite films for vapor sensing applications*, Nano Letters, **2**(5): 551-555.
- [Kreibig, 1985] U. Kreibig und L. Genzel (1985): *Optical absorption of small metallic particles*, Surface Science, **156**: 678-700.
- [Kreibig, 1995] U. Kreibig, M. Vollmer (1995): *Optical properties of metal clusters*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

- [Kreiter, 2000] M. Kreiter (2000): *Oberflächenplasmonen-artige Resonanzen auf metallischen Gittern*, Dissertation am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- [Kreiter, 2002] M. Kreiter, S. Mittler, W. Knoll, J. R. Sambles (2002): *Surface plasmon-related resonances on deep and asymmetric gold gratings*, Physical Review B, **65**: 125415.
- [Krenn, 1999] J. R. Krenn, A. Dereux, J. C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute und J. P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner und F. R. Aussenegg, C. Girard (1999): *Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles*, Physical Review Letters, **82**(12): 2590-2593.
- [Kress, 2004] H. Kress, E. H. K. Stelzer und A. Rohrbach (2004): *Tilt angle dependent three-dimensional-position detection of a trapped cylindrical particle in a focused laser beam*, Applied Physics Letters, **84**(21): 4271-4273.
- [Kretschmann, 1971] E. Kretschmann (1971): *Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen*, Zeitschrift für Physik, **241**: 313-324.
- [Krüger, 2002] Ch. Krüger und U. Jonas (2002): *Synthesis and pH-selective adsorption of latex particles onto photolithographically patterned silane layers*, Journal of Colloid and Interface Science, **252**: 331-338.
- [Lakowicz, 2004] J. R. Lakowicz, Ch. D. Geddes, I. Gryczynski, J. Malicka, Z. Gryczynski, K. Aslan, J. Lukomska, E. Matveeva, J. Zhang, R. Badugu und J. Huang (2004): *Advances in surface-enhanced fluorescence*, Journal of Fluorescence, **14**(4): 425-441.
- [Lamprecht, 1999] B. Lamprecht, A. Leitner und F. R. Aussenegg (1999): *SHG studies of plasmon dephasing in nanoparticles*, Applied Physics B, **68**: 419-423.
- [Larson, 2003] D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Bruchez, F. W. Wise und W. W. Webb (2003): *Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo*, Science, **300**: 1434-1436.
- [Lee, 2002] S.-M. Lee, S.-N. Cho und J. Cheon (2002): *Single-crystalline star-shaped nanocrystals and their evolution: Programming the geometry of nanobuilding blocks*, Journal of American Chemical Society, **124**: 11244-11245.

- [Liebermann, 2000] T. Liebermann, W. Knoll, P. Sulka, R. Herrmann (2000): *Complement hybridization from solution to surface-attached probe-oligonucleotides observed by surface-plasmon-field-enhanced fluorescence spectroscopy*, Colloids and Surfaces A, **169**: 337-350.
- [Liedberg, 1983] B. Liedberg, C. Nylander und I. Lundström (1983): *Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing*, Sensors and Actuators, **4**: 299-304.
- [Liedberg, 1995] B. Liedberg, C. Nylander und I. Lundström (1995): *Biosensing with surface plasmon resonance - how it all started*, Biosensors & Bioelectronics, **10**: i-ix.
- [Linden, 2004] St. Linden, Ch. Enkrich, M. Wegener, J. Zhou, Th. Koschny, C. M. Soukoulis (2004): *Magnetic response of metamaterials at 100 terahertz*, Science, **306**: 1351-1353.
- [Link, 1999] St. Link und M. A. El-Sayed (1999): *Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods*, Journal of Physical Chemistry B, **103**: 8410-8426.
- [Lounis, 2000] B. Lounis und W. E. Moerner (2000): *Single photons on demand from a single molecule at room temperature*, Nature, **407**: 491-493.
- [Love, 2002] J. Ch. Love, B. D. Gates, D. B. Wolfe, K. E. Paul und G. M. Whitesides (2002): *Fabrication and wetting properties of metallic half-shells with sub-micron diameters*, Nano Letters, **2**(8): 891-894.
- [Lu, 2005] Y. Lu, G. L. Liu, J. Kim, Y. X. Mejia und L. P. Lee (2005): *Nanophotonic crescent moon structures with sharp edge for ultrasensitive biomolecular detection by local electromagnetic field enhancement effect*, Nano Letters, **5**(1): 119-124.
- [Lukosz, 1988] W. Lukosz und K. Tiefenthaler (1988): *Sensitivity of integrated optical grating and prism couplers as (bio)chemical sensors*, Sensors and Actuators, **15**: 273-284.
- [Luoa, 2004] X. Luoa und T. Ishihara (2004): *Surface plasmon resonant interference nanolithography technique*, Applied Physics Letters, **84**(23): 4780-4782.
- [Mann, 1998] D. A. Mann, M. Kanai, D. J. Maly und L. L. Kiessling (1998): *Probing low affinity and multivalent interactions with surface plasmon resonance: Ligands for concanavalin A*, Journal of American Chemical Society, **120**(41): 10576-10582.

- [Manna, 2000] L. Manna, E. C. Scher und A. P. Alivisatos (2000): *Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals*, Journal of American Chemical Society, **122**(51): 12700-12706.
- [Matsunami, 1984] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu und H. Tawara (1984): *Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monoatomic solids*, Atomic Data and Nuclear Data Tables, **31**: 1-80.
- [McFarland, 2003] A. D. McFarland und R. P. van Duyne (2003): *Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity*, Nano Letters, **3**(8): 1057-1062.
- [Messinger, 1981] B. J. Messinger, K. U. von Raben, R. K. Chang und P. W. Barber (1981): *Local fields at the surface of noble-metal microspheres*, Physical Review B, **24**(2): 649-657.
- [Michaelis, 2000] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek und V. Sandoghdar (2000): *Optical microscopy using a single-molecule light source*, Nature, **405**: 325-328.
- [MicroChemicals, 2004] MicroChemicals (2004): *Ti 09 xr, extended resolution*, Datenblätter, Ulm.
- [Mie, 1908] G. Mie (1908): *Beiträge zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metallösungen*, Annalen der Physik, **25**: 377-445.
- [Mock, 2002] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz und Sh. Schultz (2002): *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*, Journal of Chemical Physics, **116**(15): 6755-6759.
- [Mrksich, 1995] M. Mrksich, J. R. Grunwell und G. M. Whitesides (1995): *Biospecific adsorption of carbonic anhydrase to self-assembled monolayers of alkanethiolates that present benzenesulfonamide groups on gold*, Journal of American Chemical Society, **117**: 12009-12010.
- [Mühlschlegel, 2005] P. Mühschlegel, H.-P. Eisler, O.J.F. Martin, B. Hecht und D. W. Pohl (2005): *Resonant optical antennas*, Science, **308**(5728): 1606-1608.
- [Murray, 1993] C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi (1993): *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites*, Journal of American Chemical Society, **115**: 8706-8715.

- [Nelson, 2001] B. P. Nelson, T. E. Grimsrud, M. R. Liles, R. M. Goodman und R. M. Corn (2001): *Surface plasmon resonance imaging measurements of DNA and RNA hybridization adsorption onto DNA microarrays*, Journal of Analytical Chemistry, **73**: 1-7.
- [Nenadovic, 1990] M. T. Nenadovic, M. I. Comor, V. Vasic und O. I. Micic (1990): *Transient bleaching of small lead sulfide colloids: Influence of surface properties*, Journal of Physical Chemistry, **94**: 6390-6396.
- [Nie, 1997] S. Nie und S. R. Emory (1997): *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering*, Science, **275**: 1102-1106.
- [Novotny, 1995] L. Novotny, D. W. Pohl und B. Hecht (1995): *Scanning near-field optical probe with ultrasmall spot size*, Optical Letters, **20**(9): 970-972.
- [Nylander, 1982] C. Nylander, B. Liedberg und I. Lundström (1982): *Gas detection by means of surface plasmons resonance*, Sensors and Actuators, **3**: 79-88.
- [Okamoto, 2003] T. Okamoto und I. Yamaguchi (2003): *Optical absorption study of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles immobilized onto a gold substrate by self-assembly technique*, Journal of Physical Chemistry B, **107**(38): 10321-10324.
- [Otto, 1968] A. Otto (1968): *Excitation of nonradiative surface plasmon waves in silver by the methode of frustrated total reflection*, Zeitschrift für Physik, **216**: 398-410.
- [Pendry, 2004] J. B. Pendry (2004): *A chiral route to negative refraction*, Science, **306**: 1353-1355.
- [Perez, 1998] V. H. Pérez-Luna, M. J. O'Brien, K. A. Opperman, Ph. D. Hampton, G. P. Lopez, L. A. Klumb und P. S. Stayton (1998): *Molecular recognition between genetically engineered streptavidin and surface-bound biotin*, Journal of American Chemical Society, **121**: 6469-6478.
- [PerkinElmer 2004] PerkinElmer Optoelectronics (2004): *Single Photon Counting Module (SPCM-AQR)*, Datenblätter, Boston.
- [Peterson, 2000] A. W. Peterson, R. J. Heaton und R. Georgiadis (2000): *Kinetic control of hybridization in surface immobilized DNA monolayer films*, Journal of American Chemical Society, **122**: 7837-7838.

- [Pockrand, 1977] I. Pockrand, J.D. Swalen, J.G. Gordan und M.R. Philpott (1978): *Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies*, Surface Science, **74**: 237-244.
- [Pohl, 1984] D. W. Pohl, W. Denk und M. Lanz (1984): *Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$* , Applied Physics Letters, **44**(7): 651-653.
- [Purcell, 1946] E. M. Purcell (1946): *Spontaneous emission probabilities at radio frequencies*, Physical Review, **69**(11): 681.
- [Purcell, 1973] E. M. Purcell und C. R. Pennypacker (1973): *Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains*, The Astrophysical Journal, **186**: 705-714.
- [Rabe, 1992] J.P. Rabe (1992): *Molecules at interfaces: STM in materials and life sciences*, Journal of Ultramicroscopy, **42-44**: 41-54.
- [Raether, 1988] H. Raether (1988): *Surface plasmon on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer-Verlag, Berlin.
- [Rao, 1999] J. Rao, L. Yan, B. Xu und G.M. Whitesides (1999): *Using surface plasmon resonance to study the binding of vancomycin and its dimer to self-assembled monolayers presenting D-Ala-D-Ala*, Journal of American Chemical Society, **121**: 2629-2630.
- [Redl, 2003] X.F. Redl, K.S. Cho, C.B. Murray und S. O'Brien (2003): *Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots*, Nature, **423**: 968-971.
- [Rochholz, 2002] H. Rochholz (2002): *Entwicklungsarbeiten für einen Freie-Elektronen-Laser auf der Basis des Smith-Purcell-Effekts im infraroten Spektralbereich*, Diplomarbeit am Institut für Kernphysik Mainz, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- [Rogach, 1999] A. Rogach, S. Kershaw, M. Burt, M. Harrison, A. Kornowski, A. Eychmüller und H. Weller (1999): *Colloidally Prepared HgTe Nanocrystals with Strong Room-Temperature Infrared Luminescence*, Advanced Materials, **11**: 552-555.
- [Rohrbach, 2004] A. Rohrbach, Ch. Tischer, D. Neumayer, E.-L. Florin und E. H. K. Stelzer (2004): *Trapping and tracking a local probe with a photonic force microscope*, Review of Scientific Instruments, **75**(6): 2197-2210.

- [Sarid, 1981] D. Sarid (1981): *Long range surface plasma waves on very thin metal films*, Physical Review Letters, **47**: 1927-1930.
- [Schider, 2003] G. Schider, J.R. Krenn, A. Hohenau, H. Ditlbacher, A. Leitner und F.R. Aussenegg (2003): *Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires*, Physical Review B, **68**: 155427.
- [Shimizu02] K. T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler und M. G. Bawendi (2002): *Surface-enhanced emission from single semiconductor nanocrystals*, Physical Review Letters, **89**: 117401.
- [Schmid, 2004] G. Schmid (2004): *Nanoparticles*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [Schuck, 1997] P. Schuck (1997): *Use of surface plasmon resonance to probe the equilibrium and dynamic aspects of interactions between biological macromolecules*, Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure, **26**: 541-566.
- [Schultz, 2003] D. A. Schultz (2003): *Plasmon resonant particles for biological detection*, Current Opinion in Biotechnology, **14**: 13-22.
- [Shelby, 2001] R. A. Shelby, D. R. Smith, S. Schultz (2001): *Experimental verification of a negative index of refraction*, Science, **292**: 77-79.
- [Sommerfeld, 1909] A. Sommerfeld (1909): *Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie*, Annalen der Physik, **28**(4): 665-736.
- [Sönnichsen, 2000] C. Sönnichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. von Plessen und J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn und F. R. Aussenegg, V. Z.-H. Chan, J. P. Spatz und M. Möller (2000): *Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy*, Applied Physics Letters, **77**(19): 2949-2951.
- [Sqalli, 2002] O. Sqalli, I. Utke, P. Hoffmann und F. Marquis-Weible (2002): *Gold elliptical nanoantennas as probes for near field optical microscopy*, Journal of Applied Physics, **92**(2): 1078-1083.
- [Stefani, 2004a] F. D. Stefani (2004): *Confocal microscopy applied to the study of single entity fluorescence and light scattering*, Dissertation am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- [Stefani, 2004b] F. D. Stefani (2004): *persönliche Mitteilung*.

- [Storhoff, 1998] J. J. Storhoff, R. Elghanian, R. C. Mucic, C. A. Mirkin und R. L. Letsinger (1998): *One-pot colorimetric differentiation of polynucleotides with single base imperfections using gold nanoparticle probes*, Journal of American Chemical Society, **120**: 1959-1964.
- [Sun, 2003] B. Sun, E. Marx und N. C. Geenham (2003): *Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers*, Nano Letters, **3**: 961-963.
- [Sun, 2004] H. B. Sun und S. Kawata (2004): *Two-photon photopolymerization and 3D lithographic micros*, Advances in Polymer Science, **170**: 169-273.
- [Svoboda, 1994] K. Svoboda und S. M. Block (1994): *Biological applications of optical forces*, Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure, **23**: 247-285.
- [Swalen, 1980] J. D. Swalen, J. G. Gordon, M. R. Philpott, A. Brillante, I. Pockrand und R. Santo (1980): *Plasmon surface polariton dispersion by direct optical observation*, American Journal of Physics, **48**(8): 669-672.
- [Taton, 2000] T. A. Taton, C. A. Mirkin und R. L. Letsinger (2000): *Scanometric DNA array detection with nanoparticle probes*, Science, **289**: 1757-1760.
- [Tessler, 2002] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kates, S. Kan und U. Banin (2002): *Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes*, Science, **295**: 1506-1508.
- [Tietze, 1989] U. Tietze, Ch. Schenk (1989): *Halbleiter-Schaltungstechnik*, 9. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg.
- [Turkevich, 1951] J. Turkevich, P. C. Stevenson und J. Hillier (1951): *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*, Discussions of the Faraday Society, **11**: 55-75.
- [Valeur, 2002] B. Valeur (2002): *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [Veselago, 1968] V. G. Veslago (1968): *The electrodynamics of substances with simultaneously negative value of ϵ and μ* , Soviet Physics Uspekhi, **10**(4): 509-514.
- [Vossmeyer, 2003] T. Vossmeyer, B. Guse, I. Besnard, R. E. Bauer, K. Müllen und A. Yasuda (2003): *Gold nanoparticle/polyphenylene dendrimer composite films: Preparation and vapor-sensing properties*, Advanced Materials, **14**(3): 238-242.

- [Wageh, 2003] S. Wageh, L. Shu-Man, F. T. You und X. Xu-Rong (2003): *Optical properties of strongly luminescing mercaptoacetic-acid-capped ZnS nanoparticles*, Journal of Luminescence, **102/103**: 768-773.
- [Wallraff, 1999] G. M. Wallraff und W. D. Hinsberg (1999): *Lithographic Imaging techniques for the formation of nanoscopic features*, Chemical Reviews, **99**: 1801-1821.
- [Watt, 2004] A. Watt, E. Thomsen, P. Meredith und H. Rubinsztein-Dunlop (2004): *A new approach to the synthesis of conjugated polymer-nanocrystal composites for heterojunction optoelectronics*, Chemical Communications, **20**: 2334-2335.
- [Weiss, 2000] S. Weiss (2000): *Measuring conformational dynamics of biomolecules by single molecule fluorescence spectroscopy*, Nature Structural Biology, **9**: 724-729.
- [Weller, 1985] H. Weller, A. Fojtik und A. Henglein (1985): *Photochemistry of semiconductor colloids: properties of extremely small particles of Cd_3P_2 and Zn_3P_5* , Chemical Physics Letters, **117**(5): 485-488.
- [Wright, 1993] W. H. Wright, G. J. Sonek und M. W. Berns (1993): *Radiation trapping forces on microspheres with optical tweezers*, Applied Physics Letters, **63**(6): 715-717.
- [Wuister, 2003] S. F. Wuister und A. Meijerink (2003): *Synthesis and luminescence of (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane capped CdS quantum dots*, Journal of Luminescence, **102/103**: 338-343.
- [Xu, 1999] H. Xu, M. und L. Börjesson (1999): *Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced raman scattering*, Physical Review Letters, **83**: 4357-4360.
- [Xu, 2000] H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll und P. Apell (2000): *Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering*, Physical Review Letters, **83**: 4357-4360.
- [Xu, 2002] H. Xu und M. Käll (2002): *Surface-plasmon-enhanced optical forces in silver nanoaggregates*, Physical Review Letters, **89**(24): 246802.
- [Xu, 2004] H. Xu, X.-H. Wang, M. P. Persson und H. Q. Xu (2004): *Unified treatment of fluorescence and Raman scattering processes near metal surfaces*, Physical Review Letters, **93**: 243002.

- [Yamamoto, 2001] N. Yamamoto, K. Araya und F.J.G. de Abajo (2001): *Photon emission from silver particles induced by a high-energy electron beam*, Physical Review B, **64**: 205419.
- [Yang, 1993] J. Yang, L. K. Tramm, A. P. Somolyo und Z. Zhao (1993): *Promises and problems of biological atomic force microscopy*, Journal of Microscopy, **171**(3): 183-198.
- [Yang, 1995] Wen-Hui Yang, G. C. Schatz, R. P. van Duyne (1995): *Discrete dipole approximation for calculating extinction and Raman intensities for small particles with arbitrary shapes*, Journal of Chemical Physics, **103**(3): 869-875.
- [Yeh, 1988] P. Yeh (1988): *Optical waves in layered media*, 1. Aufl., Wiley & Sons, New York.
- [Yu, 2004] F. Yu und W. Knoll (2004): *Attomolar Sensitivity in bio-assays based on surface plasmon fluorescence spectroscopy*, Journal of American Chemical Society, **126**(29): 8902-8903.
- [Zheludev, 2005] N. Zheludev, V. Shalaev (2005): *Nanostructures + Light = 'New Optics'*, Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, **7**: S1.
- [Zhou, 2002] Y. Zhou, H. Itoh, T. Uemura, K. Naka und Y. Chujo (2002): *Preparation, optical spectroscopy, and electrochemical studies of novel π -conjugated polymer-protected stable PbS colloidal nanoparticles in a nonaqueous solution*, Langmuir, **18**: 5287-5292.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Zeitschriften, Vorträgen und Postern veröffentlicht.

- H. Rochholz, J. S. Shumaker-Parry, W. Knoll und M. Kreiter (Juni 2004) *Asymmetric metal nanoparticles: Fabrication and optical characterization*, Vortrag, Nano 2004 - 7th International Conference on Nanostructured Materials, Wiesbaden
- J. S. Shumaker-Parry, H. Rochholz und M. Kreiter (2005): *Fabrication of crecent-shaped optical antenna*, *Advanced Materials*, *in Druck*.
- M. Cinchetti, A. Gloskovskii, S. A. Nepjiko und G. Schönhense, H. Rochholz und M. Kreiter (2005): *Photoemission electron microscopy as a tool for the investigation of optical near field*, *Physical Review Letters*, **95**(4): 047601-4.
- H. Rochholz, F. Stefani, J. S. Shumaker-Parry, W. Knoll und M. Kreiter (April 2004) *Colloidal lithography: Fabrication of asymmetric metal nanoparticles and optical characterization by single particle measurements*, Poster, Zsigmundy Colloquium of the German Colloid Society, Mainz.
- F. Gaul, F. Stefani, H. Rochholz, M. Stemmler, R. E. Bauer, K. Müllen und M. Kreiter (Mai 2005) *Spectroscopy of individual optical antenna supporting gap modes*, Poster, *Surface Plasmon Photonics 2*, Graz.
- R. Branscheid, H. Rochholz, V. Jacobsen, M. Scherff, W. Fahrner und M. Kreiter (Mai 2005) *STM-Induced electroluminescence measured by a transparent ITO tip*, Poster, *Surface Plasmon Photonics 2*, Graz.