

PLASMONISCHE EIGENSCHAFTEN VON METALLHALTIGEN NANOSTRUKTUREN

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
(Chemie und Physik)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

eingereicht von

Katja Höflich
geboren am 17.07.1981 in Nordhausen

- 1. Gutachter:** Prof. Dr. Gerd Leuchs
- 2. Gutachter:** Prof. Dr. Wolfram Hergert
- 3. Gutachter:** Prof. Dr. Lukas Eng

Halle (Saale), den 6. Oktober 2010

Tag der Verteidigung: 21. März 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Überblick	1
2	Elektrodynamik im Nanometermaßstab	5
2.1	Vorbetrachtung	5
2.2	Grundlagen	6
2.3	Die Eigenschaften der Permittivität	7
2.3.1	Das Oszillatormodell der dielektrischen Funktion	8
2.3.2	Der Fall Edelmetall	10
2.3.3	Permittivität nach Maß – Metamaterialien	13
2.4	Mie-Streuung kurz gefasst	14
2.4.1	Extinktion = Absorption + Streuung	14
2.4.2	Das allgemeine Streuproblem	16
2.4.3	Der sphärische Streuer	17
2.5	Die verschiedenen Arten von Plasmonen	18
2.5.1	Lokalisierte Oberflächenplasmonen	19
2.5.2	Propagierende Oberflächenplasmonen	21
2.5.3	Volumenplasmonen	22
2.6	Fazit von Kapitel 2	24
3	Das Modellsystem Nanoshell	25
3.1	Vorbetrachtung und Motivation	25
3.2	Analytische Untersuchungen von Nanoshells	26
3.2.1	Dielektrische Kerne und das Modell der Plasmonhybridisierung	26
3.2.2	Mierechnungen an Nanoshells	28
3.2.3	Interpretation der Ergebnisse	30
3.2.4	Volumenmoden im Gold – eine Gegenprobe	34
3.2.5	Der Übergang vom metallischen zum dielektrischen Verhalten	35
3.3	Numerische Untersuchungen zu Nanoshells	37
3.3.1	Die zweidimensionale Dimer-Geometrie	37
3.3.2	Modellierung mit Hilfe der Methode der finiten Elemente	37

3.3.3	Silber-Dimere mit einem dielektrischen Kern	40
3.3.4	Dimere mit einem metallischen Kern	45
3.4	Fazit von Kapitel 3	48
4	Die Herstellung plasmonischer Nanostrukturen	49
4.1	Vorbetrachtung und Motivation	49
4.2	Die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung	50
4.2.1	Verständnis der Wirkungsweise durch Monte-Carlo Simulationen	51
4.2.2	Experimentelle Realisierung	53
4.2.3	Vorteile und Grenzen der Methode	55
4.3	Ozoninduzierte Materialmodifikation	57
4.3.1	Deposition und Charakterisierung	57
4.3.2	Die Mobilität von Goldatomen	60
4.3.3	Kohlenstoffoxidation und Modifikation	61
4.4	Fazit von Kapitel 4	64
5	Die optischen Eigenschaften von EBID-Strukturen	65
5.1	Vorbetrachtung und Motivation	65
5.2	Herstellung von EBID-Nadelanordnungen	66
5.3	Vorüberlegungen zu den optischen Eigenschaften	68
5.3.1	Mie-Partikel in der EBID-Matrix	68
5.3.2	Das EBID-Komposit als effektives Medium	69
5.3.3	Abstrahlcharakteristik von Einzelstrukturen	75
5.4	Die optische Vermessung von EBID-Strukturen	76
5.4.1	Aufbau zur optischen Vermessung	76
5.4.2	Die optischen Standardspektren und ihre Interpretation	79
5.4.3	Helizes – ein Meta-Metamaterial	84
5.5	Fazit von Kapitel 5	86
6	Ein Substrat für oberflächenverstärkte Raman Messungen	87
6.1	Vorbetrachtung und Motivation	87
6.2	Der Raman-Effekt und seine Verstärkung	88
6.3	Experimentelle Grundlagen zur Ramanspektroskopie	90
6.3.1	Vorstrukturierung und Silber-Beschichtung	90
6.3.2	Verwendeter Messaufbau	93
6.3.3	Testmolekül und Referenzmessung	95
6.4	Polarisationsabhängige Raman-Messungen	96
6.4.1	Substrat ohne geschlossene Silberbeschichtung	97
6.4.2	Substrate mit plasmonischen Antennen	98

6.4.3	Abschätzung der experimentellen Verstärkungsfaktoren	100
6.5	Fazit von Kapitel 6	102
7	Zusammenfassung und Ausblick	103
	Literaturverzeichnis	124
	Abbildungsverzeichnis	126
	Danksagung	127
	Eidesstattliche Erklärung	129
	Lebenslauf	131
	Publikationen	133

1 Einleitung und Überblick

Das Jahrhundert des Lichts hat gerade begonnen. Immer größere Datenmengen müssen in immer kürzerer Zeit transportiert und verarbeitet werden. Dafür ist Licht ideal: Durch die verlustarme Überlagerung von elektromagnetischen Wellen können ungeheure Informationsmengen transportiert werden. Ein einzelnes Glasfaserkabel überträgt pro Sekunde eine Datenmenge von durchschnittlich 10 Gigabit, die beispielsweise rund 250 ASCII-codierten Bibeln pro Sekunde entspricht.

Was sich für große Distanzen bereits etabliert hat, scheitert bisher im Kleinen. Elektronische Bauteile haben die 10-nm-Grenze längst unterschritten, die Größenordnung lichtverarbeitender Bauteile hingegen liegt im Bereich der verwendeten Lichtwellenlänge, also nur knapp unterhalb der Mikroskala. Dieses offensichtliche Missverhältnis erschwert die Kombination beider Technologien erheblich. Verdeutlicht wird dies in der Abbildung 1.1, welche einen Überblick über die erreichbaren Größenordnungen und Betriebsgeschwindigkeiten verschiedener Technologien gibt [1]. Während die Elektronik basierend auf Metallen und Halbleitern auf kleinen Skalen, aber mit begrenzten Schaltgeschwindigkeiten von etwa 100 MHz arbeitet, können photonische Bauteile basierend auf Dielektrika Geschwindigkeiten bis in den Terahertz-Bereich realisieren. Jedoch bleibt den herkömmlichen dielektrischen Komponenten die Nanoskala verwehrt; an dieser Stelle kommen metallische Nanostrukturen und mithin die Plasmonik¹ ins Spiel.

Das Forschungsgebiet der Plasmonik beschäftigt sich mit den Eigenschaften von elektromagnetischen (vorzugsweise optischen) Nahfeldern an metallischen Nanostrukturen. Ziel ist das Design und die Herstellung von passiven und aktiven plasmonischen Komponenten, welche in der Lage sind Licht zu erzeugen, zu führen, zu modulieren und nachzuweisen. Vor allem können solche plasmonischen Komponenten in der Größenordnung mit der modernen Elektronik konkurrieren [3]. Aufgrund der freien Verschiebbarkeit des Elektronengases in Metallen sind plasmonische Strukturen in der Lage, Licht bis in den Nanobereich hinein zu konzentrieren [1, 3–5]. Durch die transversalen Schwingungen des Lichts wird das Elektronengas

¹Erstmalig erwähnt wurde der Begriff Plasmonik 1972, allerdings bei der Kommunikation von Fischen [2].

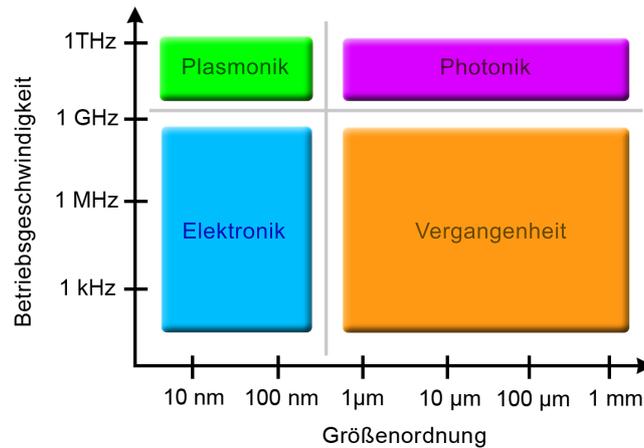


Abbildung 1.1: Betriebsgeschwindigkeiten und Größenordnungen verschiedener Technologien zur Herstellung von Bauteilen in Chipgröße, nach [1].

an den Oberflächen nanostrukturierter Metalle zu kollektiven Schwingungen angeregt, den Oberflächenplasmonen. Diese Anregungen sind Eigenzustände des schwingenden Elektronengases mit diskreten, von der Geometrie abhängigen, Energien und können dementsprechend als Quasiteilchen aufgefasst werden. Begleitet werden plasmonische Oberflächen-Anregungen von einer enormen Verstärkung des elektromagnetischen Feldes in Oberflächennähe, welche in den Anwendungen der Plasmonik genutzt werden kann [3].

Die wichtigste dieser Anwendungen ist die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie, eine direkte Nachweismethode, welche ein Abbild der Bindungszustände der nachzuweisenden Moleküle liefert [6]. Der Wechselwirkungsquerschnitt der Ramanstreuung ist extrem gering; durch die plasmonisch verstärkten Nahfelder an einer nanoskopisch rauen Metalloberfläche kann die Sensitivität dieser spektroskopischen Methode jedoch bis hin zum Einzelmolekülnachweis gesteigert werden [7]. Eine andere etablierte Anwendung ist die optische Nahfeldmikroskopie [8], in der die Nahfeldinformation durch eine Sonde direkt über der Probenoberfläche abgegriffen wird und damit der Informationsverlust beim Übergang zum Fernfeld minimiert wird. Somit können optische Informationen auf der Nanoskala deutlich unterhalb der Lichtwellenlänge aufgelöst werden, was beispielsweise die Abbildung von Kohlenstoff-Nanoröhren ermöglicht [9]. Weitere Anwendungen liegen im Bereich der Photovoltaik [10], der Katalytik [11] und der nichtlinearen Optik [12]. Außerdem denkbar sind plasmon-verstärkte Photodetektoren, plasmonische Modulatoren sowie auch plasmonisch-aktivierte thermische Emittoren [3].

Zum Verständnis plasmonischer Effekte und der sich daraus ergebenden Anwendungen spielen Modellsysteme eine wichtige Rolle. So ist beispielsweise die enorme Verstärkung der Ramanintensität über die Kopplung der Oberflächenmoden zwei eng benachbarter Nanopartikel in einem sogenannten Dimer erklärbar. Schon einfache Dimere aus Kugeln reichen aus, um Verstärkungen ausreichend für den Einzelmolekülnachweis zu erklären [13]. Ein weiteres bekanntes Modellsystem ist die Nanoshell, die im Allgemeinen aus einem kugelförmigen

dielektrischen Kern umgeben von einer metallischen Hülle besteht. Diese besondere Geometrie ermöglicht eine Anpassung der plasmonisch resonanten Energien der Nanoshell an die resonanten Energien spektroskopisch nachzuweisender Analyten. Neben diesen praktisch relevanten Eigenschaften stellen solche Modellsysteme an sich eine interessante Plattform für das tiefere Verständnis plasmonischer Effekte dar, weshalb Modellstrukturen wie Nanoshells und Dimere (aus Nanoshells) einen Themenbereich der vorliegenden Arbeit bilden.

Neben dem theoretischen Verständnis plasmonischer Effekte ist vor allem die praktische Realisierung plasmonischer Nanostrukturen von großer Bedeutung. In den letzten Jahrzehnten wurden eine Vielzahl von Nanostrukturierungsmethoden entwickelt, die eine gezielte Nanostrukturierung bis in den sub-50-nm-Bereich erlauben [14]. Metallische Nanostrukturen von dieser Größenordnung können von sichtbarem Licht nicht mehr in ihren strukturellen Details aufgelöst werden, beeinflussen jedoch die Propagation von Licht durch die Anregung von Oberflächenplasmonen. Die metallischen Nanostrukturen fungieren dabei sogenannte als Meta-Atome, deren resonantes Verhalten über ihre Geometrie und das Einbettungsmedium gesteuert werden kann. Materialien, die aus solchen nanometallischen Meta-Atomen bestehen, werden Metamaterialien genannt. Metamaterialien können eine Vielzahl optischer Eigenschaften besitzen, welche in der Natur nicht auftreten. So wurden mithilfe von Metamaterialien bereits ein negativer Brechungsindex im sichtbaren Bereich [15], optisch-magnetische Materialien [16] sowie Materialien mit einer künstlichen Chiralität [17] realisiert. Entscheidend für das Verständnis dieser „unnormalen“ optischen Eigenschaften, sind die Eigenschaften der zugrundeliegenden metallischen Nanostrukturen. Das aufstrebende Forschungsgebiet der Metamaterialien ist mithin ein Zweig der Plasmonik.

Metamaterialien werden ebenfalls über die oben genannten Nanostrukturierungsmethoden hergestellt. Als eine dieser Methoden wird in dieser Arbeit die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung (electron beam induced deposition – EBID), die eine direkte Herstellung von plasmonischen und metamaterialbasierten Nanostrukturen erlaubt, ausführlich behandelt. Der EBID-Prozess ermöglicht unter Benutzung metallorganischer Vorläufermedien die hochpräzise Herstellung dreidimensionaler sub-50-nm-Strukturen bestehend aus einem Metall-Kohlenstoff-Komposit. Metallische Nanopartikel sind darin als Meta-Atome in eine Kohlenstoffmatrix eingebettet. Diese besondere Kompositstruktur macht aus dem EBID-Material ein Metamaterial und aus Ansammlungen von EBID-Nanostrukturen Meta-Metamaterialien. Ausgehend davon ist eine intensive Untersuchung der Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von EBID-Strukturen von größtem wissenschaftlichen Interesse.

Kapitelübersicht Die in den einzelnen Kapiteln dargestellten Aspekte sind im Wesentlichen voneinander unabhängig, wurden jedoch in einen logischen Zusammenhang gestellt. Aufbauend auf den Grundlagen der Elektrodynamik in Kapitel 2 wird in Kapitel 3 die Nanoshell als ein typisches plasmonisches Modellsystem sowohl analytisch als auch numerisch untersucht. Mit Kapitel 4 beginnt der experimentelle Teil der Arbeit. Es wird darin die elek-

tronenstrahlinduzierte Abscheidung (EBID) als ein Verfahren zur Nanostruktur-Herstellung eingeführt sowie im zweiten Abschnitt eine Methode zur Entfernung des herstellungsbedingt eingelagerten Kohlenstoff aus diesen Nanostrukturen vorgestellt. Im Kapitel 5 werden die optischen Eigenschaften der aus dem EBID-Metamaterial bestehenden Nanostrukturen untersucht und deren Potential für nano-optische Anwendungen im sichtbaren Bereich dargestellt. Abschließend wird in Kapitel 6 basierend auf den Erkenntnissen der vorherigen Kapitel ein Substrat für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS) hergestellt und vermessen.

2 Elektrodynamik im Nanometermaßstab

Im vorliegenden Kapitel sollen die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen der Elektrodynamik vorgestellt werden. Ausgehend von den Maxwell'schen Gleichungen werden die Eigenheiten verschiedener Materialantworten, das Streuproblem für sphärische Streuer sowie die verschiedenen Arten von Plasmonen dargestellt. Die Ausführungen dieses Kapitels beruhen auf den Standardwerken der Elektrodynamik [18–20], der Streutheorie [21, 22] und dem noch jungen Gebiet der Plasmonik [23].

2.1 Vorbetrachtung

Im Gebäude der klassischen Elektrodynamik sind elektrische und magnetische Erscheinungen konsistent vereinigt. Es zeigt sich, dass die klassische Elektrodynamik bis hinunter zu Strukturgrößen von wenigen Nanometern und Abständen von etwa einem Nanometer zur vollständigen Beschreibung plasmonischer Effekte ausreicht [23]. Das fundamentale Gleichungssystem der Elektrodynamik sind die Maxwell'schen Gleichungen. Diese stellen einerseits einen Zusammenhang zwischen Feldern und Ladungen sowie zwischen Feldern und Strömen her und verkoppeln andererseits auch elektrische und magnetische Felder untereinander. Ein interessanter Aspekt in diesem Zusammenhang ist, dass die abgeleiteten Bewegungsgleichungen nach Quantisierung der elektromagnetischen Felder genau die Maxwell-Gleichungen ergeben [24].¹ Die klassische Theorie umfasst somit alle für die Plasmonik relevanten, physikalischen Effekte im Nanometerbereich, mit Ausnahme von Nichtlinearitäten oder Einzelphoton-Effekten. Wie eng die klassische Elektrodynamik tatsächlich mit der Quantentheorie verwoben ist, zeigt sich an den Zahlenwerten von Vakuum-Permittivität und -Permeabilität, welche sich möglicherweise von fundamentalen quantentheoretischen Überlegungen ableiten lassen [25].

¹Im betrachteten Größenbereich, mit Strukturen von wenigen bis einigen hundert Nanometern, können die Elektronen als kontinuierliches Elektronengas aufgefasst werden und müssen nicht als Fermionen in die Quantisierung einbezogen werden.

2.2 Grundlagen

Die Maxwellschen Gleichungen (MWG) nehmen in Materie [18] die folgende Form an:

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho_{ext}(\mathbf{r}, t), \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathbf{J}_{makr}(\mathbf{r}, t), \quad \nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.2)$$

In dieses System linearer Differentialgleichungen gehen die elektrischen und magnetischen Feldern \mathbf{E} und \mathbf{H} , die Felder der dielektrischen Verschiebung und der magnetischen Induktion \mathbf{D} und \mathbf{B} , sowie die Dichten der externen Ladungen und Ströme ρ und \mathbf{J} ein. Alle Felder sind im Sinne einer Mittelung über die fundamentalen mikroskopischen Felder zu verstehen. Die Divergenzgleichungen charakterisieren die elektrischen Ladungen als Quellen der dielektrischen Verschiebung und die Quellenfreiheit des Magnetfeldes. Die Rotationsgleichungen koppeln die vektoriellen Felder und Ströme untereinander. Genauso wie keine magnetischen Ladungen in diesen Gleichungen vorkommen, fehlen auch magnetische Ströme. Aufgrund der Linearität der MWG gilt das Superpositionsprinzip für alle Lösungen. Zusätzlich zu den MWG gelten die folgenden Materialgleichungen:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, t), \quad (2.3)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\mu_0} [\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)],$$

welche die Polarisation \mathbf{P} und die Magnetisierung \mathbf{M} als Ursache von dielektrischer Verschiebung und magnetischer Induktion einführen. ε_0 und μ_0 sind dabei die Vakuumwerte für Permittivität und Permeabilität. Wendet man den Rotationsoperator auf die Rotationsgleichung in 2.2 für $\mathbf{J}_{makr}(\mathbf{r}, t) = 0$ an, so erhält man mit der zweiten Rotationsgleichung die Helmholtz-Gleichung:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2}. \quad (2.4)$$

Die obige Gleichung beschreibt allgemein die Ausbreitung elektrischer Wellen, eine entsprechende Gleichung existiert für die magnetische Wellenausbreitung. Beim Übergang in den Frequenzraum nach der Zerlegung in zeitharmonische Fourierkomponenten² folgt die Gleichung, wie sie auch in der numerischen Modellierung verwendet wurde:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = k_0^2 \varepsilon \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.5)$$

²Die Zeitableitung geht dabei in eine Multiplikation mit $-\omega$ über.

mit der Wellenzahl $k_0 = \omega/c$ unter der vereinfachenden Annahme eines linearen, isotropen aber dispersiven Mediums:

$$\begin{aligned}\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) &= \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega), \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) &= \mu_0 \mu(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega).\end{aligned}\quad (2.6)$$

Die komplexe dielektrische Funktion oder Permittivität ε und die magnetische Leitfähigkeit oder Permeabilität μ beinhalten die mittlere Materialantwort des Mediums auf die einwirkenden Felder.

Auch bezüglich der Ortsanteile lassen sich die Felder in Fourierkomponenten zerlegen³, was eine Zerlegung in ebene Wellenzüge bedeutet. Die folgende Gleichung mit dem in Ausbreitungsrichtung zeigenden Wellenzahlvektor \mathbf{k} :

$$\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) - k^2 \mathbf{E} = -\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}, \quad (2.7)$$

erlaubt die Ableitung einer Dispersionsrelation für transversale Wellen ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$) mit Feldschwingungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung:

$$k^2 = \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (2.8)$$

Im Gegensatz dazu existieren longitudinale Wellen mit $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = 0$, deren Feld in Ausbreitungsrichtung schwingt, im Medium ausschließlich für:

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega_L) = 0 \quad (2.9)$$

bei der longitudinalen Frequenz ω_L .

Zur späteren Betrachtung von Streuprozessen wird an dieser Stelle der Poyntingvektor \mathbf{S} als Maß der elektromagnetischen Stromdichte eingeführt. \mathbf{S} beschreibt den Energiefluss durch:

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t). \quad (2.10)$$

2.3 Die Eigenschaften der Permittivität

Beim Durchgang durch verschiedene Medien erfahren die elektromagnetischen Felder Änderungen, bedingt durch die innerhalb jeder Substanz vorhandenen Ladungsträger und eventueller Elementarmagnete. Zur Beschreibung der Materialeigenschaften wurden im vorhergehenden

³Die Ortsableitungen gehen dabei in die Multiplikation mit der entsprechenden Vektorkomponente $ik_{x,y,z}$ über.

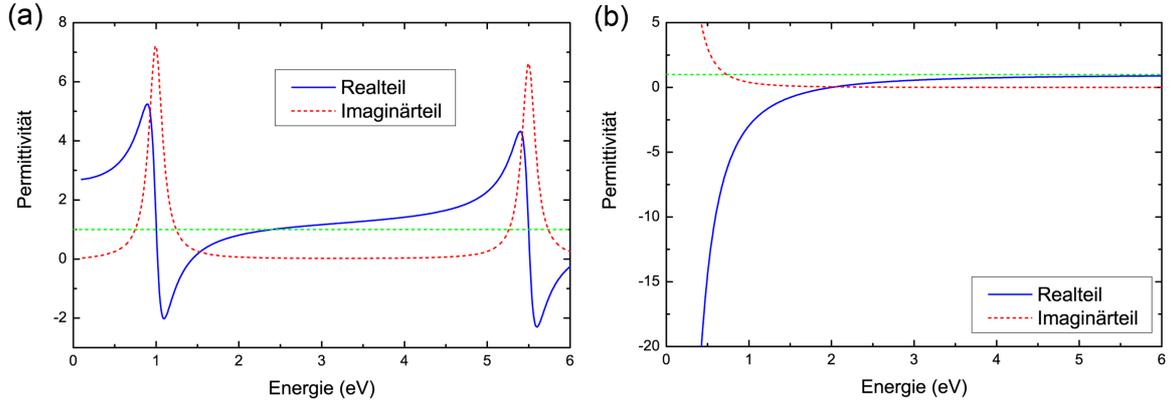


Abbildung 2.1: Permittivitäten eines Dielektrikums und eines Metalls nach dem Oszillatormodell, die Positionen und Dämpfungen, bzw. Resonanzfrequenz und Plasmafrequenz wurden beliebig festgelegt. Die grüne gestrichelte Linie $\varepsilon = 1$ (Vakuum) trennt optisch dielektrisches von metallischem Verhalten.

den Abschnitt die Permittivität ε und die Permeabilität μ eingeführt. Da in der vorliegenden Arbeit stets nichtmagnetische Materialien betrachtet werden, sei $\mu = 1$.

Die Permittivität ε ist im Sinne einer Mittelung über die Antwort einer großen Anzahl von orientierbaren oder freien Ladungen im Material zu verstehen und geht in die Materialgleichungen 2.7 der makroskopischen Maxwellgleichungen ein. Während der Realteil der Permittivität die Stärke der Polarisation \mathbf{P} bestimmt, gibt der Imaginärteil die relative Phase der Materialantwort an. Zusätzlich können im Sinne einer empirischen Funktion alle weiteren Verlustmechanismen, einschließlich derjenigen deren Ursprung außerhalb der klassischen Elektrodynamik liegt, im Imaginärteil zusammengefasst werden. Wichtig sind dabei insbesondere die bei Edelmetallen vorkommenden Interbandübergänge [22].

2.3.1 Das Oszillatormodell der dielektrischen Funktion

Eine vereinfachte Beschreibung der Permittivität beruht auf der Annahme, dass gebundene und freie Ladungsträger als harmonische, von einem externen Feld getriebene, Oszillatoren betrachtet werden können [18]. Aus einem Kraftansatz folgt für die Elektronen vor dem konstanten positiven Ionenhintergrund die Differentialgleichung:

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\gamma\dot{\mathbf{r}} + m\omega_0^2\mathbf{r} = e\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (2.11)$$

mit der Elektronenmasse m , der empirischen Dämpfungskonstante γ und der Resonanzfrequenz ω_0 .⁴ In der Ableitung für freie Ladungsträger fehlt der Term mit der Resonanzfrequenz ω_0 , da eine rücktreibende Kraft nur bei gebundenen Ladungsträgern auftritt. Der obige Ansatz

⁴Die Elektronenmasse m ist im Halbleiter durch die effektive Masse m_{eff} zu ersetzen.

liefert die folgende komplexe dielektrische Funktion, die auch unter dem Namen Drude-Formel bekannt ist [18]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (2.12)$$

$$= 1 + \sum_j \left[\frac{f_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega} \right] - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.13)$$

$$= \varepsilon_{\text{vac}} + \varepsilon_{\text{bound}} + \varepsilon_{\text{free}} \quad (2.14)$$

mit den Oszillatorstärken f und f_j im Falle mehrerer Resonanzen. Die Summanden stellen von links nach rechts die Beiträge des Vakuums (ε_{vac}), der gebundene ($\varepsilon_{\text{bound}}$) und der freien Ladungsträger ($\varepsilon_{\text{free}}$) dar.

Im Falle eines Dielektrikums mit $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{vac}} + \varepsilon_{\text{bound}}$ entsprechenden die Lorentzterme beispielsweise Gitteroszillationen (Phononen) im Niederenergiebereich oder elektronischen Übergängen im Hochenergiebereich. Wie in Abbildung 2.1 (a) dargestellt, besitzt ein solches Dielektrikum zwischen den Resonanzen einen positiven nahezu konstanten Realteil bei vernachlässigbar kleiner Dämpfung; in diesem Bereich ist das Dielektrikum transparent. Bei ausschließlich freien Ladungsträgern, wie beim idealen Metall angenommen wird, entfällt der zweite Term und die Permittivität berechnet sich zu $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{vac}} + \varepsilon_{\text{free}}$, dargestellt in Abbildung 2.1 (b). Die bei Metallen auftretende Plasmafrequenz ω_p hängt für die freien Ladungsträger der Anzahldichte N wie folgt mit der Oszillatorstärke f zusammen:

$$f = \omega_p^2 = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{e^2 N}{m} . \quad (2.15)$$

Bemerkung zur Plasmafrequenz Man betrachte eine Ladungsdichte $\rho_{\text{ext}} = Ne$ im eigenen Feld. Mit dem entsprechendem Strom $\mathbf{J} = \rho_{\text{ext}}\dot{\mathbf{r}} = Ne\dot{\mathbf{r}}$ folgt aus Formel (2.11):

$$\dot{\mathbf{J}}(\mathbf{r}, t) + \gamma\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0\omega_p^2\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) . \quad (2.16)$$

Die darin enthaltenen Ladungen sind die Quellen des eigenen elektrischen Feldes:

$$\varepsilon_0\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) . \quad (2.17)$$

Nach Divergenzbildung von Gleichung 2.16 und unter Nutzung der Kontinuitätsgleichung $\dot{\rho}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0$ erhält man die folgende Differentialgleichung:

$$\ddot{\rho}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \gamma\dot{\rho}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)m + \omega_p^2\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) . \quad (2.18)$$

Die Plasmafrequenz ist somit die Eigenfrequenz der im eigenen Feld schwingenden Ladungswolke.⁵

⁵Die Geschwindigkeit der Einzelelektronen wurde vereinfachend als Gesamtgeschwindigkeit betrachtet.

2.3.2 Der Fall Edelmetall

Grundvoraussetzung für plasmonische Effekte ist das freie Elektronengas in metallischen Materialien⁶. Ein freies Elektronengas kann durch seine Verschiebung ein externes Feld im Leiter kompensieren, was neben der Leitfähigkeit zu den für Metalle typischen Reflexionseigenschaften führt. Im Niedrigenergiebereich oder für Alkalimetalle liefert das vorgestellte Oszillatormodell und mithin die Drude-Formel eine gute Näherung für die Antwort des Elektronengases. Für den Fall hoher Energien jedoch verursachen Interbandübergänge in Edelmetallen ein verändertes Verhalten⁷ [26]. In einem solchen Falle können ellipsometrische Messungen an dünnen Schichten [27] durchgeführt werden, durch welche die komplexe Permittivität des Metalls einschließlich aller nicht-klassischen, meist dämpfend wirkenden Einflüsse experimentell bestimmt wird. Die für die Edelmetalle am häufigsten genutzte Materialantwort stammt von Johnson und Christy [28] und ist im Rahmen der klassischen Elektrodynamik verwendbar für Strukturen bis hinunter zu Durchmessern von wenigen Nanometern. Bei noch geringeren Strukturgrößen wird die Permittivität nichtlokal und ist von der Teilchengröße abhängig. Dieser für sehr kleine Teilchen zusätzliche quantenmechanische Dämpfungsmechanismus verursacht neben der Dämpfung eine Blauverschiebung der Resonanzen [21, 22, 29]. Im Folgenden werden zur Berechnung sowohl die experimentell bestimmten Permittivitäten [28] als auch entsprechende Drude-Anpassungen genutzt. Vorgestellt werden die beiden wichtigsten Materialantworten der Plasmonik, nämlich die von Gold und Silber.

Die Permittivität von Gold ist den Abbildungen 2.2 (a) und (b) dargestellt. Die experimentell bestimmten Werte nach [28] sind durch rote Punkte gekennzeichnet und wurde mit folgender Drude-Anpassung verglichen:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (2.19)$$

mit der Plasmafrequenz $\omega_p = 9.03$ eV und der Dämpfungskonstante $\gamma = 0.075$ eV. Der Parameter ε_∞ trägt der residualen Polarisierbarkeit der Ionenkerne im Metall Rechnung und wurde mit $\varepsilon_\infty = 9.23$ eV angepasst. Man erkennt in Figur 2.2 (b) den stark dämpfenden Einfluss der Interbandübergänge, der zu einer erhöhten Absorption im sichtbaren (insbesondere im grünen und blauen) Bereich oberhalb von 2 eV führt, was die goldene Farbe verursacht. Ein weiterer interessanter Unterschied zwischen Dünnschichtdaten und Drude-Anpassung ist der im Sichtbaren fehlende Nulldurchgang des Realteils der Permittivität für das „reale“ Gold.

⁶Diese Beschreibung schließt elektronische Halbleiter ein, deren Ladungsträger bei ausreichender Energiezufuhr die Bandlücke überwinden können, so ist z. B. Silizium als „optisches Metall“ für sichtbare Wellenlängen, während es sich bei größeren Wellenlängen dielektrisch verhält.

⁷Im Falle der Edelmetalle existieren gefüllte d-Bänder nahe dem s-p Leitungsband, welches die freien Elektronen enthält. Durch Energiezufuhr können Elektronen aus diesen Bändern ins Leitungsband wechseln, was in einer erhöhten Absorptivität in den entsprechenden Energiebereichen sichtbar wird. Außerdem sind Ionenrümpfe aufgrund der „locker sitzenden“ Elektronen polarisierbar, was den Realteil der Permittivität ins Positive verschiebt.

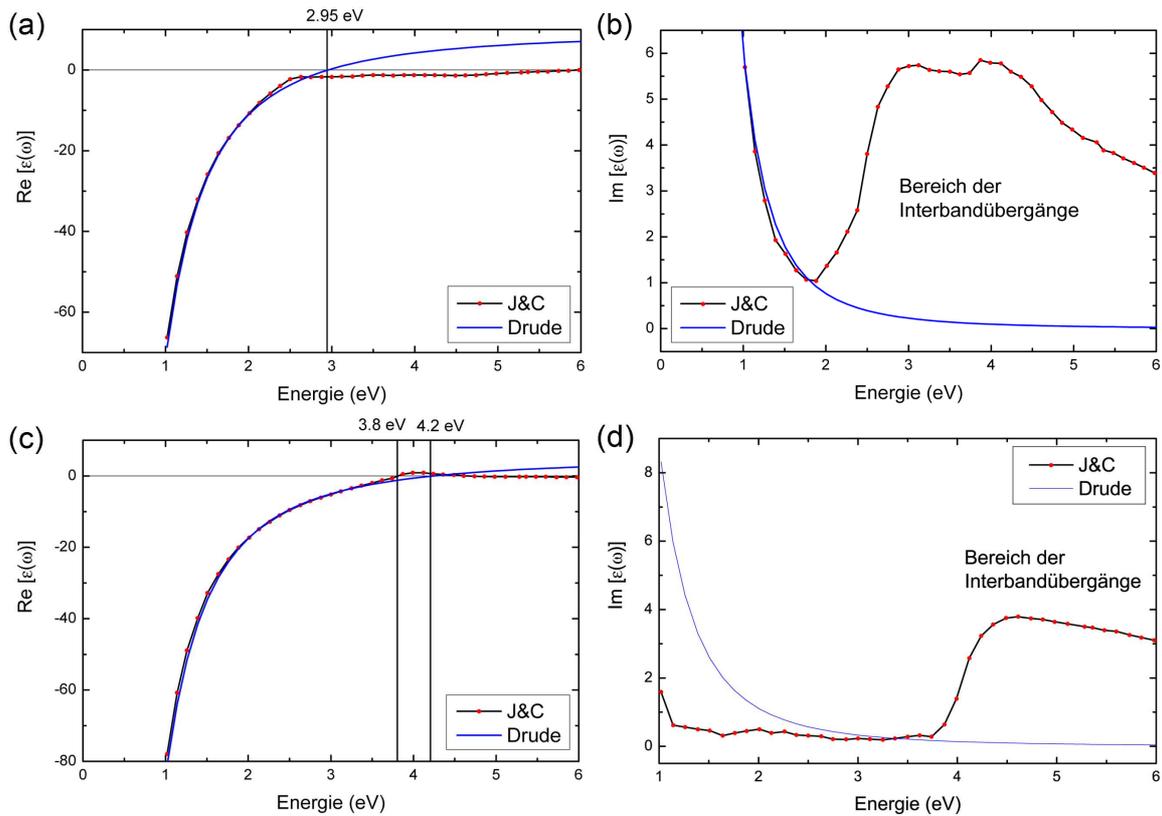


Abbildung 2.2: Darstellung der Permittivitäten von Gold und Silber. In 2.2 (a) und (b) finden sich Real- und Imaginärteil von Gold nach Johnson und Christy (J&C) [28] und deren Drude Approximation (Drude), in 2.2 (c) und (d) entsprechend Real- und Imaginärteil für Silber.

Hinsichtlich der Interbandverluste ist Silber, wie in Abbildung 2.2 (a) und (b) gezeigt, als plasmonisches Material von Vorteil. Die Interbandübergänge beginnen erst oberhalb einer Energie von 4 eV, was außerhalb des Sichtbaren im ultravioletten Bereich liegt. Dies erklärt auch die guten Reflexionseigenschaften im Sichtbaren und die hervorragende Leitfähigkeit von Silber. Allerdings hat Silber im Gegensatz zu dem chemisch äußerst stabilen Gold den Nachteil an Luft nichtlimitierend zu Silbersulfid zu reagieren (Schwärzung), was eine Verwendung im Nanobereich erschwert. Die Drude-Anpassung laut Formel (2.19) erfolgte nach [30] mit $\omega_p = 9.03$ eV, $\gamma = 0.075$ eV und $\varepsilon_\infty = 5$ eV. Sowohl für Gold als auch für Silber wurden jeweils die Stellen des verschwindenden Realteils der Permittivität gekennzeichnet.⁸

Bemerkung zur Skintiefe Ein perfekter Leiter wäre zu einer instantanen Kompensation jedes äußeren Feldes in der Lage, was ein Eindringen elektromagnetischer Felder unmöglich machte [18]. Allerdings weist schon ein Drude-Metall in Abhängigkeit der Energie eine phasenverschobene, also verzögerte Antwort auf, wodurch ein begrenztes Eindringen äußerer Felder

⁸Die Bedeutung einer verschwindenden Permittivität erschließt sich im Abschnitt 2.5.3 zu Volumenplasmonen.

ermöglicht wird. Ein Maß für die Eindringtiefe elektromagnetischer Felder ist die Skintiefe, nach welcher das im Medium exponentiell abfallende Feld noch $1/e$ des Ursprungswertes beträgt. Die Skintiefe ist gegeben durch [18]:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_{\text{Leiter}}\omega\sigma(\omega)}} \quad (2.20)$$

wobei für die hier betrachteten nichtmagnetischen Materialien die Permeabilität $\mu_{\text{Leiter}} = 1$ gesetzt wird. Die elektrische Leitfähigkeit steht mit der Dämpfung der frei beweglichen Ladungsträger in Zusammenhang und wird üblicherweise für das Drudegas definiert als [18]:

$$\sigma = -i\varepsilon_0(\varepsilon_{\text{free}}(\omega))\omega = -i\varepsilon_0(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\text{bound}}(\omega) - \varepsilon_{\text{vac}})\omega. \quad (2.21)$$

Verallgemeinert man diese Definition auf Edelmetalle, so bewirken die Interbandübergänge eine weitere Dämpfung der eindringenden Lichts. Obwohl Interbandübergänge im Sinne gebundener Ladungen in Form eines zusätzlichen Lorentzterms in die Permittivität eingebracht werden können, wurde an dieser Stelle der vollständige Imaginärteil zur Berechnung der frequenzabhängigen Skintiefen für Gold und Silber in den Graphen 2.3 (a) und (b) genutzt. Während in der Drude-Modellierung die Skintiefe mit wachsender Energie zunimmt, fällt sie durch die dämpfenden Interbandübergänge für die realen Metalle hin zu höheren Energien wieder ab. In den Graphen in Abbildung 2.3 (a) ist erkennbar, dass für Gold ein äußeres Feld im sichtbaren Frequenzbereich schon nach maximal einem Nanometer kompensiert ist. Für Silber, Abbildung 2.3 (b), ist das Feld im gesamten Energiebereich nach maximal zwei Nanometern im Material praktisch verschwunden, insbesondere im später interessierenden Hochenergiebereich ab etwa 3.5 eV.

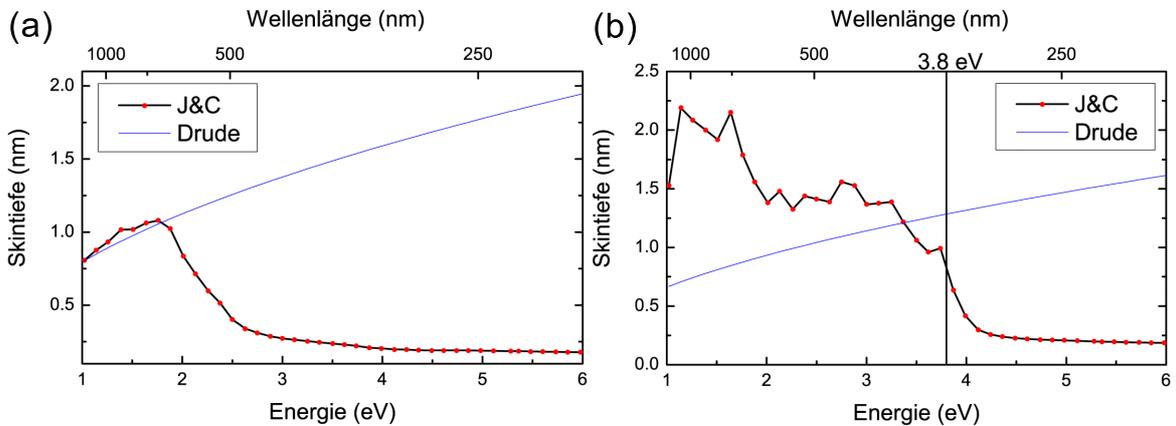


Abbildung 2.3: Skintiefen von (a) Gold und (b) Silber für die realen Metalle nach Johnson und Christy (J&C) und deren Drude-Anpassungen (Drude).

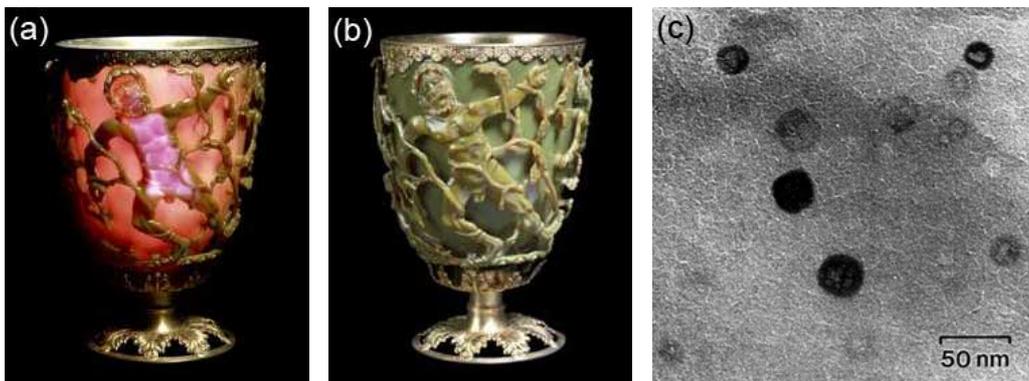


Abbildung 2.4: Beispiel eines Metamaterials aus alter Zeit. Der Lykurgos-Becher erscheint a) rot in Transmission und (b) grün in Reflexion. (c) Dieses optische Verhalten ist Folge von in die Glasmatrix eingelagerten Gold-Nanopartikeln, welche in transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (aus [31]) erkennbar sind.

2.3.3 Permittivität nach Maß – Metamaterialien

Aufgrund großer Fortschritte in den Strukturierungstechniken sind mittlerweile Strukturen mit Strukturdetails im sub-100-nm-Bereich herstellbar. Solche Strukturen ermöglichen über das gezielte Design ihrer meist metallischen Untereinheiten die Gestaltung einer künstlichen Materialantwort. Die Entwicklung begann 1968 mit theoretischen Überlegungen zu Materialien mit einem negativen Brechungsindex [32]; diese wurden Ende des letzten Jahrhunderts wieder aufgegriffen und unter der Bezeichnung „Metamaterialien“ etabliert [33, 34]. Eine mögliche Definition von Metamaterialien wurde von Cai [35] vorgeschlagen⁹:

„Ein Metamaterial ist ein künstlich strukturiertes Material, dessen Eigenschaften eher aus seiner Unterstruktur als den einzelnen Materialien resultieren. Die Inhomogenitäten eines Metamaterials befinden sich auf einer Skala weit unterhalb der interessierenden Wellenlänge und seine elektromagnetische Antwort wird durch homogenisierte Materialparameter ausgedrückt.“

Durch die geringen Größen der Untereinheiten „erkennt“ das einstrahlende Licht zwar keine strukturellen Details, wird jedoch durch ebenjene „künstliche Atome“ in seiner Propagation beeinflusst. Dadurch können „unnatürlichen“ Materialantworten geschaffen werden [35]. Vorgestellt und realisiert wurden bisher beispielsweise linkshändige Materialien, deren Feldvektoren \mathbf{E} und \mathbf{H} zusammen mit dem Wellenzahlvektor ein linkshändiges System bilden [32]. Die anomale Brechungseigenschaften linkshändiger Materialien beruhen auf einer gleichzeitig negativen Permeabilität und Permittivität. Linkshändige Materialien wurden erstmals für den Mikrowellenbereich demonstriert [33] und sind mittlerweile auch für den optischen Bereich realisiert worden [15]. Von besonderem Interesse sind außerdem Materialien mit einer künstlichen Chiralität [17, 36], optisch-magnetische Materialien [16] sowie die nahezu unbegrenzte

⁹Übersetzung aus dem Englischen

Verbesserung der optischen Auflösung [34, 37, 38] und die Entwicklung elektromagnetischer Tarnkappen mithilfe von Metamaterialien [39, 40].

Auch Materialien mit nicht periodisch angeordneten Unterstrukturen können als Metamaterialien aufgefasst werden [35]. Das älteste wohl bekannte Beispiel hierfür ist der in Abbildung 2.4 dargestellte Lykurgos Becher. Durch in das Rubinglas eingelagerte Goldpartikel, dargestellt in der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 2.4 (c) [31], erscheint dieser Becher rot in Transmission 2.4 (a), aber grün in Reflexion 2.4 (b). Ein modernes Analogon im Nanomaßstab, basierend auf elektronenstrahlinduzierter Abscheidung, wird ab Kapitel 4 vorgestellt.

2.4 Mie-Streuung kurz gefasst

Im Jahre 1908 stellte Gustav Mie [41] die exakte Lösung des Streuproblems für einen sphärischen Streuer unter Beleuchtung von ebenen Wellen im nicht-absorbierenden Medium vor. Dessen Lösung besteht aus konvergenten unendlichen Reihen und wurde erst in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts mit Entwicklung der modernen Rechentechnik relevant. Heute jedoch findet sich ihre Anwendung in vielfältigen Bereichen [42], und sei es zum Rendern von „authentisch aussehender“ Milch¹⁰ in computergrafischen Darstellungen. Die Mie-Streuung liefert außerdem eine Näherung erster Ordnung für die Streuung an nichtsphärischen kleinen Teilchen [21] und somit z. B. für die Farben der Lösungen von kolloidalem Gold, dem Anstoß für Mies Veröffentlichung [41]. Später wurden Verallgemeinerungen der analytischen Lösung für Zylinder [21], Ansammlungen von Kugeln [43], beschichtete Kugeln [44] sowie für Rotationsellipsoide [45, 46] berechnet (siehe auch den Übersichtsartikel von Wriedt [47]).

In diesem Abschnitt wird die Lösung des Streuproblems für den einfachsten Fall des sphärischen Streuers skizziert. Die Ableitung der Streukoeffizienzen, welche in die Wechselwirkungsquerschnitte und Streueffizienzen eingehen, ist aufgrund ihrer Bedeutung für die darauffolgenden Kapitel als kurzer Abriss wiedergegeben. Eine ausführliche Besprechung, insbesondere auch der Streukoeffizienzen für Zylinder und beschichtete Kugeln, findet der Leser in dem Buch von Bohren und Huffman [21].

2.4.1 Extinktion = Absorption + Streuung

Das erste Zwischenziel ist das Verständnis der Extinktion als Messgröße für die gesamte Abschwächung der einfallenden Felder. In den folgenden Betrachtungen seien $\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1$ die elek-

¹⁰Die weiße Farbe der Milch entsteht durch die im sichtbaren Bereich gleichmäßige Streuung von Licht an den eigentlich farblosen Fetttropfchen.

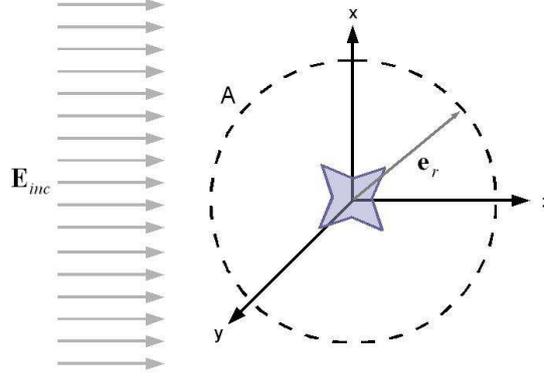


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Streuung an einem beliebigen Teilchen.

tromagnetischen Felder im Teilchen und $\mathbf{E}_2, \mathbf{H}_2$ die Felder im Außenraum. Bei Beleuchtung mit einfallenden ebenen Wellen

$$\mathbf{E}_{\text{inc}} = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t) , \quad (2.22)$$

$$\mathbf{H}_{\text{inc}} = \mathbf{H}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t) , \quad (2.23)$$

ergibt sich im Außenraum durch die Streuung die folgende Energief Flussdichte:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \mathbf{E}_2 \times \mathbf{H}_2^* \} = \mathbf{S}_{\text{inc}} + \mathbf{S}_{\text{sca}} + \mathbf{S}_{\text{ext}} , \quad (2.24)$$

die sich zusammensetzt aus den Anteilen der einfallenden und gestreuten Felder (\mathbf{S}_{inc} und \mathbf{S}_{sca}) sowie einem Mischterm \mathbf{S}_{ext} :

$$\mathbf{S}_{\text{inc}} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \mathbf{E}_{\text{inc}} \times \mathbf{H}_{\text{inc}}^* \} , \quad (2.25)$$

$$\mathbf{S}_{\text{sca}} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \mathbf{E}_{\text{sca}} \times \mathbf{H}_{\text{sca}}^* \} , \quad (2.26)$$

$$\mathbf{S}_{\text{ext}} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \mathbf{E}_{\text{inc}} \times \mathbf{H}_{\text{sca}}^* + \mathbf{E}_{\text{sca}} \times \mathbf{H}_{\text{inc}}^* \} . \quad (2.27)$$

Zur Bestimmung der Nettoraten der gestreuten oder absorbierten Energie wird, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, über eine Kugelfläche A in großem Abstand integriert. Dabei ergibt die Integration über die Gesamtstromdichte die in der Kugel absorbierte Nettoenergie W_a :

$$W_{\text{abs}} = - \int_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_r dA . \quad (2.28)$$

Aus der Aufteilung der Stromdichten in der Gleichung 2.24 in die verschiedenen Anteile folgt:

$$W_{\text{inc}} = - \int_A \mathbf{S}_{\text{inc}} \cdot \mathbf{e}_r dA, \quad (2.29)$$

$$W_{\text{sca}} = - \int_A \mathbf{S}_{\text{sca}} \cdot \mathbf{e}_r dA, \quad (2.30)$$

$$W_{\text{ext}} = - \int_A \mathbf{S}_{\text{ext}} \cdot \mathbf{e}_r dA, \quad (2.31)$$

und damit die Aufteilung der Energien in

$$W_{\text{abs}} = W_{\text{inc}} - W_{\text{sca}} + W_{\text{ext}}. \quad (2.32)$$

Die Vorzeichen wurden dabei so gewählt, dass $W_{\text{abs}} > 0$ eine Absorption innerhalb der Integrationsgrenzen und $W_{\text{sca}} > 0$ das Herausstreuen von Energie aus dem Integrationsbereich bedeutet. Für ein nichtabsorbierendes Medium folgt:

$$W_{\text{ext}} = W_{\text{abs}} + W_{\text{sca}}. \quad (2.33)$$

Somit stellt sich die Extinktion als Summe aus Absorption und Streuung dar und die Energie W_{ext} gibt die Gesamtabschwächung der Felder innerhalb des Integrationsbereiches an. Zur besseren Darstellung der Streugrößen können einheitenlose Streueffizienzen eingeführt werden, indem man die obigen Energien normiert

$$Q = \frac{W}{I_{\text{inc}} \cdot G}. \quad (2.34)$$

Dabei ist $I_{\text{inc}} = 1/2\sqrt{\varepsilon_0/\mu_0} |\mathbf{E}_{\text{inc}}|^2$ die einfallende Strahlungsstärke pro Einheitsfläche und G die Fläche des geometrischen Schattens auf einer Ebene senkrecht zum einfallenden Wellenzahlvektor \mathbf{k} .

Eine solche Normierung legt nahe, dass die Extinktionseffizienz nicht größer als Eins sein kann [21]. Tatsächlich ergibt sie für den Fall der geometrischen Optik für alle Teilchen genau Eins, da jeder auf das Teilchen treffende Lichtstrahl entweder absorbiert bzw. reflektiert oder gebrochen wird. Im Falle kleiner metallischer Streuer jedoch treten Streueffizienzen wesentlich größer als Eins auf. Diese anormalen Streueffizienzen bedeuten, dass ein wesentlich größerer Anteil als nur das geometrisch direkt auftreffende Licht durch das Partikel gestreut wird und zeigt deutlich die Grenzen der Strahlenoptik auf.

2.4.2 Das allgemeine Streuproblem

An dieser Stelle wird kurz das allgemeine Streuproblem dargestellt, bevor der Spezialfall der Streuung an einer Kugel betrachtet wird. Die elektromagnetischen Felder müssen den

quellenfreien Maxwellgleichungen im Frequenzraum genügen. Aus diesen folgen die Wellengleichungen für elektrische und magnetische Felder:

$$\begin{aligned}\Delta \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} &= 0 \\ \Delta \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} &= 0\end{aligned}\tag{2.35}$$

unter Beachtung der Divergenzgleichungen.

Die Randbedingungen erhält man durch die Forderung, dass die Tangentialkomponenten der Felder \mathbf{E} und \mathbf{H} für alle \mathbf{r} auf der Oberfläche des Partikels stetig sind [21]:

$$\begin{aligned}[\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, \omega) - \mathbf{E}_1(\mathbf{r}, \omega)] \times \mathbf{n} &= 0 \\ [\mathbf{H}_2(\mathbf{r}, \omega) - \mathbf{H}_1(\mathbf{r}, \omega)] \times \mathbf{n} &= 0.\end{aligned}\tag{2.36}$$

Die Erfüllung dieser Randbedingung ist eine hinreichende Bedingung für die Energieerhaltung beim Durchgang der elektromagnetischen Strahlung durch diese Oberfläche.¹¹

2.4.3 Der sphärische Streuer

Die Methodik zur Herleitung der Mie'schen Streukoeffizienten nach Stratton [20] führt das Streuproblem zurück auf die Lösung der skalaren Wellengleichung:

$$\Delta \psi + k^2 \psi = 0.\tag{2.37}$$

Dieser Kunstgriff erfolgt mit Hilfe der skalaren Funktion ψ als erzeugender Funktion für die Vektorharmonischen \mathbf{M} und \mathbf{N} :

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi) \quad \text{und} \quad \mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{\mathbf{k}},\tag{2.38}$$

welche per Definition divergenzfreie Vektorfelder sind und beide die vektorielle Wellengleichung lösen. Der Pilotvektor \mathbf{r} passt die Vektorharmonischen an die sphärische Symmetrie an. Da die Erzeugende ψ sich aus jeweils vollständigen Sätzen von Funktionen¹² zusammensetzt, lässt sich jede beliebige Funktion, welche die skalare Wellengleichung erfüllt, als unendliche Reihe entwickeln. (Demnach wird also das Streuproblem exakt, d. h. ohne jegliche Einschränkungen gelöst.)

Die einfallende ebene Wellenfront muss nach diesen Vektorharmonischen entwickelt werden, was analytisch sehr aufwändig ist. An dieser Stelle seien deshalb nur die Streukoeffizienten a_n

¹¹Natürlich existieren in der Realität keine scharfen Ränder, an denen sich die Permittivität sprunghaft ändert. Akzeptabel ist diese Näherung, solange die Partikel nicht zu klein werden.

¹²Die verwendeten vollständigen Funktionensätze sind \cos , \sin , die Besselfunktionen $j_n(kr)$ und $y_n(kr)$ sowie die Legendre-Polynome $P_n^m(\cos \theta)$.

und b_n als Resultate der Rechnung dargestellt. Für gleiche Permeabilitäten von Kugel und Medium folgt:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)}, \quad (2.39)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}. \quad (2.40)$$

Dabei sind

$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho), \quad \xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho) \quad (2.41)$$

die Riccati-Bessel-Funktionen, in die die sphärische Besselfunktion j und die sphärische Hankelfunktion $h^{(1)}$ mit den folgenden Argumenten eingehen:

$$x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda}, \quad m = \frac{k_1}{k} = \frac{N_1}{N}, \quad (2.42)$$

mit dem Radius des sphärischen Streuers a , und den Brechzahlen N und N_1 von Medium und Streuer. Die Streueffizienzen ergeben sich folgendermaßen:

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2\pi}{k^2} \frac{1}{G} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.43)$$

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k^2} \frac{1}{G} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re} [a_n + b_n]. \quad (2.44)$$

Die Effizienz der Absorption folgt aus 2.33. Eine Verallgemeinerung der oben vorgestellten analytischen Lösung für den Fall einer beschichteten Kugel wurde von Aden vorgestellt [44]. In [21] finden sich Fortran Codes zur Berechnung der Streueffizienzen für den Fall eines unendlich ausgedehnten Zylinders, einer Kugel und einer beschichteten Kugel, wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Für den Fall mehrere sphärischer Miestreuer existiert ein Fortran Code von Ringler [48], welcher als Weiterentwicklung des Programms von Xu [49] zusätzlich zu den Effizienzen die gesamte Nahfeldinformation ausgibt.¹³

2.5 Die verschiedenen Arten von Plasmonen

Bisher wurden die Maxwell'schen Gleichungen betrachtet und das Streuproblem für sphärische Streuer gelöst. Bei der Berechnung konkreter Spektren auf dieser Grundlage zeigt sich, dass Streuer aus Edelmetallen eine unerwartet hohe Streueffizienz besitzen und sich stark resonant verhalten [21]. Das Elektronengas des Streuers schwingt durch die Kopplung an das

¹³Eine Auflistung aller verfügbaren (Mie-) Streuprogramme findet der Leser unter [50].

externe Feld in geometrie- und energieabhängigen Schwingungsmustern [41]. Diesen diskreten Schwingungen kann ein Teilchencharakter zugeschrieben werden, wobei das entsprechende Quasiteilchen als Plasmon-Polariton bezeichnet wird. Das Konstrukt „Plasmon-Polariton“ setzt sich zusammen aus dem Plasmon, also einer quantisierten Schwingung des freien Elektronengases, und dem Polariton, welches die Kopplung an externe Photonen ausdrückt.

Das noch junge Fachgebiet der Plasmonik beschäftigt sich mit Untersuchungen zu Plasmon-Polaritons an den verschiedensten metallischen Oberflächen [3], wobei die Beschränkung auf Oberflächenplasmonen in der direkten oder indirekten Photonenkopplung begründet liegt. Allgemein werden in der Plasmonik diejenigen Phänomene metallischer Strukturen betrachtet, welche mit einer Anregbarkeit durch oder einer Emission von (sichtbarem) Licht einhergehen.¹⁴ Charakteristisch für die zugrundeliegenden Oberflächenplasmonen ist der evaneszente Abfall der transversalen Felder senkrecht zur Flächennormalen sowie das stark resonante Verhalten. Der folgende Abschnitt soll einen Überblick über die verschiedenen Arten von Plasmon-Polaritons geben, mit Schwerpunkt auf den lokalisierten Moden.

2.5.1 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Lokalisierte Oberflächenplasmonen beschreiben das resonante Verhaltens metallischer Partikel. Die Energien, für welche lokalisierte Oberflächenmoden auftreten, sind diskret und streng mit der Geometrie des betrachteten Teilchen verknüpft. Solange die Teilchenumfänge in der Größenordnung der Wellenlängen von Oberflächenmoden liegen, bilden diese Moden stehende Wellen auf der Partikeloberfläche, die den diskreten Schwingungsmustern entsprechen. Mit dieser Vorstellung lassen sich generelle Trends für geometrieabhängige Resonanzverschiebungen ableiten, wie z. B. die Blauverschiebung der Dipolresonanz einer Kugel für kleiner werdenden Durchmesser [22].

Desweiteren sind Resonanzfrequenzen und -stärken ein Charakteristikum des jeweiligen Metalls und seiner in der Permittivität kodierten Materialantwort. In Abbildung 2.6 (b) sind die Mie-Effizienzen der Absorption, Streuung und Extinktion für den Fall einer Silberkugel mit einem Radius von 30 nm dargestellt.¹⁵ Bei einer Wellenlänge von 370 nm streut die Kugel etwa das 10-fache der geometrisch auf sie treffenden Lichtmenge, Silberkugeln gehören damit zu den effektivsten existierenden Streuern. Diese enorme Resonanz hat, wie in Abbildung 2.6 (a) zu sehen ist¹⁶, einen dipolaren Charakter und ein starkes evaneszentes Nahfeld. Als Nahfeld ist der Betrag des zeitlich gemittelten elektrischen Streufelds in einer Ebene senkrecht zur einfallenden ebenen Welle dargestellt. Die auf der Oberfläche oszillierenden Ladungen werden

¹⁴Die Anregbarkeit von Volumenplasmonen im Gegensatz dazu scheint einen Beschuss des Elektronengases mit geladenen Teilchen vorrauszusetzen. Mögliche Ausnahmen davon werden in Kapitel 3 diskutiert.

¹⁵Die einheitenlose Effizienzen sind dabei nach 2.34 normiert.

¹⁶Diese Abbildung wurde durch die numerische Lösung der Helmholtz-Gleichung mit Hilfe der kommerziellen COMSOL Software erstellt.

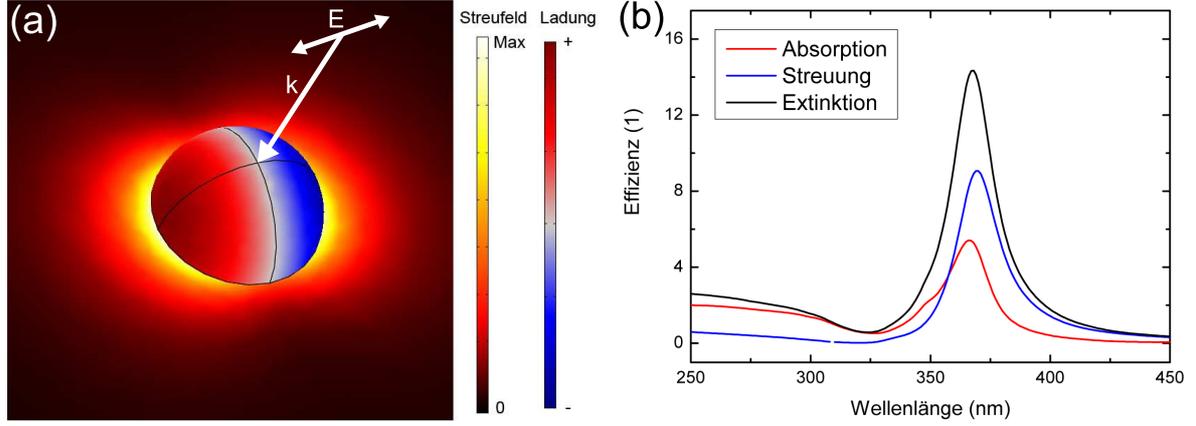


Abbildung 2.6: Lokalisiertes Oberflächenplasmon einer Silberkugel mit einem Radius von 30 nm. Dargestellt sind die Oberflächenladungen auf der Kugelfläche sowie das Streufeld in einer Schnittenebene. Rechts sind die Mie-Spektren von Absorption, Streuung und Extinktion gezeigt, die resonante Anregung findet bei 370 nm statt.

visualisiert durch die radialen Projektionen der dielektrischen Verschiebung, deren Farbe rot oder blau das Vorzeichen der relativen Ladungen angibt.

Eine Ableitung der möglichen anregbaren Moden, der sogenannten Eigenmoden, ist durch die Berechnung der Polarisierbarkeit α möglich. Diese ist ein Maß für das im Teilchen in Abhängigkeit eines einfallenden Feldes \mathbf{E}_{inc} induzierte Dipolmoment $\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_{\text{inc}}$ mit der (verlustfreien) Permittivität ε_m im Medium. Für den Fall eines räumlich konstanten aber zeitlich veränderlichen Feldes $\mathbf{E}_{\text{inc}} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ im Rahmen der quasistatischen Betrachtung ergibt sich die komplexe Polarisierbarkeit zu:

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} . \quad (2.45)$$

Diese hat für einen kleinen, langsam veränderlichen Imaginarteil der Permittivität ein Maximum unter der Fröhlich-Bedingung:

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m . \quad (2.46)$$

Im quasistatischen Fall ist ausschließlich ein Dipol anregbar, und zwar bei derjenigen Frequenz, die durch die obige Fröhlich-Bedingung gegeben ist. Für eine Kugel aus einem verlustfreien Drude-Metall (2.19 mit $\gamma = 0$ und $\varepsilon_\infty = 1$) in Luft als Umgebungsmedium wird die Fröhlich-Bedingung für $\omega_0 = \omega_p / \sqrt{3}$ erfüllt. Im folgenden Kapitel 3 wird unter dem Abschnitt der Plasmonhybridisierung erneut auf die Ableitung der Eigenmoden von plasmonischen Partikeln eingegangen.

Anmerkung zu plasmonischen Antennen In der Literatur findet man für eine Vielzahl metallischer Nanostrukturen den Begriff „plasmonische Antenne“. Diese Bezeichnung wurde

den traditionellen Mikrowellenantennen entlehnt [51] und liegt begründet in der generell hohen Streueffizienz plasmonischer Partikel. Jede Art nicht zu kleiner metallischer Partikel kann als plasmonische Antenne aufgefasst werden.

Besonders effizient streuen jedoch längliche Nanostrukturen bei Anregung entlang der Längsachse: Deformiert man eine metallische Kugel zu einem länglichen Rotationsellipsoid, so können zwei verschiedene Oberflächenmoden jeweils entlang der kurzen Achsen und der langen Achse angeregt werden. Entsprechend der Vorstellung stehender Wellen auf der Partikeloberfläche, tritt die Anregung der Längsachse bei größeren Wellenlängen auf als die der Querachsen. Eine weitere Verzerrung bis hin zu geometrischen Form eines Stabes erlaubt entlang der Längsachse außerdem wesentlich höhere plasmonische Moden zusätzlich zur Dipolanregung [52]. Für parallel zu dieser Längsachse polarisiertes Licht ist durch den großen Feldüberlapp die Anregungseffizienz wesentlich größer als für die senkrechte Polarisation [53]. Ein weiteres Beispiel sind Dimer-artige Strukturen, deren Anregungseffizienz entlang der Dimerachse maximal ist, z. B. einfache aus Kugeln zusammengesetzte Dimere [54] sowie auch sogenannte Bowtie-Antennen [55]. Für spektroskopische Anwendungen, wie in Kapitel 6 vorgestellt, sind insbesondere durchstimmbare Dimer-Antennen ideal. In diesem Zusammenhang stellt das in Kapitel 3 vorgestellte zylindrische Dimer aus Nanoshells ein numerisch gut handhabbares Modellbeispiel dar, an welchem die wesentlichen Eigenschaften eines durchstimmbaren Core-Shell-Dimers¹⁷ studiert werden können.

2.5.2 Propagierende Oberflächenplasmonen

Sobald die wirksame metallische Oberfläche eine bestimmte Ausdehnung überschreitet, beginnen die Oberflächenplasmonen zu propagieren. Das Standardbeispiel für propagierende Plasmonen ist der metallische Halbraum, für den die Wellengleichung sehr einfach gelöst werden kann. Die evaneszenten Felder bilden nun keine stehenden Wellen aus, sondern bewegen sich entlang der Grenzfläche, wie in der schematischen Abbildung 2.7 angedeutet.

Für einen metallischen Halbraum, welcher an Luft oder ein Dielektrikum grenzt, vereinfacht sich die Wellengleichung 2.35 auf

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) \mathbf{E} = 0 \quad (2.47)$$

mit der Propagationskonstanten $\beta = k_x$ und $k_0 = \omega/c$. Aus den Rotationsgleichungen ergeben sich schließlich die Wellengleichungen für die transversal-elektrischen (TE) Komponenten E_y, H_x, H_z und die transversal-magnetischen (TM) Komponenten H_y, E_x, E_z , die durch ihre Entkopplung losgelöst voneinander betrachtet werden können. Als Oberflächenmoden können

¹⁷Core-Shell steht für Kern-Hülle und umfasst alle beschichteten Nanostrukturen.

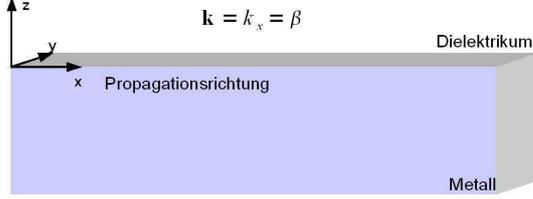


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Grenzfläche an der das Oberflächenplasmon propagiert.

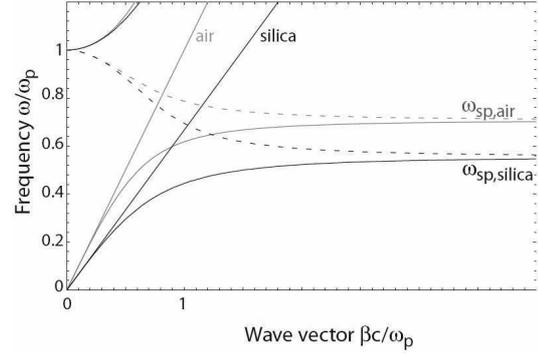


Abbildung 2.8: Dispersionsrelation für propagierende Oberflächenmoden im Falle eines dämpfungsfreien Drude-Metalls an Luft (grau) bzw. Siliziumdioxid (schwarz), entnommen aus [23].

nur TM-Moden existieren [23], welche unter Beachtung der Randbedingungen die folgende Dispersionsrelation erfüllen:

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (2.48)$$

Für den Fall eines einfachen Drude-Metalls und einer Grenzfläche zu Luft bzw. Siliziumdioxid ist die Relation (2.48) in Abbildung 2.8 nach [23] dargestellt. Ein wesentliches Merkmal der Dispersionskurven ist, dass sie als nicht-strahlende Moden rechts neben der Lichtlinie liegen. Dies bedeutet, dass eine Anregung nicht direkt über das Licht sondern nur mittels Phasenanpassungstechniken, wie zum Beispiel der Einkopplung mit Hilfe eines Prismas oder durch einen Graben möglich ist [23]. Für eine Informationsübertragung sind diese propagierenden Moden jedoch ungeeignet, da sie optische Frequenzen nur etwa 100 Mikrometer propagieren können [5, 56], ehe die Dämpfung dominant wird. Im folgenden Kapitel 3 werden außerdem strahlende Moden links der Lichtdispersion genauer betrachtet.

2.5.3 Volumenplasmonen

Volumenplasmonen bzw. Plasmaschwingungen bezeichnen diskrete longitudinale Schwingungen (siehe Paragraph zur Plasmafrequenz in 2.3.1) des Elektronengases, die möglich werden unter der Bedingung:

$$\varepsilon(\omega_L) = \varepsilon(\omega_{vp}) = 0. \quad (2.49)$$

Da die Permittivität ε im Allgemeinen komplex ist, folgt aus (2.49) eine komplexe Frequenz ω_{vp} [57] für das Volumenplasmon. Typischerweise werden Volumenanstörungen in Energieverlustspektren von Elektronen beim Durchgang von Materie beobachtet [58]. Die Verlust-

Wahrscheinlichkeit für ein Energiequant $\hbar\omega$ des geladenen Teilchens hängt folgendermaßen mit der Permittivität $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ des wechselwirkenden Mediums zusammen [59]:

$$P(\hbar\omega) \propto \text{Im} \frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}. \quad (2.50)$$

Im Falle eines Drude-Metalls (2.19 mit $\varepsilon_\infty = 1$) stellt (2.50) die Resonanzkurve bei der komplexen Plasmafrequenz ω_{vp} dar:

$$\omega_{\text{vp}} = -\frac{i}{2}\gamma + \sqrt{\omega_{\text{p}}^2 - \frac{\gamma^2}{4}}. \quad (2.51)$$

Die Resonanzposition $\text{Re}(\omega_{\text{vp}})$ weicht also um einen kleinen Beitrag durch den Imaginärteil der Permittivität von der Plasmafrequenz ab. Der Imaginärteil $\text{Im}(\omega_{\text{vp}})$ gibt die Halbwertsbreite der Resonanzkurve (2.50) an und hängt mit der Absorption zusammen [57].

Betrachtet man reale Metalle, so sind vor allem Gold und Silber als Metalle mit sehr guten optischen Eigenschaften und guter Verarbeitbarkeit in der Plasmonik von Bedeutung. Im Bereich des sichtbaren Lichts zeigt jedoch nur Silber einen verschwindenden Realteil. Die damit zusammenhängende Energie der Volumen Anregung ist durch die bei 4 eV einsetzenden Interbandübergänge (Abb. 2.2 (c) und (d)) stark verschoben. Statt 9 eV, dem Wert für das freie Elektronengas, besitzt das Volumenplasmon eine Energie von $\omega_{\text{vp}} = 3.8$ eV und einen sehr kleinen Imaginärteil. In der Umgebung von ω_{p} ist der Imaginärteil ε_2 im Vergleich zum Realteil langsam veränderlich und der Nulldurchgang des Realteils ε_1 kann linear angenähert werden [57]:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1'(\omega_{\text{p}})(\omega - \omega_{\text{p}}), \quad \varepsilon_2 = \text{const.} \quad (2.52)$$

mit $\varepsilon_1' = d\varepsilon_1/d\omega$. Die komplexe Nullstelle dieser Permittivität ergibt sich zu:

$$\omega_{\text{vp}} = \omega_{\text{p}} - i \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1'}. \quad (2.53)$$

Infolge dieser Näherung ist die Resonanzposition für das Volumenplasmon durch die Nullstelle des Realteils der Permittivität festgelegt. Der Imaginärteil wiederum steht mit der Dämpfung in Zusammenhang und die aus (2.50) folgende Lorentzkurve besitzt eine Halbwertsbreite von

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_{\text{vp}}} = \frac{2}{\varepsilon_1'} \frac{\varepsilon_2}{\omega_{\text{vp}}}. \quad (2.54)$$

Ein Drudematerial, mit $\varepsilon_1'(\omega_{\text{p}}) = 2/\omega_{\text{p}}$, hat im Vergleich dazu eine Halbwertsbreite von $\Delta\omega/\omega_{\text{p}} = \varepsilon_2$. Da aber für den Fall von Silber der Anstieg bei der Plasmafrequenz wesentlich größer ist, zeigt Silber sehr scharfe Plasmaresonanzen. Für die Resonanzbreite ist also nicht nur der Ima-

ginäteil der Permittivität, sondern auch der Anstieg des Realteils bei seinem Nulldurchgang entscheidend.

Die hier vorgestellten Plasmawellen, respektive Volumenmoden, sind im optisch isotropen und homogenen Festkörper rein longitudinal. Daher ist innerhalb der klassischen Elektrodynamik eine direkte Anregung durch Licht sowie auch der Zerfall unter Emission von Licht verboten. Durch diese Unvereinbarkeit von longitudinalen Anregungen mit dem transversalen Charakter von Licht, sind Volumenmoden bisher kein Forschungsgegenstand der Plasmonik. Interessant wird die Frage der Anregbarkeit durch Lichteinfall beim Übergang zu Strukturen im Nanometerbereich, welche optisch anregbare Oberflächenresonanzen in der Nähe der Plasmaresonanz besitzen. Eine Vertiefung dieser Problematik folgt im anschließenden Kapitel 3.

2.6 Fazit von Kapitel 2

In diesem Kapitel wurde ein kurzer Abriss der klassischen Elektrodynamik zur Beschreibung des optischen Verhaltens von nichtmagnetischen Nanostrukturen vorgestellt. Zur Beschreibung der materialabhängigen Antwort auf elektromagnetische Felder wurde die Permittivität mithilfe eines einfachen Oszillatormodells eingeführt. Das optische Verhalten wird bestimmt durch die Ausrichtung innerer, gebundener oder freier, Ladungen durch ein einwirkendes elektrisches Feld; es existiert demnach kein fundamentaler Unterschied zwischen Dielektrika und Metallen. Permittivitäten realer Materialien weichen jedoch von diesem idealisierten Modell ab. In diesem Zusammenhang wurden die für plasmonischen Anwendungen wichtigen Edelmetalle vorgestellt. Neben diesen realen Permittivitäten lassen sich durch gezielte Nanostrukturierung eine „künstliche“ Permittivitäten realisieren; Materialien dieser Art werden Metamaterialien genannt.

Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von Nanostrukturen wurde die Mie-Streuung als analytische Lösung für den sphärischen Streuer unter Einfall von ebenen Wellen vorgestellt. Analytische Lösungen für dieses Streuproblem, welche außerdem für beschichtete Kugeln und Zylinder, sowie für Ansammlungen von Kugeln existieren, bilden einen wesentlichen Bestandteil des folgenden Kapitels. Abschließend wurden die verschiedenen Arten von plasmonischen Anregungen vorgestellt und zwar mit Schwerpunkt auf den lokalisierten Plasmonen.

3 Das Modellsystem Nanoshell

Aufbauend auf den theoretischen Grundlagen im vorherigen Kapitel widmet sich dieses Kapitel den plasmonischen Effekten bei Nanoshells. Die typische Nanoshell [60] ist kugelsymmetrisch und besteht aus einem dielektrischen Kern umgeben von einer metallischen Hülle. Der Radius einer Shell ist in der Regel kleiner als etwa 150 nm; das Aspektverhältnis $x = r_1/r_2$ einer Nanoshell meint das Verhältnis vom inneren Radius r_1 zum äußeren Radius r_2 . Im Rahmen dieser Arbeit werden außer den typischen Shells mit dielektrischem, auch solche mit einem metallischen Kern betrachtet. Anhand analytischer Berechnung lässt sich die unerwartete optische Anregbarkeit einer Volumenmode zeigen, numerische Betrachtungen ergänzen dieses Bild mit Nahfelduntersuchungen.

3.1 Vorbetrachtung und Motivation

Nanoshells stellen ein ideales Modellsystem dar. Einerseits ist ihre Geometrie einfach genug, um eine exakte mathematische Lösung des Streuproblems im Rahmen der klassischen Elektrodynamik zu erlauben. Auf der anderen Seite sind Core-Shell-Systeme¹ so komplex, dass sie wesentliche und interessante plasmonische Phänomene bedingen. Hinzu kommt, dass Nanoshells experimentell herstellbar sind und somit viele Vorhersagen aus der Theorie problemlos überprüft werden können.

Mögliche Anwendungen von Nanoshells ergeben sich durch deren, mit dem Aspektverhältnis durchstimmbare, resonante Energien [61]. So kann z. B. im Bereich der Sensorik das starke evaneszente Nahfeld in seiner Anregungsfrequenz auf die optimale Anregungsfrequenz des Analyten abgestimmt werden [62–64]. Medizinische Anwendungen nutzen beispielsweise die absorptionsbedingte lokale Wärmeentwicklung, um Tumorgewebe sichtbar zu machen und thermisch zu schädigen [65, 66].

In der Literatur finden sich zahlreiche Berechnungen zu Nanoshells, basierend z. B. auf der numerischen Lösung der zeitabhängigen Wellengleichung für finite Zeitschritte (finite diffe-

¹Core-Shell (= Kern-Hülle) soll als Fachterminus für die große Vielfalt an beschichteten und dadurch durchstimmbaren Nanostrukturen eingeführt werden.

rence time domain – FDTD) [30, 67], dem auf der Fluidodynamik beruhenden Modell der Plasmonhybridisierung [60, 68] sowie quantenmechanischen Berechnungen mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie [69–71]. Dagegen sind analytische Berechnungen zu Nanoshells sowie deren Modellierung mithilfe finiter Elemente (FEM), wie sie in dieser Arbeit Verwendung finden, im Umfeld der Plasmonik wenig etabliert.

Die Berechnungen in diesem Kapitel beruhen auf der klassischen Elektrodynamik, welche über experimentell bestimmte Permittivitäten der entsprechenden Materialien auch nicht-klassische, aber lokale Verlustmechanismen wie z. B. Interbandübergänge einschließt (siehe Kapitel 2). Die Gültigkeit der Helmholtzschen Wellengleichung ist gewährleistet bis zu Teilchendurchmessern von mindestens 10 nm und Shelldicken von bis zu einem Nanometer. Für eine korrekte klassische Betrachtung beträgt der geringstmögliche Abstand zwischen zwei plasmonischen Partikeln ein Nanometer [71].

3.2 Analytische Untersuchungen von Nanoshells

Das Streuproblem kugelsymmetrischer Partikel kann für beliebige, komplexe Permittivitäten der Teilchen unter Einfall ebener Wellen exakt gelöst werden. Die Rechnungen dieses Abschnitts stützen sich auf die Streukoeffizienten von Aden [44] für den Fall einer beschichteten Kugel im nicht-absorbierenden Medium. Zur Berechnung von Streu-, Absorptions- bzw. Extinktionseffizienzen wurden modifizierte Fortran-Routinen nach Bohren und Huffman [21] verwendet.

3.2.1 Dielektrische Kerne und das Modell der Plasmonhybridisierung

Bevor im Folgenden die Spektren von Nanoshells berechnet werden, soll an dieser Stelle ein Modell für mögliche anregbare Eigenmoden des Modellsystems Nanoshell vorgestellt werden. In der klassischen Elektrodynamik wird dazu die quasistatische Polarisierbarkeit für das (dämpfungsfreie) Drude-Teilchen berechnet [22, 72], deren Polstellen (bzw. im gedämpften Fall Maxima) die Energien der Eigenmoden angeben.² Dagegen beruht die semi-klassische Betrachtung im Rahmen der Plasmonhybridisierung auf einem hydrodynamischen Modell, in welchem die Oberflächenplasmonen als Verformungen einer inkompressiblen Flüssigkeit aufgefasst werden. Eine Retardierung wird dabei ausgeschlossen, was der quasistatischen Betrachtung in der klassischen Theorie entspricht.

Unter der Annahme eines flüssigen, sowohl wirbelfreien als auch inkompressiblen Elektrogases, welches sich vor einem konstanten, positiven ionischen Hintergrund bewegt, wird eine Lagrangefunktion für das System abgeleitet. Diese Lagrangefunktion reduziert sich auf einen Satz entkoppelter Oszillatoren, deren Eigenfrequenzen den Frequenzen der lokalisier-

²Es ist zu beachten, dass im quasistatischen Fall keine höheren Anregung als der Dipol vorkommen kann, trotzdem werden die Resonanzpositionen aller Ordnungen daraus abgeleitet.

ten Oberflächenplasmonen in der klassischen Theorie entsprechen [68]. Die entsprechenden Arbeiten dazu gründen sich auf Betrachtungen von Lundqvist [73], der die metallische Shell im Rahmen eines hydrodynamischen Modells durch ein stufenförmiges Dichteprofil des Elektronengases beschreibt. Von Lundqvist wurde die folgende Formel für die zu erwartenden Eigenmoden abgeleitet:

$$\omega_{l\pm}^2 = \frac{\omega_p^2}{2} \left[1 \pm \frac{1}{2l+1} \sqrt{1 + 4l(l+1)x^{2l+1}} \right], \quad (3.1)$$

mit dem Aspektverhältnis der Shell $x = r_1/r_2$. Diese Moden sind nach Voraussetzung auf die Oberflächen der metallischen Shell beschränkt und werden von Lundqvist als Kopplungen der inneren und äußeren Eigenmoden interpretiert; in Analogie zu den Moden auf beiden Seiten eines dünnen metallischen Films. Im Falle einer sehr dicken Shell ($x \rightarrow 0$) entkoppeln die Moden. Dabei ergeben sich für ω_{l+} die Moden eines kugelförmigen Hohlraums und für ω_{l-} diejenigen einer metallischen Kugel³:

$$\omega_{l+}^2 = \frac{\omega_p^2}{2} \frac{l+1}{2l+1} \quad (\text{Hohlraum}), \quad (3.2)$$

$$\omega_{l-}^2 = \frac{\omega_p^2}{2} \frac{l}{2l+1} \quad (\text{Kugel}). \quad (3.3)$$

Prodan hat diese Interpretation vertieft und das Hybridisierungsmodell [60, 68] in Anlehnung an die Hybridisierung von Atom-Orbitalen geprägt. In Abbildung 3.1 zeigt ein Energiestufendiagramm [68] schematisch die erwarteten Aufspaltungen für den Fall schwacher bzw. starker Kopplung. Die Moden der inneren und äußeren Oberflächen können symmetrisch (bindend) und antisymmetrisch (anti-bindend) aneinander koppeln, wobei die symmetrischen Moden eine erniedrigte, die anti-symmetrischen eine erhöhte Energie besitzen. Experimentell wurden in diesem Zusammenhang die Spektren an Goldshells bestimmt, aber ausschließlich Moden mit symmetrisch verteilten⁴ Oberflächenladungen an den Shells beobachtet [60], was mit den numerischen Resultaten für Goldshells im Einklang ist.

Neben den Nanoshells wurde die semi-klassische Plasmonhybridisierung zur Beschreibung von Dimeren bestehend aus Kugeln [75] bzw. aus Nanoshells [76], der plasmonischen Kopplung von einer metallischen Oberfläche mit einer Kugel [77] bzw. einer Nanoshell [78], sowie für andere Nano-Objekte wie z. B. Torus [79] oder „Nanostern“ [80] verwendet. Außerdem wurden unter dem Oberbegriff der Plasmonhybridisierung die Eigenmoden durch eine quantenmechanischen Betrachtung mit Hilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie berechnet [69, 70].

³Die abgeleiteten Resonanzpositionen für Shell, Kugel und Hohlraum stimmen mit denjenigen überein, die für das klassische dämpfungsfreie Drude-Teilchen in der Quasistatik berechnet werden können [22].

⁴In einer numerischen Arbeit über Gold-Nanoringe [74] findet sich die Darstellung einer antisymmetrischen Resonanz, allerdings ist der dazugehörige Teil des berechneten Spektrums nicht gezeigt.

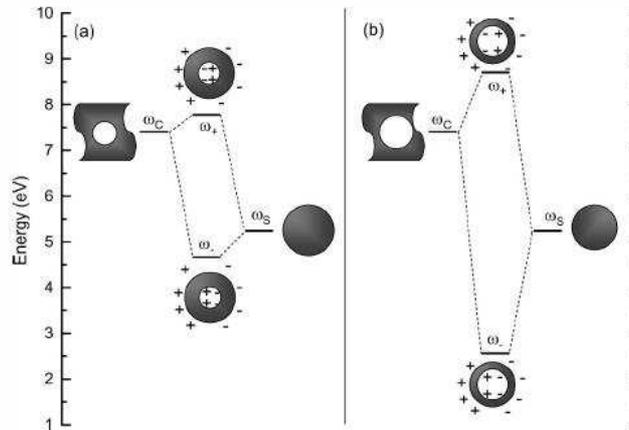


Abbildung 3.1: Veranschaulichung der Plasmon-Hybridisierung im Energie-Level-Diagramm mit ω_C und ω_S als den (dipolaren) Eigenmoden von Hohlraum und Kugel. (a) zeigt die relativ schwache Kopplung für eine dickere Shell der Geometrie (20,40) und (b) zeigt die starke Kopplung einer Shell mit den Radien (28,32), entnommen aus [68]

Kritische Bemerkung zur Plasmon-Hybridisierung Die Stärke des vorliegenden Modells liegt in der Veranschaulichung möglicher auftretender Eigenmoden. Durch die harten Einschränkungen des Modells kann jedoch keine wirklichkeitsgetreue Wiedergabe von Resonanzpositionen erwartet werden. Für diesen Zweck ist die analytische Lösung des klassischen Streuproblems angemessener. Als wesentliche Einschränkung neben der quasistatischen Betrachtung sei an dieser Stelle das sehr vereinfachte Modell des freien Elektronengases genannt. Das dabei verwendete dämpfungsfreie Drude-Gas ist nicht geeignet zur Beschreibung von Edelmetallen. Ein wichtiger Punkt ist außerdem, dass die Plasmon-Hybridisierung offen lässt, ob die Moden, insbesondere die antisymmetrischen, anregbar sind und wenn ja, nach welchem Mechanismus [81].

3.2.2 Mierechnungen an Nanoshells

Das Modell der Plasmon-Hybridisierung liefert ein physikalisches Bild für die möglichen Eigenmoden einer Nanoshell, jedoch keine Aussage über die Anregungswahrscheinlichkeit dieser Moden. Im Gegensatz dazu ergibt sich aus der Lösung der Wellengleichung die gesamte Information über die mit dem Teilchen interagierenden Felder und somit über die zu erwartenden Spektren als physikalische Messgrößen. Die analytischen Spektren für die Nanoshells wurden mithilfe einer Fortran-Routine nach [21] entsprechend [44] berechnet⁵. Sie sind näherungsfrei und ihre Maxima repräsentieren die tatsächlich angeregten Moden in ihrer relativen Stärke. Allerdings ist es aufgrund der Komplexität der Streukoeffizienten für sphärische Teilchen unmöglich, allgemeine Vorhersagen zu Resonanzpositionen oder der Art der Anregung abzuleiten, wie sie das Hybridierungsmodell liefert. Der Anfang soll durch Nanoshells mit einem

⁵Die einheitenlose Effizienzen sind dabei nach 2.34 normiert.

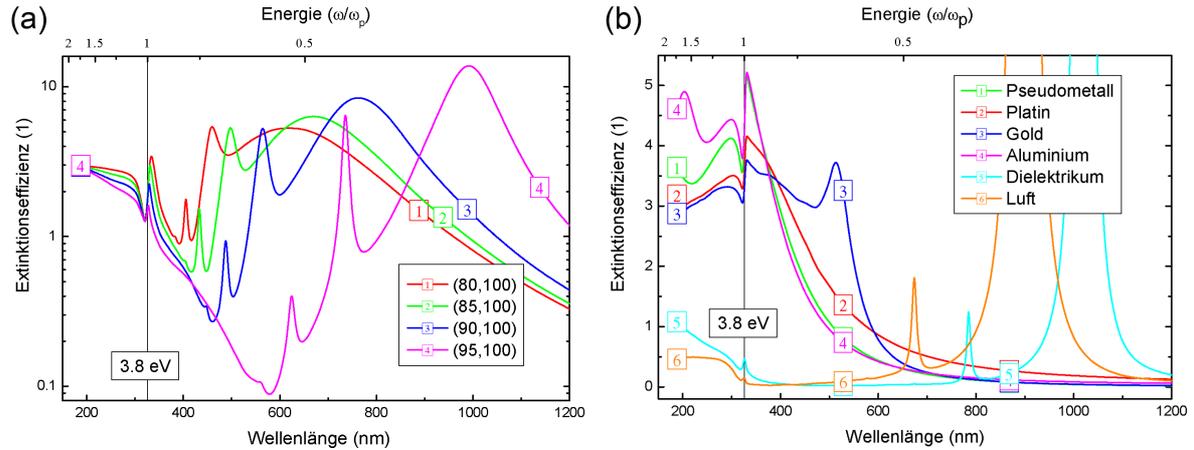


Abbildung 3.2: (a) Mie-Spektren von Silber-Nanoshells mit einem dielektrischen Kern [82]. Der äußere Radius beträgt 100 nm bei unterschiedlichen Aspektverhältnissen. (b) Mie-Spektren von Silber-Nanoshells mit der festen Geometrie (48,50) und verschiedenen Kernmaterialien. Die senkrechte Linie kennzeichnet die Stelle des verschwindenden Realteils der Permittivität.

dielektrischen Kern gemacht werden, ein Fall, der auch im Rahmen der Plasmonhybridisierung beschrieben werden kann. Für den Fall dielektrischer Kerne mit $\varepsilon = 2.08$ in einer Silbershell [28] sind in Abbildung 3.2 (a) die Spektren für verschiedene Aspektverhältnisse dargestellt. Die Shells haben einen konstanten äußeren Radius von 100 nm, während die inneren Radien von 80 nm bis 95 nm in 5-nm-Schritten variieren. Außerdem wird die Stelle des verschwindenden Realteils der Permittivität bei 3.8 eV (≈ 330 nm, siehe Abschnitt 2.3.2) durch eine senkrechte Linie gekennzeichnet. Die Geometrie der Shells wird durch die Angabe der Radien (r_1, r_2) in Nanometer bezeichnet. Für Wellenlängen größer als 400 nm weisen die Spektren in Figur 3.2 (a) mehrere Resonanzen auf, die im Rahmen der Plasmonhybridisierung als symmetrische Kopplungen der Oberflächenmoden⁶ aufgefasst werden [68]. Die jeweilige Mode mit der niedrigsten Energie hat einen dipolaren Charakter, gefolgt von Quadrupol- und Hexapolanregungen mit wachsender Energie. Wie vorhergesagt, weisen die Moden eine deutliche Rotverschiebung für abnehmende Shelledicken auf, welche mit einer stärker werdenden Wechselwirkung von inneren und äußeren Moden erklärt wird [68].

Gegenübergestellt ist in Abbildung 3.2 (b) der Fall von Nanoshells mit dem festen Aspektverhältnis (48,50), die sich hinsichtlich ihres Kernmaterials unterscheiden. Gezeigt sind Spektren für einen metallischen Kern aus Platin [83], Gold [28] oder Aluminium [84] sowie für verlustfreie Permittivitäten wie $\varepsilon = -16$ (Pseudometall), $\varepsilon = 2.08$ (Dielektrikum) und $\varepsilon = 1$ (Luft). Wieder ist die Stelle des verschwindenden Realteils der Permittivität gekennzeichnet. In den vielfältigen Spektren erkennt man für jedes der verwendeten Kernmaterialien eine feststehende Resonanz bei einer Wellenlänge von 330 nm. Deren absolute Stärke ist am größten für den Fall des Pseudometalls, aber eher gering für dielektrische Kerne. Im Falle von bimetallic Shells sind beide Materialien plasmonisch aktiv, und zwar bei den jeweils für sie

⁶Die symmetrische Ladungsverteilung kann numerisch bestätigt werden (siehe Kapitel 3.3).

charakteristischen Energien. Betrachtet man beispielsweise den Fall eines Goldkerns (blaue Linie mit der Nummer 3), so erkennt man zusätzlich zwei resonante Moden, die jeweils von der Silberhülle (bei $\lambda = 380$ nm) und dem Goldkern ($\lambda = 512$ nm) herrühren.

3.2.3 Interpretation der Ergebnisse

Die Hochenergierezonanz bei 330 nm tritt bemerkenswerterweise sowohl in Abbildung 3.2 (a) als auch in Abbildung 3.2 (b) auf, und zwar als ortsfeste Mode, solange die Shells nicht zu dick werden. Demnach ist die Position dieser Mode sowohl vom Aspektverhältnis der Shell als auch vom speziellen Kernmaterial unabhängig. Da die Energie dieser Mode, wie in vielen weiteren Rechnungen verifiziert, durch die Position des verschwindenden Realteils der Shell-Permittivität bestimmt wird, nennen wir diese Resonanz eine Volumenanzregung [82]. Die Ladungsverteilung dieser Mode ist antisymmetrisch und sie hat einen quadrupolaren Charakter. Ein weiteres Kennzeichen ist, dass die Stärke dieser Resonanz nicht in Zusammenhang mit den Resonanzstärken der Oberflächenmoden oberhalb von 400 nm steht. Denn diese werden stärker mit abnehmender Shelldicke, was innerhalb der Plasmonhybridisierung [60] durch eine verstärkte Kopplung erklärt wird. Innerhalb der Plasmonhybridisierung bleibt ebenso offen, weshalb an Stelle der erwarteten Aufspaltung nur ein antisymmetrischer Gegenpart⁷ zu mehreren symmetrischen Anregungen existiert [81].

Gestützt wird die Annahme von photo-angeregten Volumenmoden von experimentellen Ergebnissen und deren Interpretation bei C₆₀-Ionen („Buckyballs“) [85]. Die in diesem Experiment beobachtete Hochenergiemode wurde als Volumenplasmon der dünnen metallischen Shell, als die man ein Buckminsterfulleren beschreiben kann, interpretiert. Die entsprechende Veröffentlichung von Scully u.a. [85] wurde kontrovers diskutiert [86]. Scully und Koautoren [87] betrachteten die Volumenanzregung als rein quantenmechanischen Effekt, der ausschließlich mittels der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie erfasst werden kann. Interessanterweise gibt es jedoch eine rein klassische numerische Arbeit für ein L-förmiges nicht-inversionssymmetrisches Nanopartikel, in der ebenfalls eine Volumenanzregung (ausschließlich aufgrund der Feldverteilung innerhalb des Partikels) postuliert wurde [88]. Kürzlich durchgeführte Absorptionmessungen an Natrium-Clustern [89] zeigten ebenfalls eine Anregung, welcher Volumencharakter zugesprochen wurde. Wie später noch dargestellt wird, sind solche Absorptionmessungen für den Nachweis von Volumenmoden besonders geeignet.

Physikalisches Bild zur optischen Resonanzanregung in Nanoshells Abbildung 3.3 zeigt eine einfache bildhafte Erklärung für die Anregung von Volumenmoden im System Nanoshell entsprechend dem Vorschlag der Verfasserin [82]. In diesem Bild werden zwei physikalisch verschiedene Arten der Anregung betrachtet:

⁷Das Modell der Plasmonhybridisierung schließt per Definition jegliche Volumenoszillationen aus der Betrachtung aus.

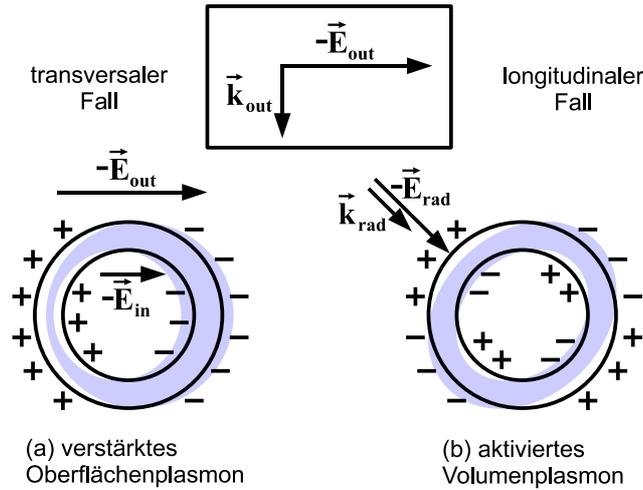


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Anregung von lokalisierten Plasmonen in einer Nanoshell-Geometrie [82]. In (a) ist eine dipolare Oberflächenanregung dargestellt, bei der die Elektronen sich in Phase mit dem antreibenden äußeren Feld in tangentialer Richtung bewegen. An der inneren Shell-Oberfläche wirkt das residuale elektrische Feld und verstärkt die Oberflächenmode. Im Gegensatz dazu zeigt das „aktivierte“ Volumenplasmon in (b) eine radiale Bewegung, hervorgerufen durch ausreichend starke radial wirkende Feld- und Impulskomponenten.

Im für Oberflächenmoden typischen transversalen Fall 3.3 (a) agiert das äußere elektrische Feld als treibende Kraft für die Elektronenbewegung⁸ und verursacht eine (aufgrund des Skin-Effekts) tangentielle Verschiebung der Elektronenwolke. Solange die Elektronen dem äußeren Feld instantan folgen können, wird eine Dipolmode angeregt. Mit zunehmender Energie dagegen wird die mögliche Beantwortungs-Geschwindigkeit des Elektronengases zu klein und Retardierungseffekte entstehen. In diesem Energiebereich können Moden von höherer Polarität angeregt werden. Aufgrund der besonderen Shell-Geometrie wirkt das in den Kern dringende Feld zusätzlich als treibende Kraft der Elektronenbewegung von innen. Die Oberflächenmoden erfahren durch die Shell-Geometrie also eine Verstärkung und zwar umso mehr, je dünner die Shell ist.

Diese Verstärkung, welche von den materialspezifischen Verlusten innerhalb der Shell abhängt, zeigt sich in zwei verschiedenen Effekten: Mit abnehmender Shelledicke nimmt die Stärke der Oberflächenmoden zu, weshalb auch Moden von höherer polarer Ordnung im Spektrum sichtbar werden. Auf der anderen Seite erleichtert das zusätzliche treibende Feld im Innern die Anregung und verursacht damit die beobachtete Rotverschiebung mit abnehmender Shelledicke. Wenn man nun die tangentielle Bewegung des Elektronengases durch den Skin-Effekt berücksichtigt, wird damit zwanglos erklärt, warum die sogenannte symmetrische Kopplung der Oberflächenmoden bei niedrigeren Energien auftritt [81].

Diese verstärkenden Effekte treten nur dann auf, wenn ein internes elektrisches Feld existiert, wie es für alle dielektrischen Kernmaterialien der Fall ist. Desweiteren wächst mit der

⁸Die Ankopplung wird ermöglicht durch die starke Oberflächenkrümmung des kleinen Partikels.

(positiven) Permittivitätszahl die induzierte Polarisation im Dielektrikum (Nanokondensator). Durch die ausgerichteten Dipole im Kern erfahren die freien Ladungen innerhalb der Shell eine zusätzliche Kraft bzw. können mehr Ladungen in der Shell bewegt werden. Dementsprechend beobachtet man wiederum eine Rotverschiebung der Moden durch Erleichterung der Oberflächenanregungen, diesmal für zunehmende Permittivität des Kernmaterials. Folglich wurde in der Abbildung 3.3 die Bezeichnung „verstärktes Oberflächenplasmon“ als einer natürlichen Alternative zu den symmetrischen Kopplungen gewählt.

Im Gegensatz zu den bis hierhin betrachteten Oberflächenanregungen hat die Hochenergiemode eine andere physikalische Natur. Radiale Oszillationen des Elektronengases wie sie in Abbildung 3.3 (b) dargestellt sind, werden durch eine verschwindende Permittivität ermöglicht. Ganz allgemein können für den Fall einer verschwindenden Permittivität innerhalb des abgegrenzten Medium stehende longitudinale Wellen existieren. Diese werden Volumenplasmonen oder auch Plasmaoszillationen genannt (siehe Kapitel 2.5.3). Allerdings muss die Frage über die Art und Weise einer möglichen Photo-Anregung noch geklärt werden: Betrachtet man die besondere Geometrie der Nanoshell in Abbildung 3.3(b) wird deutlich, dass das externe transversale Feld an bestimmten Stellen der Oberfläche sowohl eine radiale Feldkomponente als auch eine radiale Impulskomponente aufweist. Diese Radialkomponenten, welche an die evaneszenten Ausläufer der longitudinalen Eigenmode im Außenraum⁹ koppeln können, sind in Abbildung 3.3 (b) dargestellt. In Verbindung mit dem kleinen radialen Gasvolumen, das innerhalb der Shell-Geometrie bewegt werden muss, wird die Photo-Anregung von Volumenplasmonen innerhalb der klassischen Elektrodynamik fassbar. In diesem Rahmen stellt die nicht-verschwindende Anregungswahrscheinlichkeit einen Nahfeld-Effekt dar, der für Strukturen kleiner als die Lichtwellenlänge auftritt. Im Gegensatz zu den Oberflächenmoden ist die Existenz und die Resonanzposition der Volumenmoden für reale Metalle unabhängig von Shelldicke und Kernmaterial. Aufgrund der besonderen Geometrie und den in diesem Energiebereich zu erwartenden Retardierungseffekten sollten hauptsächlich quadrupolare Moden angeregt werden [90]. Eine wesentliche Konsequenz dieses Bildes ist, dass die Photo-Anregung von Volumenplasmonen prinzipiell in jedem Nanopartikel mit verschwindendem Realteil der Permittivität möglich ist. Die entsprechende Resonanz wird im Spektrum dann sichtbar, wenn die Anregungswahrscheinlichkeit ausreichend groß ist. In diesem Zusammenhang sollten alle Shell-ähnlichen Nanostrukturen [87], so wie nicht inversionssymmetrische Strukturen [88] sichtbare Volumenankregungen in ihrem Spektrum aufweisen, sofern sie dünn genug sind.

Bemerkung zu dünnen Filmen Die obigen Überlegungen sollten im Prinzip ebenso für sehr dünne metallische Filme gelten [90]. Frühere Experimente unter Benutzung von hochenergetischen Photonen (Röntgenstrahlung) konnten eine Anregung von Volumenmoden zeigen; für den Bereich des sichtbaren Lichtes jedoch ist im Allgemeinen die Anregungswahrschein-

⁹Auch eine longitudinale Eigenmode erzeugt ein Nahfeld an der Oberfläche, in welchem prinzipiell alle Feldkomponenten vorkommen können.

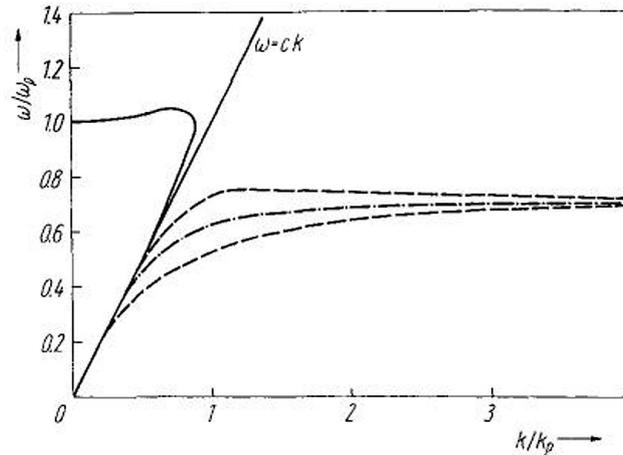


Abbildung 3.4: Dispersion von Oberflächenplasmonen im ungedämpften freien Elektronengas entsprechend Kliewer und Fuchs [91], entnommen aus [57]. $k_p = 2\pi/\lambda_p = \omega_p/c$ Gestrichelt: nicht-strahlende gekoppelte Oberflächenmoden in einem dünnen Film, obere Kurve: antisymmetrisch und untere Kurve: symmetrisch. Strich-punkt: entkoppelte Oberflächenmode in einem dicken Film. Durchgängig: strahlende Oberflächenmode in einem dünnen Film. Für diese Kurve bezeichnen ω und k den Realteil dieser Größen.

lichkeit zu klein [58]. Trotzdem wurden in dünnen Filmen Volumen Anregungen verschiedener Ordnungen als Folge des schrägen Einfalls von p-polarisiertem Licht beobachtet [92]. Entsprechende theoretische Arbeiten zu dünnen Filmen aus den 50er und 60er Jahren des letzten Jahrhunderts sind in einem Übersichtsartikel von Steinmann [57] zusammengefasst.¹⁰ Darin wurden die Plasmaoszillationen in dünnen Filmen mit der Anregung von sogenannten „virtuellen“ strahlenden Moden mit einer Dispersion oberhalb der Lichtlinie erklärt. Diese strahlenden Moden sind gedämpft, was sich in einer komplexwertigen Frequenz äußert, in welcher der Imaginärteil mit dem strahlenden Zerfall des Plasmons zusammenhängt. Während für die meisten dieser Moden die Dämpfung dominant ist, existiert eine Mode bei der Plasmafrequenz und mit geringer Dämpfung (mit $\text{Re } \omega \approx \omega_p$ und $\text{Im } \omega \ll \text{Re } \omega$), und zwar für einen Emissions- bzw. Einstrahlwinkel um 45° . Wie in 3.4 dargestellt, leiteten Kliewer und Fuchs [91] eine Dispersionsrelation dieser virtuellen Moden ab, die in ihrer analytischen Form derjenigen für die antisymmetrische Ladungsverteilung entspricht. Diese Dispersionsrelation bestätigt eine frühere Arbeit von Ferrel [93], welcher fand, dass für $k = 0$ (k bezeichnet Betrag des Wellenzahlvektors in Ausbreitungsrichtung) die Elektronengasbewegung streng senkrecht zur Flächennormale des Films ist. Zitat Ferrel: „The charge flows back and forth between the surfaces and the foil represents a dipole.“¹¹ Diese Deutung entspricht erstaunlich genau dem vorgeschlagenen Bild zur Anregung Volumenmoden in der Shell-Geometrie. Interessanterweise wurde die Ableitung von Ferrel innerhalb des quasistatischen Limes unter Ausschluss von Retardierungseffekten durchgeführt.

¹⁰Der Hinweis auf die entsprechende Literatur stammt von Prof. Merlin von der Universität Michigan als Reaktion auf die Veröffentlichung der Verfasserin [82].

¹¹Die Ladungen fließen zwischen den Oberflächen hin und her, wodurch der Film zum Dipol wird.

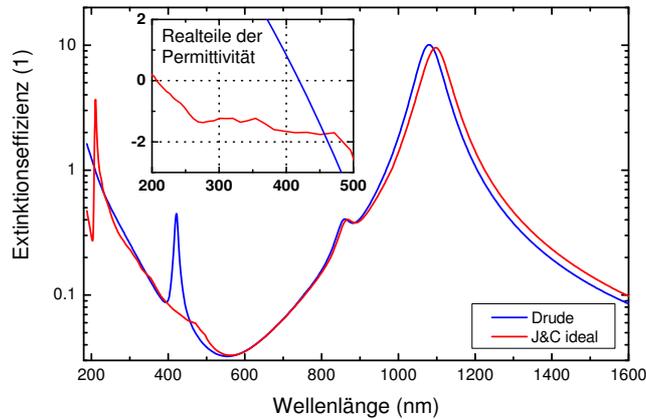


Abbildung 3.5: Mie-Spektren einer (48,50) Goldshell mit dielektrischem Kern und zwei verschiedenen Materialantworten für das Gold, blau: idealisiertes J&C Gold, dessen Imaginärteil durch eine absorptionsärmere Drudefunktion ersetzt wurde, rot: an die experimentellen Werte angepasste Drude Funktion

3.2.4 Volumenmoden im Gold – eine Gegenprobe

Wenn die Annahmen über Photo-Anregung von Volumenmoden richtig sind, dann sollte eine Goldshell im sichtbaren Bereich keine anregbare Volumenmode besitzen, denn der Realteil ihrer Permittivität bleibt negativ bis hinunter zu einer Wellenlänge von 210 nm. In der Abbildung 3.5 sind die Extinktionseffizienzen einer (48,50)–Goldshell mit einem dielektrischen Kern ($\varepsilon = 2.08$) dargestellt. Die rote Linie zeigt das Spektrum für ein idealisiertes Dünnschicht-Gold [28], dessen Imaginärteil allerdings durch einen weit weniger absorptiven Drude-Imaginärteil ersetzt worden ist. Mit dieser Ersetzung wird verhindert, dass mögliche Anregungen unter einer starken Absorption verwischt werden. Die blaue Linie zeigt das Spektrum für die Drude Goldshell. Die Drude-Anpassung 2.19 liefert eine sinnvolle Approximation der experimentellen Daten im Bereich von etwa 450 nm bis zu 1000 nm, weist aber im Gegensatz zu den originalen Daten von Johnson und Christy [28] einen verschwindenden Realteil der Permittivität bei 420 nm auf (siehe eingebetteten Graph von Abbildung 3.5). Dementsprechend beobachtet man zwar eine gute Übereinstimmung der Oberflächenmoden für beide Materialantworten. Jedoch tritt für den Fall des Drude-Golds eine Mode bei 420 nm auf, was der Stelle des verschwindenden Realteils der Permittivität bei einer Energie von 2.95 eV entspricht. Auch im Falle des idealisierten Dünnschicht-Goldes tritt eine solche Mode auf, dieses Mal bei einer Wellenlänge von 210 nm. Wiederum werden diese beiden Moden als Volumenplasmonen interpretiert, die jeweils nur im künstlichen Drude-Gold bzw. im idealisierten Dünnschicht-Gold auftreten.

Kritische Bemerkung zum Bild der Volumenmoden Der Erklärungsansatz der Hochenergiemode als Volumenmoden widerspricht dem bisherigen Bild von optischen Anregungen in metallischen Partikeln stark. In der Grundlagenliteratur [23] werden photoinduzierte Volumenmoden aufgrund der transversalen Natur des Lichts von vornherein

ausgeschlossen, weshalb kontroverse Meinungen in diesem Zusammenhang naheliegend sind. Dabei geht es vor allem um die Frage der Symmetrie der angeregten Resonanz [94] und allgemein um die Anregbarkeit longitudinaler Schwingungen mittels Photonen. Insbesondere für den von Ferrel [93] betrachteten quasistatischen Fall ist der Anregungsmechanismus nicht offensichtlich [90, 94]. Da die Volumenanregung sich in ihrer Energie nur knapp oberhalb von möglichen antisymmetrischen Oberflächenmoden befindet, wurde die Hochenergierezonanz von Kritikern stets als antisymmetrische Kopplung von Oberflächenmoden interpretiert [86, 94]. Bisher bleibt offen, ob die Volumenanregung mit einer antisymmetrisch gekoppelten Oberflächenmode in Zusammenhang steht, oder gar mit ihr gleichzusetzen ist; und wenn dies der Fall sein sollte, warum nur diese eine antisymmetrische Anregung existiert [90]. Eine Vermutung ist, dass die optische Anregbarkeit der antisymmetrischen Mode die Anregung der Volumenmode ermöglicht, oder aber umgekehrt. Insbesondere aber die Anregbarkeit der Hochenergiemode für metallische Kernmaterialien deutet darauf hin, dass die photo-anregbare Volumenmode von einer, sonst nicht anregbaren¹², antisymmetrischen Oberflächenresonanz begleitet wird und nicht umgekehrt.

3.2.5 Der Übergang vom metallischen zum dielektrischen Verhalten

Um den Einfluss der Permittivität einer Shell auf ihre optischen Spektren zu untersuchen, wird an dieser Stelle die Silbershell mit verschiedenen Aspektverhältnissen untersucht. Vorhergehende Rechnungen zeigten einen Einfluss des dielektrischen Kerns auf die Spektren. Wenn der Kern so groß wird, dass er auch im sichtbaren Bereich als Streuer bedeutsam wird, beobachtet man eine Verfälschung des Spektrum durch zusätzliche Details. Deshalb wird im Folgenden die Permittivität des Kerns stets auf $\varepsilon = 1$ gesetzt, dem Wert für das Vakuum. Die Abbildung 3.6 (a) zeigt die Spektren einer Silbershell mit gleichbleibendem äußeren Radius $r_2 = 100$ nm aber verschiedenen Aspektverhältnissen, deren Materialantwort durch eine Drude-Anpassung [30] beschrieben wird. Im Gesamtüberblick erkennt man wieder die Rotverschiebung und Verstärkung der Oberflächenmoden mit abnehmender Shelldicke. Ist die Shell zu dünn, beobachtet man eine abgeschwächte Anregung, allerdings verliert bei weniger als 1 nm Shelldicke die klassische Betrachtungsweise ihre Legitimation. An der Stelle des verschwindenden Realteil der Permittivität bei 4.24 eV findet man die ortsfeste Volumenmode.

Für die Betrachtung in einem erweiterten Energiebereich sind dieselben Spektren in Abbildung 3.6(b) über der Energie aufgetragen. Hierbei wird das dielektrische Verhalten der Silbershell für Frequenzen oberhalb der Plasmafrequenz offenbart. Mit dem Nulldurchgang der Permittivität verwandelt sich das Metall in ein Dielektrikum, was in der angrenzenden Abbildung 3.6(c) klar verdeutlicht wird. Ursache für dieses dielektrische Verhalten ist die in

¹²Kehrt man zum quasistatischen Fall zurück und betrachtet die Entkopplung für dicke Shells in Abschnitt 3.2.1, erkennt man, dass die antisymmetrischen Oberflächenmoden auf die Moden im Hohlraum zurückzuführen sind. Dieser Zusammenhang lässt die Anregbarkeit reiner antisymmetrischer Oberflächenmoden durch ein äußeres Feld äußerst unwahrscheinlich wirken.

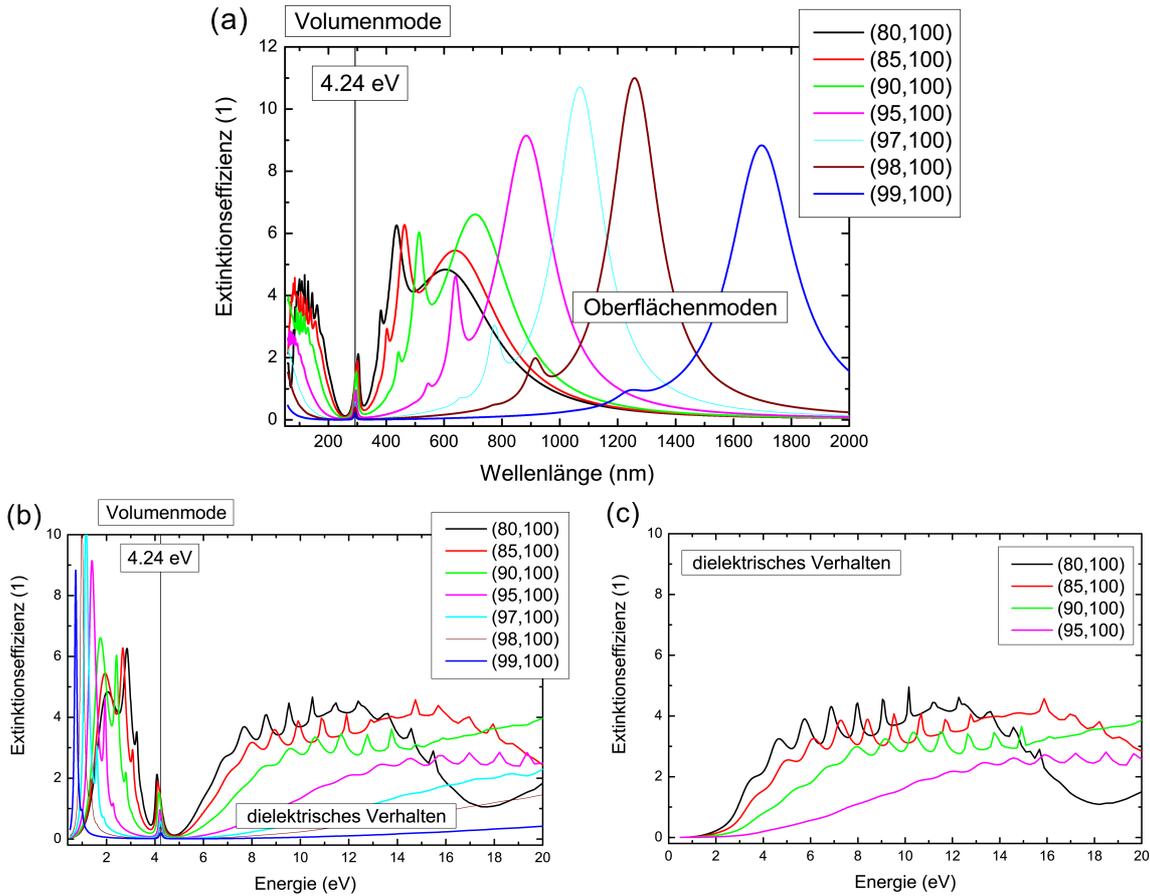


Abbildung 3.6: Mie-Spektren in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses bei gleichbleibendem äußeren Radius für eine Nanoshell aus Drude-Silber mit ladungsfreiem Kernmaterial $\epsilon = 1$ (Vakuum) (a) in Abhängigkeit der Wellenlänge (b) in Abhängigkeit der Energie, für eine bessere Sichtbarkeit des Hochenergiebereiches. Die senkrechte Linie kennzeichnet die Stelle der verschwindenden Permittivität bei 4.24 eV. (c) Mie-Spektren für dieselben Nanoshells, jedoch mit einer konstanten positiven Permittivität $\epsilon = 4.5$ des Shellmaterials. Man beachte die Übereinstimmung des Hochenergiebereiches zwischen Silbershells in 3.6(b) und dielektrischen Shells in 3.6(c).

ϵ_∞ kodierte Polarisierbarkeit der Ionenrümpfe, die eine indirekte Folge der Interbandübergänge darstellt. Solange ein freies Elektronengas vorhanden ist, dominiert dieses das optische Verhalten. Wird dessen Antwortgeschwindigkeit zu gering, wird das elektronische Metall zu einem optischen Dielektrikum (z. B. ITO). Die Spektren in Abbildung 3.6(c) wurden für dieselben Nanoshells mit Vakuumkern, allerdings einer konstanten Shell-Permittivität von $\epsilon = 4.5$ berechnet. Dieser Wert stellt für den Hochenergiebereich eine recht gute Näherung für die Permittivität des Drude-Silbers dar und dementsprechend exakt wird das spektrale Hochenergie-Verhalten der Silbershell durch die rein dielektrische Shell kopiert.

3.3 Numerische Untersuchungen zu Nanoshells

Nach den Fernfeldeigenschaften von Nanoshells beschäftigt sich dieser Abschnitt mit ihren Nahfeldeigenschaften [95]. Schließlich beruhen alle bisher erforschten plasmonischen Anwendungen auf der Ausnutzung der lokal verstärkten elektromagnetischen Felder von Oberflächenresonanzen. Im Bereich der Sensorik beispielsweise kann das Aspektverhältnis einer Shell derart gewählt werden, dass eine ihrer lokalisierten Moden mit einer optischen Anregungsfrequenz des zu untersuchenden Stoffes zusammenfällt [61]. Die Erkenntnisse dieses Abschnitts werden im weiteren Verlauf der Arbeit zur Herstellung eines optimierten Substrats für oberflächenverstärkte Ramanmessungen (surface enhanced Raman spectroscopy – SERS) genutzt. In dem abschließenden Kapitel 6 wird ein solches modifiziertes Substrat als Anwendungsbeispiel für die experimentelle Realisierung der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie [6] vorgestellt.

3.3.1 Die zweidimensionale Dimer-Geometrie

Die in diesem Abschnitt betrachteten zylindrischen Dimere dienen als Modellsystem für durchstimmbare plasmonische Substrate. Der wesentliche Beitrag zur Verstärkung des Ramansignals ist elektromagnetischen Ursprungs [6, 96] und wird durch das Nahfeld an der Oberfläche plasmonisch aktiver Partikel geliefert. Dieses Nahfeld wird maximal durch die Wechselwirkung eng benachbarter metallischer Partikel, die durch ihr Nahfeld die Resonanz des Gegenparts anregen und umgekehrt. Auf Oberflächen mit nanoskopischer Rauigkeit beobachtet man dementsprechend sogenannte „Hotspots“ (Heißpunkte), als Stellen extremer Feldverstärkung im Zwischenraum plasmonisch gekoppelter Partikel oder an Spitzen mit starker Krümmung [96]. Dimere¹³ aus Kugeln stellen das einfachste Modellsystem zur Beschreibung solcher Hotspots dar. Da häufig jedoch eine Anpassung der Resonanzpositionen an die Analyten erwünscht ist, werden in diesem Abschnitt etwas komplexere Dimere bestehend aus Nanoshells [30] betrachtet. Um den numerischen Aufwand gering zu halten, wurden die Berechnungen auf zwei Dimensionen beschränkt, weisen doch zylindrische Shell-Dimere die gleichen Charakteristika auf wie ihre sphärischen Verwandten [95]. Durch diesen sparsamen Einsatz von Ressourcen wurde eine ausführliche Parameterstudie und somit eine systematische Untersuchung von Nahfeldeffekten ermöglicht.

3.3.2 Modellierung mit Hilfe der Methode der finiten Elemente

Die Berechnungen innerhalb dieses Abschnitts wurde mit dem kommerziellen COMSOL Paket [97] durchgeführt, welches auf der Methode der finiten Elemente (FEM) beruht. FEM ist ein numerisches Verfahren zur Lösung partieller Differentialgleichungen unter vorgegebenen Randbedingungen. Der geometrische Raum wird hierbei durch eine Vernetzungsroutine

¹³Ein Dimer bezeichnet in dieser Arbeit zwei eng benachbarte Partikel.

in kleine Teilbereiche, die finiten Elemente, aufgeteilt. Das verwendete RF-Modul von Comsol löst die Wellengleichung 2.5 der klassischen Elektrodynamik im Frequenzraum durch die Umwandlung in eine Integralgleichung [98–100]. Innerhalb jedes finiten Elementes wird mithilfe von sogenannten Ansatzfunktionen eine lokale Approximation für die Felder \mathbf{E} und \mathbf{H} gesucht. Das Problem reduziert sich unter Einbeziehung der entsprechenden Randbedingungen auf die Lösung eines (häufig sehr großen) linearen Gleichungssystems mit dünn besetzter Koeffizientenmatrix, als Summe der Elementmatrizen. Ein Vorteil der Berechnungen im Frequenzraum ist die Einfachheit, mit der die Materialantwort der zu untersuchenden Systeme implementiert werden kann. Der Zusammenhang zur komplexen Permittivität ist im Frequenzraum multiplikativ, sodass für jede Frequenz reale, insbesondere auch stark dispersive, Materialeigenschaften angenommen werden können. Somit konnten im Rahmen der Modellierung, genauso wie in der analytischen Lösung, für Gold und Silber die einschlägigen Dünnschichtdaten [28] verwendet werden. Ein weiterer Vorteil von FEM ist die hochflexible Vernetzung durch die verschiedenen möglichen geometrischen Formen für die finiten Elemente. In dieser Arbeit wurde im zweidimensionalen trigonale sowie im dreidimensionalen tetraedrische Netzelemente verwendet. Damit werden die in der Plasmonik entscheidenden Grenzflächen wirklichkeitsgetreu wiedergegeben und unphysikalische Verstärkungseffekte vermieden.

Alternativen zu FEM Im Gegensatz zu FEM verwendet das häufig genutzte FDTD-Verfahren ein kubisches Gitter, das sogenannte Yee-Gitter, und rechnet in diskreten Zeitschritten, wobei sich die elektrischen Felder aus den magnetischen Feldern zum vorherigen Zeitpunkt ergeben und umgekehrt [101]. Zwar ist diese Methode numerisch sehr effizient, leidet durch das kubische Gitter jedoch unter sogenannten „staircase errors“, die einerseits unerwünschte Features in Spektren erzeugen können und andererseits eine vernünftige Darstellung physikalischer Größen auf den Rändern unmöglich machen [30, 102]. Eine interessante Entwicklung in dieser Richtung ist ein Verfahren, welches die Lösung der Wellengleichung im Zeitraum mit der flexiblen Vernetzung von FEM in sich vereinigt. Erste Resultate der sogenannten „discontinuous Galerkin time-domain“ Methode sind kürzlich veröffentlicht worden [103–105].

Geometrie und Modellierung Die zur Simulation verwendete Standard-Geometrie, dargestellt in Abbildung 3.7, besteht aus zwei Nanoshell-Zylindern in Luft mit äußerem Radius von 50 nm und einem Zwischenraum von 2 nm. Der Abstand zwischen den Shells wurde derart gewählt, dass er gering genug ist, um eine starke Kopplung zu ermöglichen, aber nicht so gering, dass man Quanteneffekte wie z. B. tunnelnde Elektronen einbeziehen müsste [71, 106]. Das kreisförmige Simulationsgebiet hat eine Fläche von $2 \mu\text{m}^2$ und wird von sogenannten „perfectly matched layers“ (PML – perfekt angepasste Schichten) eingefasst. Diese PML stellen Gebiete starker Absorption dar und verhindern numerische Fehler durch unerwünschte Rückstreuungen [99]. Die Konvergenz der Modelle wurde für verschiedene Netzdichten ge-

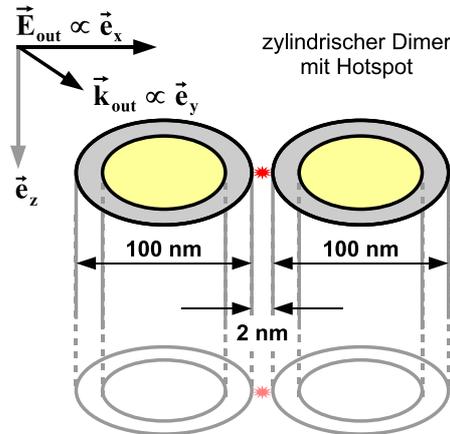


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der in die Simulation eingehenden zweidimensionalen Geometrie [95]. Grau dargestellt ist die implizierte Fortsetzung in die dritte Dimension.

testet, ausgewertet wurden dabei die jeweiligen Spitzenwerte der elektrischen Feldstärke im Hotspot des Dimers. Es stellte sich heraus, dass eine Anzahl von nur drei Netzelementen im Zwischenraum ausreichen, um sowohl schnelle Konvergenz als auch die gewünschte Genauigkeit zu garantieren. Um die Gesamtzahl der zu berechnenden Elemente gering zu halten, wurde ein der Geometrie angepasstes Netz mit maximalen Elementgrößen von 1 nm an allen Rändern des Dimers gewählt, welches im Dimerzwischenraum zusätzlich um eine Stufe verfeinert wurde. Letztlich ergab sich daraus ein Netz mit Elementgrößen um 50 nm an den äußeren Rändern, aber einem extrem dicht vernetzten sensiblen Bereich mit Elementgrößen von etwa 4 Å im Dimerzwischenraum.

Wie in den Mie'schen Rechnungen wurde auch das Dimer-Streuproblem für den Einfall ebener Wellen gelöst. Vorherige Berechnungen an Dimeren zeigten erwartungsgemäß die größte Kopplung für eine Polarisierung des einstrahlenden elektrischen Feldes entlang der Dimer-Achse [30]. Deshalb beschränken sich die Untersuchungen auf folgenden Fall: Der \mathbf{k} -Vektor der einfallenden Welle zeigt in y -Richtung und das elektrische Feld schwingt entlang der Dimer-Achse in x -Richtung. Die Wellenlänge wird zur Berechnung der Spektren von 200 nm bis 1000 nm in 1-nm-Schritten variiert.

Der zweidimensionale Charakter dieser Geometrie zeigt sich gegenüber ihrem dreidimensionalen Gegenstück darin, dass Zylinder sowohl schwächere Resonanzen als auch verschobene Resonanzpositionen im Vergleich zu Kugeln besitzen [107]. Dennoch stellt das Dimersystem aus Zylindern ein ideales Modellsystem dar, innerhalb dessen Nahfeldeffekte sowie Kopplungsphänomene im Rahmen schneller und zuverlässiger 2D-Simulationen untersucht werden können.

Vergleich mit Mie-Resultaten Bevor im nächsten Abschnitt das Dimersystem untersucht wird, soll die Verlässlichkeit der Modellierung geprüft werden. Im Zweidimensionalen kann das Streuproblem des unendlich langen Zylinders analytisch gelöst werden. Eine Fortran-

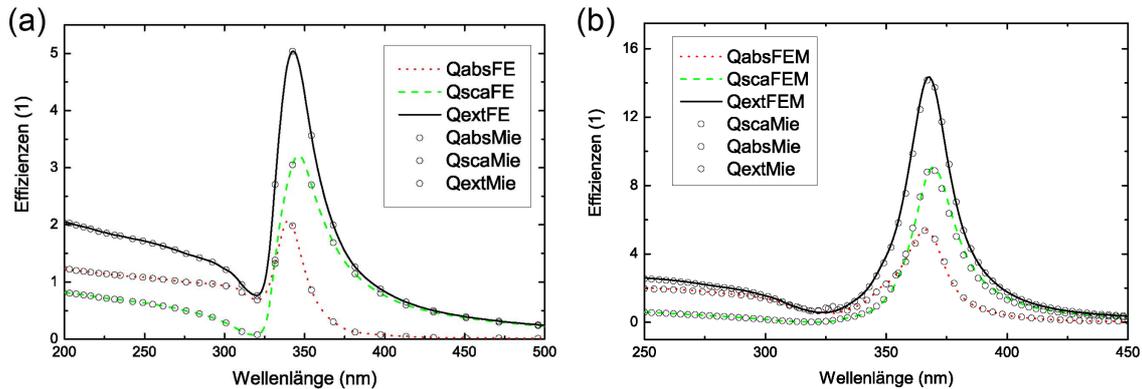


Abbildung 3.8: Vergleich der analytischen Lösung nach Mie für einen unendlich langen Silberzylinder mit 30 nm Radius und für eine Silberkugel mit ebenfalls 30 nm Radius unter senkrechtem Lichteinfall mit den zweidimensionalen bzw. dreidimensionalen FE Simulationen [95].

Routine nach Bohren und Huffman [21] liefert die exakte Lösung für den senkrechten Einfall einer ebenen Welle. Für den dreidimensionalen Fall ist das analytische Standardbeispiel der kugelförmige Streuer, ebenfalls exakt lösbar mit einer Fortran Routine nach Bohren und Huffman [21]. An diesen beiden Lösungen muss sich die Modellierung messen lassen.

Die Abbildungen 3.8 (a) und (b) zeigen den Vergleich der Fernfeld-Eigenschaften der analytischen Lösung mit den Modellen für Zylinder (2D) und Kugel (3D). Dargestellt sind die Effizienzen der Absorption (rot), Streuung (grün) und Extinktion (schwarz), die jeweils eine sehr gute Übereinstimmung mit den Mie'schen Resultaten zeigen. Als interessante Beobachtung fällt auf, dass für den zweidimensionalen Fall nicht nur die Resonanzposition (blau-) verschoben ist, sondern auch die Form der Resonanz eine andere ist. Das veränderte Linienprofil ist Fano-artig [108], was durch die Wechselwirkung der Dipolresonanz mit den kontinuierlichen Interbandübergängen des Silber beginnend bei 4 eV (entsprechend 310 nm) erklärbar ist.¹⁴ Fano-Profile sind im letzten Jahr zu einem vielbeachteten Thema in der Plasmonik geworden [109], insbesondere unter dem Stichwort der Plasmon-induzierten Transparenz (PIT) [110] als der plasmonischen Entsprechung von elektromagnetisch induzierter Transparenz (EIT) [111].

Nicht dargestellt in den Abbildungen 3.8 (a) und (b) ist die vollständige Nahfeldinformation, die im Rahmen der FEM Modelle für jede betrachtete Wellenlänge zur Verfügung steht und auf die sich die folgenden Abschnitte konzentrieren werden.

3.3.3 Silber-Dimere mit einem dielektrischen Kern

Kugelförmige Nanoshells mit einem dielektrischen Kern besitzen eine komplexe Resonanzstruktur mit durchstimmbaren Resonanzen, die im Allgemeinen durch das Hybridisierungsmodell beschrieben werden [68]. Das gleiche Verhalten zeigt sich in einer pseudo-dreidimensionalen Core-Shell-Struktur wie den betrachteten unendlich ausgedehnten Zylindern [95]. Durch die

¹⁴Ganz allgemein beobachtet man Fano-Profile auch im Rahmen der klassischen Physik bei Wechselwirkung/Überlapp eines diskreten Zustandes mit einem Kontinuum von Zuständen

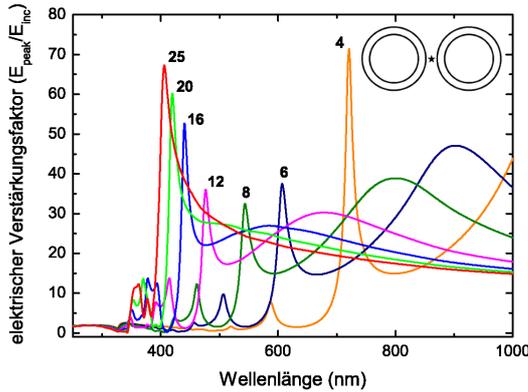


Abbildung 3.9: Elektrische Spitzenwerte E_{peak}/E_{inc} von Zylinderdimeren mit einem äußeren Radius von 50 nm und Silber-Shelldicken von 25, 20, 16, 12, 8, 6, 4 nm von rot nach orange mit dielektrischem Kern [95]. Die eingebettete Abbildung zeigt den Punkt, an welchem die lokale Feldstärke ausgewertet wird.

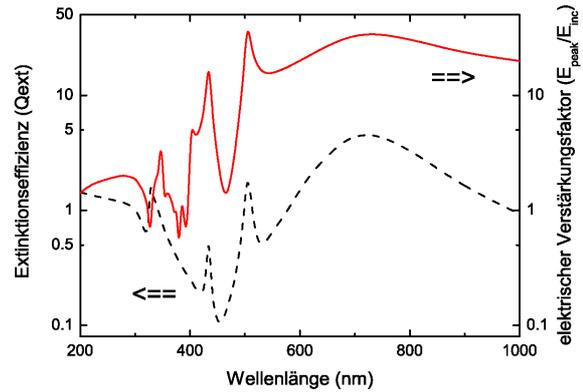


Abbildung 3.10: Elektrischer Verstärkungsfaktor $f = E_{peak}/E_{inc}$ und Extinktionseffizienz Q_{ext} eines (40,50) - Zylinderdimers mit Silbershell und dielektrischem Kern berechnet via FEM [95].

Visualisierung der Polarisationsladungen [107] kann man direkt die Vorhersagen zur Plasmonkopplung zwischen innerer und äußerer Oberfläche der Core-Shell-Struktur prüfen. Zur Darstellung der Oberflächenladungen wurde eine stark nichtlineare Skala genutzt, da andernfalls die Ladungsverteilung an den Dimerpolen durch die starke Lokalisierung der Plasmonen in unmittelbarer Nähe des Zwischenraums versteckt würde. Figure 3.9 zeigt die Spektren der lokalen Feldverstärkung von Zylinderdimeren mit einem Radius von 50 nm und variierenden Silber-Shelldicken von 4 bis 25 nm. Die Durchstimbarkeit ist sofort erkennbar: Mit abnehmender Shelldicke beobachtet man eine Rotverschiebung der angeregten Resonanzen, was in dieser Geometrie eine Variation der Moden in einem Bereich von 450 bis hin zu 1500 nm erlaubt. Im Falle sehr großer Shelldicken nähert sich das Verhalten dem des reinen Silberzylinder-Dimers mit einer starken lokalen Resonanz bei 400 nm. Angemerkt sei an dieser Stelle, dass die Ordinate den Faktor der lokalen Feldverstärkung $f = \mathbf{E}_{peak}/\mathbf{E}_{inc}$ anzeigt. Ein erreichbarer Faktor von $f = 40$ würde nach der „Daumenregel“ (siehe Kapitel 6.2) zu einer SERS Intensitätssteigerung im Bereich von 10^5 führen.

Zum Verständnis des Nahfeldverhaltens von Core-Shell-Strukturen konzentriert sich dieser Modellierungsabschnitt auf die Effekte der Kopplungsphänomene zwischen den Grenzflächen. Für den Fall des (40,50) Zylinderdimers, dessen Resonanzen sich im sichtbaren Bereich befinden, wurde eine detaillierte Nahfeldanalyse durchgeführt. In der Abbildung 3.10 ist die Extinktionseffizienz dem lokalen Verstärkungsfaktor f gegenübergestellt. Es wird unmittelbar klar, dass durch den Übergang vom Nah- zum Fernfeld Informationen zu den Resonanzpositionen verloren gehen. Während die Extinktion vier spektrale Moden aufweist, bezeichnet als symmetrische dipolare (723 nm), quadrupolare (505 nm) und hexapolare (343 nm) sowie eine antisymmetrische Resonanz, zeigt das Nahfeld eine Vielzahl zusätzlicher Feldspitzen im

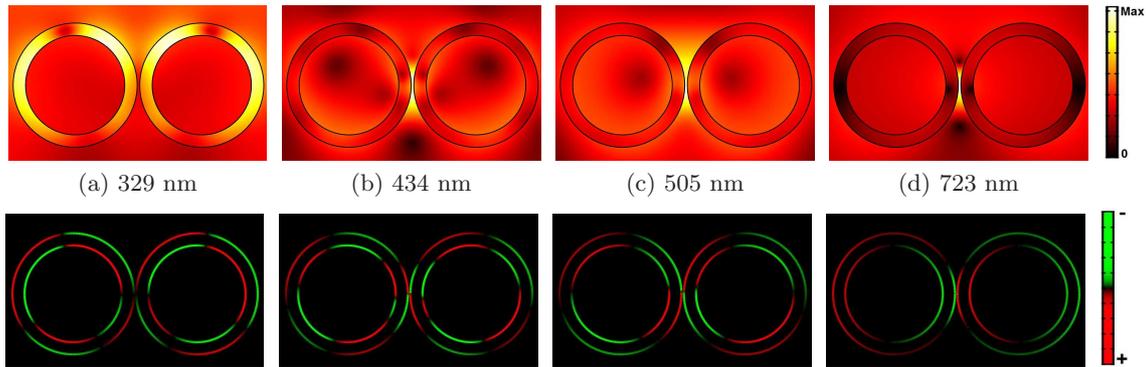


Abbildung 3.11: Visualisierung der Plasmaresonanzen des Ag@diel (40,50)-Zylinderdimers [95]. Die Oberflächenplots von (a), (b), (c) und (d) zeigen den lokalen elektrischen Verstärkungsfaktor E_{peak}/E_{inc} während darunter die entsprechenden Polarisationsladungen dargestellt sind.

Bereich kurzer Wellenlängen¹⁵. Charakteristisch in dieser Geometrie ist eine Fernfeldmode bei etwa 330 nm, welche für alle Aspektverhältnisse der Core-Shell-Strukturen beobachtbar ist und die *keine* lokale Feldverstärkung mit sich bringt. Weiterhin ist bemerkenswert, dass erwartungsgemäß die relativen Resonanzstärken in Fern- und Nahfeld einander nicht entsprechen. Dieser Unterschied wird umso ausgeprägter je kleiner die Shelledicken werden. Allgemein tendiert das Fernfeld dazu, die lokale Feldverstärkung von Moden höherer Ordnung zu unterschätzen, da diese ein geringeres Gesamt-Dipolmoment und somit eine geringere Streueffizienz aufweisen. Demnach ist es nicht angemessen, die spektralen Positionen optimaler SERS-Intensitäten mittels Fernfeld-Berechnungen abzuschätzen [30].

In Abbildung 3.11 finden sich Oberflächendarstellungen für jede der Fernfeldresonanzen im (40,50)-Zylinderdimer. Die Farbskala der oberen Reihe kodiert die normierten zeitgemittelten elektrischen Feldstärken, welche für optische und spektroskopische Messungen entscheidend sind. Zum Vergleich wurde das einfallende Feld Eins gesetzt, demzufolge zeigen die Plots direkt den lokalen Verstärkungsfaktor f . Die symmetrisch gekoppelten Moden bei Wellenlängen von 434, 505 und 723 nm zeigen ein im Dimerzwischenraum stark lokalisiertes elektromagnetisches Feld. In der unteren Reihe von 3.11 findet sich jeweils die Verteilung der entsprechenden Polarisationsladungen auf den Grenzflächen. Die Farbkodierung zeigt negative (grün) und positive (rot) Ladungen, und damit die Art der Plasmonkopplung, an.¹⁶ Wie vorhergesagt [30, 106] hat die Resonanz mit der niedrigsten Energie (siehe Abb. 3.11(d)) dipolaren Charakter mit $f = 34$ bei einer symmetrischen Kopplung zwischen inneren und äußeren Oberflächen. Aufgrund des großen Oberflächenbereichs möglicher dipolarer Ladungsverteilungen und einem starken effektiven Dipolmoment, weist diese Resonanz eine große Halbwertsbreite auf und ist entsprechend leicht anregbar. Im Gegensatz dazu ist die Resonanzbreite der stark lokalisierten

¹⁵Diese zusätzlichen Moden können im Rahmen der Hybridisierung als Kopplung von Oberflächenmoden verschiedener Ordnung verstanden werden [30].

¹⁶Zu beachten ist, dass die Oberflächenladungen in der Zeit oszillieren im Gegensatz zum Feldverstärkungsfaktor, welcher zeitlich konstant ist.

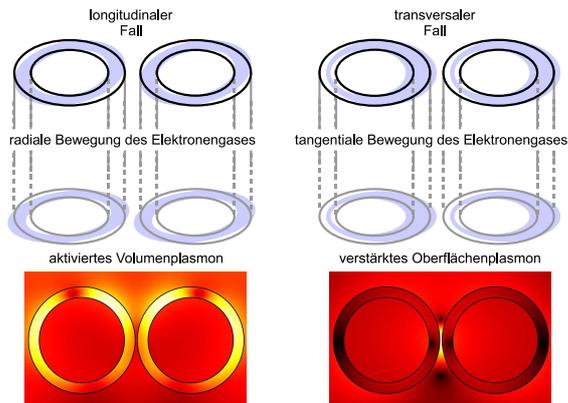


Abbildung 3.12: Schema der unterschiedlichen physikalischen Natur der Plasmonanregung in der zylindrischen Core-Shell Geometrie [95]. (a) Die antisymmetrische Mode entspricht einem Volumenplasmon und (b) die symmetrische Mode kann als verstärkte Oberflächenmode identifiziert werden.

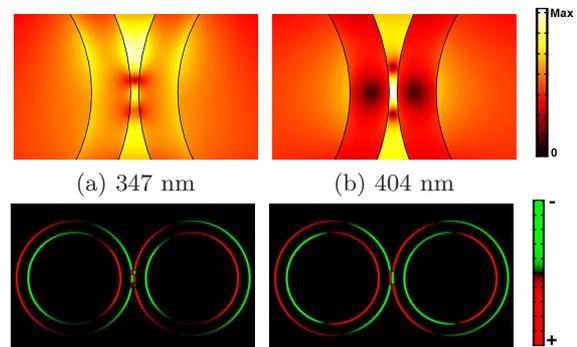


Abbildung 3.13: Visualisierung der Plasmonresonanzen des (40,50)-Zylinderdimers bestehend aus Silbershells [95]. Die Oberflächendarstellungen (a) und (b) zeigen den lokalen elektrischen Verstärkungsfaktor f während die entsprechenden Polarisationsladungen darunter gezeigt sind.

quadrupolaren symmetrischen Mode (Abb. 3.11(c)) gering. Das etwas in Ausbreitungsrichtung der einfallenden Welle verschobene Feldmaximum ist mit $f = 43$ sogar größer als dasjenige der Dipolresonanz. Aufgrund der schwächeren Streueffizienz ist diese Resonanz im Fernfeld unterrepräsentiert. Wiederum sind die symmetrische Ladungsverteilung sowie der quadrupolare Charakter der Mode in der Darstellung der Oberflächenladung deutlich erkennbar. Die symmetrische Resonanz bei der größten Energie, sichtbar im Extinktionsspektrum bei 434 nm (Abb. 3.11(b)), ist hexapolar. In diesem Falle ist die Lokalisierung im Dimerzwischenraum exzentrisch, was bedeutet, dass die größten Feldverstärkungen mit $f = 23$ etwa 5 nm über und unter dem Zentrum des Dimerzwischenraums auftreten.

Der interessanteste Effekt tritt für die antisymmetrische Resonanz bei 329 nm auf. Dessen dreidimensionales Gegenstück wurde in der Literatur als dipolare antisymmetrische Kopplung bezeichnet [67]. Jedoch erkennt man in der Darstellung der Polarisationsladungen in Abbildung 3.11 (a) einen quadrupolaren Charakter. Außerdem zeigt diese Mode anstelle des verstärkten elektrischen Feldes im Dimerzwischenraum sogenannte „Shining Shells“ (leuchtende Shells), welche einem starkem elektrischen Feld zwischen inneren und äußeren Shelloberflächen entsprechen. Die Ausdehnung dieser Anregung überspannt im Gegensatz zu den Oberflächenmoden das gesamte Elektronengasvolumen. Aufbauend auf den vorhergehenden Abschnitt und unter Beachtung der Tatsache, dass diese Resonanz am Punkt des verschwindenden Realteils der Silber-Permittivität bei einer Energie von 3.8 eV liegt, wählen wir die Bezeichnung Volumenplasmon [82]. In diesem Zusammenhang geben die „Shining Shells“ den entscheidenden Hinweis auf die Ladungstrennung [88] in der Anregung einer Volumenmode im Gegensatz zu einer Mode ohne nennenswerter Kopplung, welche dieselbe Ladungsverteilung an den Shelloberflächen aufweist.

In der Abbildung 3.12 ist das einfache physikalische Bild 3.3 zur Erklärung beider Anregungsarten in der zweidimensionalen Geometrie dargestellt. Folgt man dieser Darstellung, so können die symmetrischen Moden als „normale“ lokalisierte Oberflächenanregungen verstanden werden, verstärkt durch ein innerhalb des Kerns agierendes treibendes Feld. Im Gegensatz dazu ist die Hochenergiemode eine Volumenmode, welche an der Stelle der verschwindenden Permittivität in der speziellen Shellgeometrie angeregt werden kann („aktiviertes“ Volumenplasmon) [82]. Neben Anregung und Symmetrie (siehe Kapitel 3.2), soll an dieser Stelle ein Blick auf die zusätzlichen Feldspitzen unterhalb einer Wellenlänge von 400 nm in Nahfeldspektrum von Abbildung 3.10 geworfen werden.

Abbildung 3.13 zeigt Oberflächendarstellungen zu zwei Feldspitzen zwischen quadrupolarer Volumenmode (bei 329 nm) und hexapolarer Oberflächenmode (bei 434 nm). Auf den ersten Blick wird der Oberflächencharakter dieser „Zwischenmoden“ (ebenso wie derjenigen oberhalb von 450 nm) klar; „Shining Shells“ sind nicht zu beobachten. Die Zwischenmode niedrigster Energie ist als Schulter der Hexapolaranregung bei 404 nm in Abbildung 3.10 sichtbar. In der Darstellung des lokalen Verstärkungsfaktor in 3.13 (b) wird die starke Lokalisation der Mode im Dimerzwischenraum deutlich. In der Sprache der Plasmonkopplung, ist in dieser Resonanz ein quadrupolares Plasmon auf der Oberfläche an ein dipolares Plasmon auf der inneren Shellfläche gekoppelt. Zwangsläufig jedoch führt diese Betrachtungsweise zur offenen Frage der Symmetrie der Anregung. Während die Region um den Hotspot für eine symmetrische Kopplung spricht, zeigt das Dimer global eine antisymmetrische Ladungsverteilung.

Alternativ dazu kann dieses Verhalten mit dem Bild der verstärkten Oberflächenmoden verstanden werden: Bei einer Photonenenergie von 3 eV ist das Elektronengas zu langsam, um dem Feld in tangentialer Richtung über die gesamte Oberfläche zu folgen. Demnach ist die Elektronenbewegung auf einen kleinen Bereich beschränkt und man erhält eine stark auf den Dimerzwischenraum lokalisierte, quadrupolare Oberflächenmode auf der äußeren Shellfläche. Bei diesen Energien ist das Feld außerdem nicht in der Lage die Shell vollständig zu durchdringen, also existiert auch kein inneres treibendes Feld und man beobachtet infolgedessen keine symmetrische Ladungsverteilung. Das Verhalten wird dementsprechend ausschließlich durch die Silberoberfläche in direkter Nähe des Dimerzwischenraums bestimmt; das Feld kann kaum etwas von der Shellstruktur „wahrnehmen“. Dieselbe Art der Plasmonanregung tritt für die Mode höherer Energie in Abbildung 3.13 (a) bei 347 nm auf. Dort findet man eine stark auf den Dimerzwischenraum lokalisierte, hexapolare Mode auf der äußeren Oberfläche, wobei die Bewegungsreichweite des Elektronengases noch geringer ist. Wieder beobachtet man keine spezifische Kopplung zur inneren Shelloberfläche und die kollektive Elektronengasbewegung ist auf die äußere Silber-Oberfläche zwischen den Zylindern beschränkt.

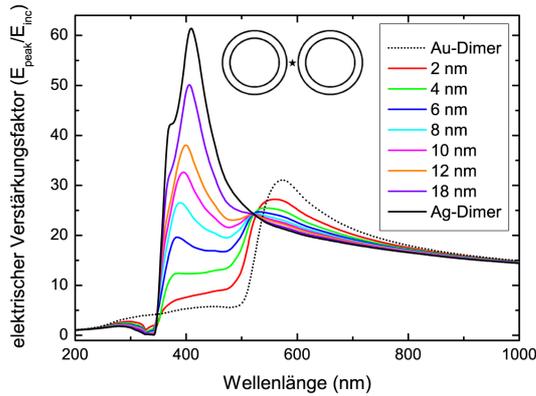


Abbildung 3.14: Lokaler elektrischer Verstärkungsfaktor f von Zylinderdimeren bestehend aus Goldkernen mit verschiedenen Silber-Shelldicken [95]. Zum Vergleich sind ebenfalls die Spektren reiner Silber- sowie reiner Gold-Zylinderdimere dargestellt. Die eingebettete Abbildung zeigt den Punkt, an welchem die lokale Feldstärke ausgewertet wird.

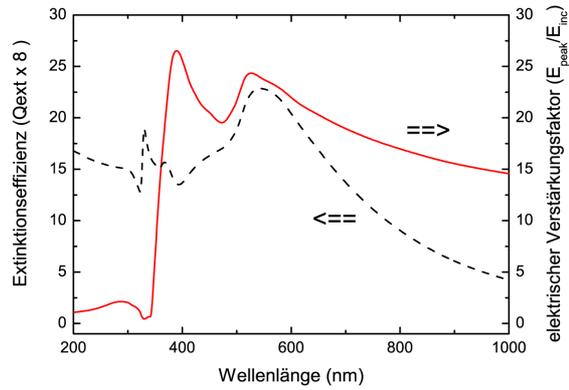


Abbildung 3.15: Lokaler elektrischer Verstärkungsfaktor f und Extinktionseffizienz Q_{ext} eines $(42,50)$ -Zylinderdimers, welcher die zwei koexistierenden Silber- und Gold-Plasmonmoden aufweist [95]. Die Stärke der Extinktion spiegelt nicht den lokalen Verstärkungsfaktor wieder.

3.3.4 Dimere mit einem metallischen Kern

In der Literatur existieren zahlreiche theoretische Untersuchungen, die sich mit bimetallicen, sphärischen Nanostrukturen beschäftigen [112–115]. Jede dieser Abhandlungen ist auf Fernfeldberechnungen beschränkt. Diese Berechnung zeigen die Koexistenz der Plasmon-Polariton-Resonanzen von Kern- und Hüllenmaterial in Abhängigkeit der Shelldicke. Entsprechende experimentelle Messungen bestätigten diese Ergebnisse, sofern keine Legierungsbildung auftritt [115].

In diesem Abschnitt sollen bimetalliche Zylinderdimere mit konstantem äußeren Radius aber variierender Shelldicke untersucht werden. Die Modelle wurden für Shelldicken von 2 nm bis hin zu 30 nm in Schritten von 2 nm aufgesetzt; wieder wird die elektrische Feldstärke im Zentrum des Dimerzwischenraums ausgewertet. Hier nicht dargestellte Untersuchungen zeigen, dass für den Fall von zylindrischen Silberkernen mit Goldbeschichtung die Resonanz des Silberkerns stark unterdrückt wird. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch die hohe Absorption von Gold im Bereich um 400 nm (siehe Abschnitt 2.3.2 zu Permittivitäten), dem typischen Wellenlängenbereich der Silberresonanzen. Aus diesem Grunde zeigen nur die Spektren sehr dünner Goldshells das Vorhandensein des Silberkerns und schon eine Shelldicke von 8 nm ist ausreichend, um den Einfluss des Kernmaterials vollständig zu unterdrücken. Dementsprechend werden in diesem Abschnitt nur verlustarme Silbershells mit Goldkern besprochen.

In Abbildung 3.14 sind Spektren des lokalen Feldverstärkungsfaktors f für ausgewählte Zylinderdimere mit einem konstanten äußeren Radius von 50 nm dargestellt. Aufgrund der geringen Absorption von Silber im gesamten sichtbaren Bereich, kann man zwei definierte Peaks unterscheiden. Beide zeigen die Anregung lokalisierter Oberflächenmoden an, und zwar derjenigen auf der Silbershell bei etwa 400 nm und derjenigen des Goldkern bei etwa 550 nm.

Aufgrund der Durchlässigkeit der Silbershell im Bereich von 550 nm bleiben die Kernresonanzen bis zu einer Shelldicke von etwa 18 nm sichtbar. Die Oberflächenmode des Goldkerns zeigt mit zunehmender Shelldicke eine leichte Verschiebung hin zu höheren Energien (Blauverschiebung), während die Mode der Silbershell sich mit abnehmender Shelldicke zu höheren Energien verschiebt. In beiden Fällen liefert das einen Hinweis darauf, dass in diesen Fällen bevorzugt Moden höherer Ordnung angeregt werden.

Das Beispiel für die ausführliche Nahfelduntersuchung sei diesmal das (42,50)-Zylinderdimer. In der Abbildung 3.15 ist sowohl die Extinktion¹⁷ als auch der lokale elektrische Verstärkungsfaktor f im Dimerzwischenraum dargestellt. Im Nahfeld erkennt man die beiden lokalisierten Oberflächenanregungen von vergleichbarer Stärke mit $f = 25$ bei 395 nm und bei 526 nm, herrührend von Silbershell und Goldkern. Bemerkenswerterweise zeigt das Fernfeld (respektive die Extinktion) einen zusätzlichen Peak bei 330 nm, der Position des verschwindenden Realteils der Permittivität von Silber. Diese Beobachtung stützt die getroffene Annahme zur physikalischen Natur dieser Mode als einer Volumen-anregung, wie sie im Falle dielektrischer Kerne beschrieben wurde. Entsprechend einer typischen Volumen-anregung ist das Volumen-plasmon der Silbershell unabhängig vom Material des Kerns.

Für einen metallischen Kern existiert kein inneres treibendes Feld, weshalb die völlig andere Resonanzstruktur in Abbildung 3.14 auftritt. Man beobachtet weder zusätzlich auftretende Oberflächenmoden höherer Ordnung noch die starke Rotverschiebung mit abnehmender Shelldicke durch das zunehmende treibende Feld im Innern. Allerdings ist der metallische Kern an sich plasmonisch aktiv, was aufgrund der Durchlässigkeit der Silbershell im Spektrum sichtbar wird. Dementsprechend erzeugt der Kern eine Resonanz bei der für Gold typischen Wellenlänge oberhalb von 500 nm.

Unter dem Gesichtspunkt der Anwendbarkeit von Core-Shell-Strukturen für SERS beginnen die Unterschiede zwischen Nah- und Fernfeld bedeutsam zu werden. Das untersuchte (42,50)-Zylinderdimer hat zwei für die Anregung von Molekülbindungen nutzbare Bänder bei 400 und bei 550 nm. Denkbar sind somit SERS-Substrate mit denen zwei unterschiedliche Analyten, die bei den jeweiligen Wellenlängen Raman-aktiv sind, nachgewiesen und unterschieden werden können. Die entscheidende Information für SERS-Anwendungen ist dabei im Nahfeld kodiert. Das Fernfeld ist im Gegensatz dazu von verschiedensten Prozessen beeinflusst. Zwar korrespondiert die Absorption mit einer lokalen Feldverstärkung im Falle der Oberflächenmoden, dies gilt jedoch nicht für die Volumen-anregung. Außerdem überdecken starke Streueffizienzen aufgrund großer Gesamt-Dipolmomente das lokale Verhalten.

Für ein genaues Verständnis der auftretenden resonanten Moden sind in Abbildung 3.16 für drei Resonanzpositionen die Oberflächendarstellungen des lokalen Verstärkungsfaktors f mit den entsprechenden Polarisationsladungen darunter gezeigt. Für die Anregung des Goldkerns, welche im Fernfeld bei 546 nm auftritt, zeigt die Darstellung der Polarisationsladungen

¹⁷Die Extinktion ist zu Darstellungszwecken mit dem Faktor 8 multipliziert.

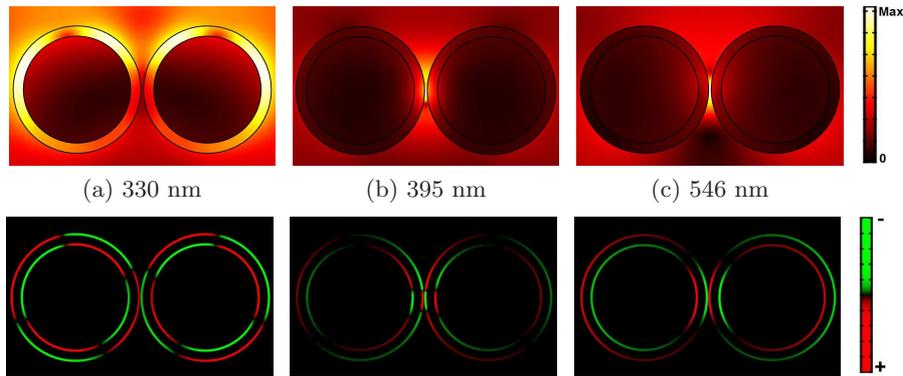


Abbildung 3.16: Visualisierung der Plasmonresonanzen eines (42,50)-Zylinderdimers mit Goldkern und Silberhülle [95]. Die Oberflächenplots (a), (b) und (c) zeigen den lokalen elektrischen Feldverstärkungsfaktor f , während darunter die entsprechenden Polarisationsladungen dargestellt sind.

in 3.16 (c) einen dipolaren Charakter mit antisymmetrischer Ladungsverteilung zwischen innerer und äußerer Silbershelloberfläche. Der Antisymmetrie liegt allerdings im Gegensatz zur Volumen Anregung keine echte Ladungstrennung innerhalb der Shell („Shining Shells“) zugrunde, sondern nur die Fortsetzung der Oberflächenmode an der inneren Goldfläche. Die Resonanz des Kerns wird demnach an der äußeren Oberfläche durch die geringen Verluste in der Silbershell sichtbar. Interessanterweise beobachtet man eine Verschiebung hin zu höheren Energien für das Maximum des Verstärkungsfaktors f im Vergleich zur Fernfeldresonanz.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich für die Nahfeldresonanz des Silbers in Abbildung 3.16 (b) bei 395 nm, wo sich die äußere Quadrupolresonanz bis zur inneren Oberfläche fortsetzt. In diesem Falle wird das Extinktionsmaximum in Abbildung 3.15 bei einer niedrigeren Wellenlänge von 367 nm erreicht, was erneut die Wichtigkeit von Nahfeldbetrachtungen bestätigt.

Für die verbleibende Resonanz bei 330 nm treten interessante Phänomene auf. Die elektrische Feldverteilung in 3.16 (a) zeigt „Shining Shells“, welche auf die Ladungstrennung zwischen innerer und äußerer Oberfläche und demnach auf eine volumenartige Anregung mit radialer Elektronengas-Bewegung hinweisen. Wie im Falle der dielektrischen Kerne sind die Oberflächenladungen antisymmetrisch verteilt und zeigen einen quadrupolaren Charakter der Anregung. Da die Elektronengasschwingung im Volumen konzentriert ist, zeigt diese Mode einerseits keine Nahfeldverstärkung im Dimerzwischenraum und ist andererseits absorptionsdominant. Im Gegensatz zur typischen antisymmetrischen Anregung im Modell der Plasmonhybridisierung erlaubt die hier vorgestellte Interpretation eine Erklärung dieser Resonanz unabhängig von dem speziellen Kernmaterial.

Die Finite-Elemente-Untersuchung an den quasi-dreidimensionalen Core-Shell-Strukturen führt demnach auf denselben Schluss bezüglich der optischen Anregbarkeit von Volumenmoden: Die Anregung von Volumenplasmonen durch direkten Lichteinfall ist möglich, und zwar bei derjenigen Photonenenergie, welche der natürlichen Plasmafrequenz des Shellmaterials entspricht. Weiterhin zeigte sich, dass diese Art der Anregung keine verstärktes Nahfeld

aufweist, aber aufgrund ihrer Absorptionsdominanz mit einer starken lokalen Erwärmung einhergehen sollte. Die betrachteten Core-Shell-Strukturen können also einerseits für die spektroskopische Anwendung in SERS, aber möglicherweise auch für therapeutische Anwendungen zur Krebsbekämpfung verwendet werden.

3.4 Fazit von Kapitel 3

In diesem Kapitel zum Modellsystem Nanoshell wurden aufbauend auf die elektrodynamischen Grundlagen wesentliche plasmonische Effekte eines Core-Shell-Systems untersucht. Neben der schon bekannten Durchstimbarkeit der Resonanzen, welche wie hier gezeigt auch für zylindrische Systeme auftritt, wurde die Wichtigkeit einer sorgfältigen Nahfeldanalyse für spektroskopische Anwendungen herausgestellt. Diese Erkenntnisse werden in einem folgenden Kapitel zur experimentellen Realisierung von, wesentlich komplexeren, für SERS optimierten Substraten von Nutzen sein.

Als „Nebenprodukt“ der analytischen und numerischen Untersuchungen wurde die direkte Lichtanregung von Volumenmoden in der Nanoshell-Geometrie festgestellt. Alternativ zu dem bisher vorherrschenden Modell der Plasmonhybridisierung wurde ein intuitives physikalische Bild vorgestellt, welches sowohl die Verstärkung und Verschiebung der lokalisierten symmetrischen Oberflächenanregungen als auch die „Aktivierung“ des Volumenplasmons erklärt.

4 Die Herstellung plasmonischer Nanostrukturen auf Basis elektronenstrahlinduzierter Abscheidung

Nachdem im vorangegangenen Kapitel das Verständnis plasmonischer Effekte vertieft wurde, widmet sich dieses Kapitel der Herstellung von plasmonischen Strukturen. Dabei werden die Wirkungsweise, Vor- und Nachteile und die experimentelle Realisierung des Verfahrens der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung aufgezeigt. Außerdem wird erstmalig eine vollständige Entfernung der Kohlenstoffverunreinigungen aus den Depositen unter Formerhaltung der Nanostrukturen demonstriert. Dadurch entstehen multikristalline Gold-Nanostrukturen in der gewünschten funktionellen Form und Reinheit mit Strukturdetails kleiner als 100 nm.

4.1 Vorbetrachtung und Motivation

Die Vielfalt von Methoden zur Nanostrukturierung ist enorm und erschließt zahlreiche Anwendungen. Für viele dieser Anwendungen wird eine weitere Miniaturisierung vorangetrieben, so auch im Bereich der Plasmonik [3]. Bisher werden für plasmonische Anwendungen im Wesentlichen die Elektronenstrahl-Lithografie [116, 117] sowie das definierte Ausfräsen mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls [118, 119] verwendet.

Sowohl die Verwendung eines Elektronenstrahls als auch die Verwendung des Ionenstrahls garantieren eine hohe Auflösung, bis in den sub-50-nm- [120, 121] bzw. sub-100-nm-Bereich [122, 123] hinein für Elektronen- bzw. Ionenstrahl. Beide Techniken sind auf zweidimensionale Strukturierungen beschränkt, was im Falle der Elektronenstrahl-Lithografie mittels einer Schicht-Stapel-Technik [124] umgangen werden kann. So kann beispielsweise durch das

sequentielle Erzeugen aufeinander gestapelter optisch aktiver Schichten¹, die eine regelmäßige Anordnung von U-förmigen Goldresonatoren enthalten, ein Metamaterial erzeugt werden [124].

Eine weitere Methode zur Herstellung metallischer Nanostrukturen stellt die optische Lithografie dar [125]. Die Verwendung eines kohärenten Lichtstrahls ermöglicht eine unmittelbare dreidimensionale Strukturierung. Allerdings auf Kosten der Auflösung, deren Größenordnung bei der optischen Lithografie durch die verwendete Lichtwellenlänge gegeben ist und demnach maximal den Submikron-Bereich erreicht. Bei dem sogenannten „Direct-Laser-Write“ Verfahren „schreibt“ ein Laser die gewünschten Strukturen in einen Block aus transparentem Fotolack, indem auf ausgewählte Positionen darin fokussiert wird. An den belichteten Stellen wird der Lack ausgelöst und es entsteht eine Negativform, die mithilfe eines elektrochemischen Verfahrens mit Gold aufgefüllt wird [17]. Kürzlich wurde nach dieser Methode ein Metamaterial bestehend aus einer regelmäßigen Anordnung von Gold-Helizes vorgestellt [17], welches mit Schraubendurchmessern von etwa einem Mikrometer im Wellenlängenbereich von 2 μm bis etwa 10 μm als zirkularer Polarisator aktiv ist.

Ebenso flexibel in drei Dimensionen ist das direkte Schreiben von Nanostrukturen durch die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung [126, 127], welche Thema des vorliegenden Kapitels ist. Durch die Verwendung des Elektronenstrahls erzielt man eine Auflösung bis in den sub-20-nm-Bereich und darunter [128–130] bei gleichzeitig höchster Präzision und Reproduzierbarkeit. Die entstehenden Nanostrukturen bedürfen außer der induzierten Deposition keiner weiteren Prozessschritte zu ihrer Herstellung. Jedoch sind die Depositionen stark mit Kohlenstoff verunreinigt, weshalb im zweiten Teil dieses Kapitels eine Methode zu dessen vollständiger Entfernung exemplarisch an drei verschiedenen Modellstrukturen gezeigt wird.

4.2 Die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung

Historisch entwickelte sich die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung (EBID) aus der Rasterelektronenmikroskopie (REM). Während jedes Abbildungsvorgangs im Elektronenmikroskop findet die Abscheidung von Kohlenstoff statt, was insbesondere bei starken Vergrößerungen durch ein Nachdunkeln des Abbildungsgebiets sichtbar wird. Verantwortlich dafür sind die stets vorhandenen Restgase innerhalb der evakuierten Probenkammer. Neben Wasserdampf befinden sich in der Probenkammer vornehmlich Kohlenwasserstoffe², die im Fokus des Elektronenstrahls zersetzt werden. Der nichtflüchtige Kohlenstoff bildet dabei einen dunklen Film auf der abgerasterten Fläche. Dieser, bei der Abbildung unerwünschte, Prozess wurde schon 1976 genutzt um sub-100 nm „Schmutz-Linien“ als Ätzmaske auf einen Gold-Palladium Film aufzubringen [131].

¹Das geschichtete Metamaterial enthält jedoch dielektrische Zwischenschichten als Folge der sequentiellen Neustrukturierung bei dieser verfahrenstechnisch aufwändigen Methode.

²z. B. aufgrund des Pumpenöls innerhalb der Vakuumanlage

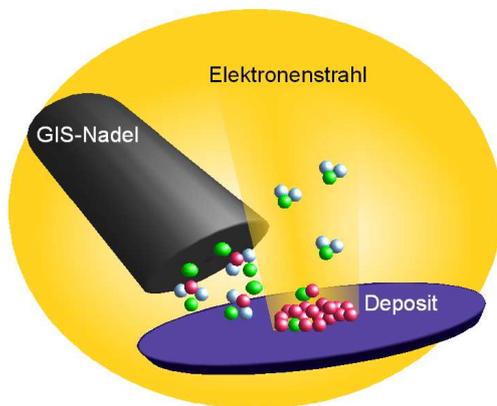


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des EBID Prozesses: Im Fokus des Elektronenstrahl werden die Vorläufermoleküle zersetzt, der nicht-flüchtige Anteil wird als Deposit abgeschieden und der gasförmige Rest abgepumpt.

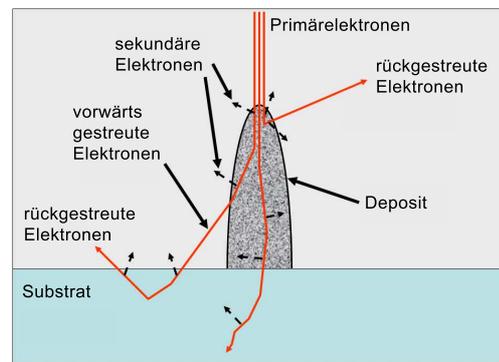


Abbildung 4.2: Depositionsergebnisse auf der Oberfläche von Deposit und Substrat: Zur Deposition tragen neben den Primärelektronen auch alle gestreuten Elektronen bei, nach [127].

Seit den 1980-er Jahren wird zur gezielten Strukturherstellung ein Vorläufergas [132–134] in die Kammer eingebracht. Dieses Medium besteht für die Metallabscheidung häufig aus metallorganischen Verbindungen [126], deren nichtflüchtige Reste nach der Zersetzung als Deposit auf der Substratoberfläche abgeschieden werden. Als Verfahrensnamen sind sowohl EBID (electron beam induced deposition) als auch FEBIP (focused electron beam induced processing) üblich.

4.2.1 Verständnis der Wirkungsweise durch Monte-Carlo Simulationen

Die Deposition ist Folge einer lokalen Zersetzung der auf der Oberfläche adsorbierten Vorläufermoleküle durch den Elektronenbeschuss im Strahlfokus. Die Effizienz der Abscheidung ist proportional zur Dichte von Molekülen und Elektronen im Depositionsbereich [127, 135]. Schematisch dargestellt ist dieser Prozess in der Abbildung 4.1. Die aus einer Injektionsnadel strömenden Vorläufermoleküle diffundieren, adsorbieren und resorbieren auf dem leitenden Substrat. Trifft auf die Substratoberfläche ein fokussierter Elektronenstrahl auf, werden die Moleküle durch die Stoßwirkung der Elektronen aufgespalten. Während der nicht-flüchtige Anteil als Deposit abgeschieden wird, werden flüchtige Reste durch das Vakuum-System abgepumpt [127].

Ein genaues Verständnis der ablaufenden Prozesse setzt das Wissen über die Streuprozesse der Elektronen sowie den energieabhängigen Wirkungsquerschnitt der Dissoziation (und der anderen Reaktionskanäle) für die entsprechenden Vorläufermedien voraus [127]. Für eine vollständige Beschreibung muss außerdem die Dynamik der Gasmoleküle einbezogen werden.

In der Literatur findet man häufig Monte-Carlo (MC) Simulationen [135–138], die ein detailgetreues Abbild aller Streuprozesse liefern und so ein grundlegendes Verständnis ermöglichen. Die Monte-Carlo Methode als stochastisches Verfahren beruht auf dem Gesetz der großen

Zahlen. Auf Basis von Wahrscheinlichkeiten für ein Ereignis (z. B. einem einzelnen physikalischen Prozess) wird numerisch eine sehr große Anzahl von Zufallsexperimenten durchgeführt. Im Falle der Elektronenstreuung durchläuft jedes einfallende Elektron solch ein Zufallsexperiment. So können die Trajektorien aller primären und der von ihnen erzeugten sekundären Elektronen nachverfolgt werden. Beispielsweise kann damit die Bildentstehung im Rasterelektronenmikroskop durch die rückgestreuten Sekundärelektronen erklärt werden. Da das Verfahren auf den individuellen Streuprozessen einzelner Elektronen aufbaut, ist die kinetische Energie jedes Einzelektrons bekannt. Diese wiederum geht in den energieabhängigen Dissoziationsquerschnitt ein, der ein Maß für die Effizienz der Dissoziation darstellt und für den aus Mangel an verlässlichen Daten üblicherweise einfache, generische Wirkungsquerschnitte angenommen werden [127]. In Abbildung 4.2 findet sich eine vereinfachte Darstellung der Depositionsereignisse infolge von Elektronenstößen mit Molekülen an der Oberfläche [127]. Zur Deposition tragen entsprechend dem Wirkungsquerschnitt alle Arten von einfallenden, gestreuten und ausgelösten Elektronen bei [127], vorrangig aber wahrscheinlich die niederenergetischen Sekundärelektronen [139–141]. Deshalb tritt die Abscheidung in einem wesentlich größeren Bereich als nur dem Strahlfokus auf. Nur die primären, also einfallenden Elektronen sind auf den Fokusbereich beschränkt. Die gestreuten Primär- und Sekundärelektronen sorgen einerseits für eine Verbreiterung der Struktur und andererseits für ein Depositions-Halo, welches sich in der näheren Umgebung niederschlägt. Implizit wird hierbei angenommen, dass die gesamte Oberfläche stets mit einer Monolage von Vorläufermolekülen bedeckt ist.

Aufgrund der Monte-Carlo Simulationen kann man einige Vorhersagen bezüglich der Effizienz³ und Auflösung der elektronenstrahlinduzierten Deposition treffen. Einerseits ist für eine größtmögliche Auflösung eine optimale Fokussierung des Elektronenstrahls notwendig [143], andererseits hängt Qualität und Auflösung deponierter Strukturen wesentlich von den gewählten Parametern des Elektronenstrahls ab. Für geringe Strahlenergien im Bereich von wenigen keV ist die Ausbeute an Sekundärelektronen in Fokussnähe durch die geringe Eindringtiefe der Primärelektronen relativ groß [135, 136]. Die Streuung findet noch in Oberflächennähe in Deposit oder Substrat statt, beim Wachsen einer nadelförmigen Struktur hingegen wie in Abbildung 4.2 im Wesentlichen im oberen Spitzenbereich. Dadurch ist die Depositionsrate groß, aber die erreichbare Auflösung nicht optimal. Mit wachsender Energie dringen die primären Elektronen tiefer in Struktur und Substrat ein, die Streuereignisse finden weiter unter der Oberfläche bzw. weiter unten im Basisbereich einer nadelförmigen Struktur statt [136]. Damit verringert sich zwar die Depositionsrate durch die geringere Ausbeute an fokussnahen Sekundärelektronen, aber die Auflösung im Spitzenbereich der Nadel wird maximiert, weil dort die auf den Fokusbereich beschränkten Primärelektronen die Deposition dominieren [137]. Als Folge dieser stärker in der Tiefe stattfindenden Streuereignisse beobachtet man eine konische Form der deponierten Nadeln [144].

³Um Depositions- oder Ätzraten unter bestimmten Bedingungen abzuschätzen, eignen sich ebenfalls sogenannte Kontinuumsmodelle [127, 142].

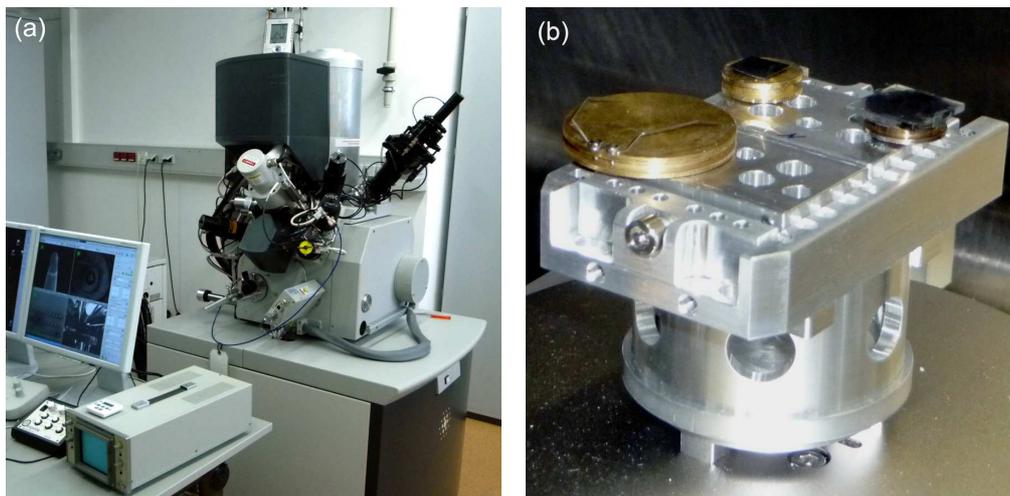


Abbildung 4.3: (a) Verwendetes Zweistrahlgerät FEI xT Nova NanoLab 600; im Vordergrund erkennbar sind der Oszillograph sowie die Ansteuerung mittels PC und Steuereinheit. (b) Blick in die Probenkammer auf den dreh- und kippbaren Probentisch, welcher auf einem verfahrbaren Sockel befestigt ist.

Ebenso beeinflusst eine Variation des Strahlstromes sowohl Rate als auch Auflösung der Deposition. Für eine größtmögliche Auflösung sollte der Strom so klein wie möglich sein. Einerseits aber verringert man damit drastisch die Abscheiderate und andererseits wird dadurch die Fokussierung des Elektronenstrahls erschwert.

4.2.2 Experimentelle Realisierung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen wurden mit dem Zweistrahlinstrument FEI xT Nova NanoLab 600 hergestellt, siehe Abbildungen 4.3 (a) und (b). Das Gerät verfügt für den Elektronenstrahl über einen minimalen Strahldurchmesser im Fokus von etwa 1 nm und ermöglicht damit ein- bis zweimillionenfache Vergrößerungen. Der Ionenstrahl, bestehend aus einfach positiv geladenen Galliumionen, wurde für die vorliegende Arbeit nicht verwendet. Die Probenkammer in Abbildung 4.3 (b) verfügt über einen piezogesteuerten Probentisch, der auf etwa 10 nm genau in der Ebene verfahren, um bis zu 360° gedreht und um bis zu 60° gekippt werden kann. Bei langen Depositionsvorgängen wird eine leichte Drift des Probentisches von etwa 1 nm/min [145] spürbar. Auf dem Probentisch befinden sich die mit Schrauben befestigten Blöcke. Diese gibt es in zwei Ausführungen, und zwar für auf Probenteller geklebte, planare Proben (im Bild) und für senkrecht eingespannte Spezialproben zur späteren Transmissionselektronenmikroskopie (nicht gezeigt). Zum Einbringen von Vorläufergasen können an sechs Eingängen der Probenkammer Gas-Injektionssysteme (GIS) angebracht werden, verwendbar nicht nur zur Deposition sondern auch für ein verstärktes Fräsen (enhanced etch). Diese GIS bestehen aus einem beheizbaren Reservoir und einer in die Kammer fahrbaren, mit einem Ventil verschließbaren Injektionsnadel. Deren Spitzenöffnung weist einen Durchmesser von etwa 0.5 mm auf und nähert sich beim Einfahren der Probenoberfläche bis auf etwa 200

μm an. In dem Reservoir befindet sich das jeweilige Vorläufermedium im flüssigen Zustand. Durch das Beheizen erhöht sich der Dampfdruck im Reservoir und mit dem Öffnen des Nadelventils strömt das Gas in die Kammer und bildet eine Wolke auf der Probenoberfläche. Um unerwünschte „Spritzer“ zu vermeiden, kann es nötig sein das Ventil zuvor im ausgefahrenen Zustand zu öffnen, um den Überdruck abzubauen und einen gleichmäßigen Arbeitsdruck zu gewährleisten. Genutzt wurden zur Strukturherstellung zwei metallorganische Vorläufer, Methylcyclopentadienyl-Platin(IV)-Trimethyl (MeCpPtMe_3) [146] zur Abscheidung von Platin⁴ und Dimethyl-Gold(III)-Acetylacetonat ($\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$) [147] zur Abscheidung von Gold. Untersucht und vermessen wurden jedoch ausschließlich die goldhaltigen Deposite, während die Abscheidung mit dem finanziell günstigeren Platin-Vorläufer zur Bestimmung der optimalen Depositionsparameter diente.

Der Elektronenstrahl wurde während der Abscheidung mithilfe von Mustern (Pattern) gesteuert, die innerhalb der Bedienoberfläche mit den entsprechenden Strahlparametern besetzt und zur Abscheidung vom Elektronenstrahl abgerastert wurden. Folgende Parameter wurden angepasst: Strahlenergie, Strahlstrom, Verweildauer des Strahls (Dwelltime), Strahlüberlapp, Anzahl der Gesamtdurchläufe (Loops) und Geometrie des Gesamtpatterns. Zusätzlich kann über die Steuerung des Objektisches jeweils Winkel oder Position des Substrates verändert werden und es muss das entsprechende GIS eingefahren werden. Der Depositionsprozess findet im Hochvakuum bei einem Arbeitsdruck von höchstens 10^{-6} hPa statt.

Da bei der Herstellung von Nanostrukturen die Depositionsrate eine untergeordnete Rolle spielt, wurden die Parameter des Elektronenstrahls hinsichtlich der maximalen Auflösung und Qualität der Deposite angepasst. Als für alle Strukturen gemeinsam gültige, optimale Depositionsparameter wurden für die Spannung 15 keV, den Strom 0.14 nA und die Dwelltime 720 μs gewählt. Die Wahl der Dwelltime wird dabei von folgender Beobachtung geleitet: Je nach Vorläufermedium resultieren zu kurze Verweildauern in sogenanntem plättchenweisen Wachstum [136] oder gar in residualen Abscheidungen im Raum oberhalb des Substrats, die als „herabgestürzte Klümpchen“ sichtbar werden. Geringere Energien erfordern dabei größere Dwelltimes, was mit einer für die höhere Depositionsrate nicht ausreichenden Zeit für den Abscheidungsprozess erklärbar ist [136]. Strahlüberlapp, Loops und Patterngeometrie hängen von den jeweilig zu erzeugenden Nanostrukturen ab.

Form und Zusammensetzung der hergestellten EBID-Nanostrukturen wurden mit elektronenmikroskopischen Methoden untersucht. Alle im Folgenden gezeigten rasterelektronischen Aufnahmen wurden im Zweistrahlinstrument entweder direkt nach der Deposition oder nach weiteren Untersuchungen bzw. Prozessschritten aufgenommen. Untersuchungen mit normaler und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM und HRTEM) wurden mit einem PHILIPS CM20 FEG Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV durchgeführt. In dieses Gerät integriert ist ein Detektor und entsprechende Auswertesoftware.

⁴Dieser MO-Vorläufer wird häufig zur Kontaktierung verwendet.

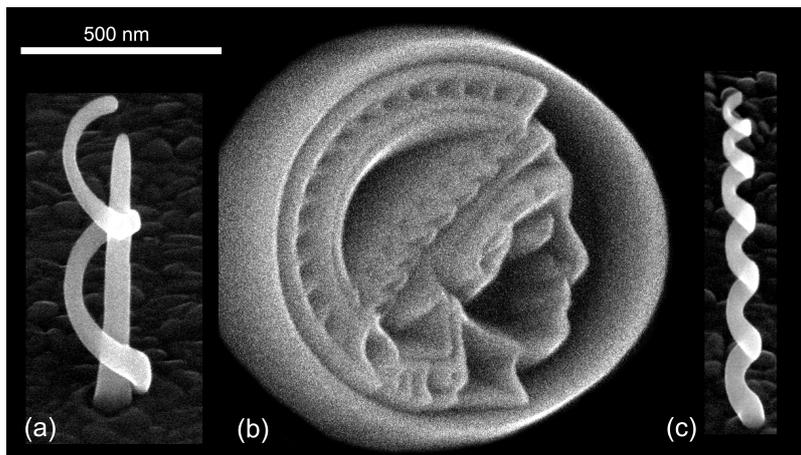


Abbildung 4.4: (a) Helix mit zwei Windungen auf einem Basisdurchmesser von 150 nm, die sich um eine Säule windet. (b) Goldene Minerva von einem Mikrometer Durchmesser als Beispiel für die außerordentlich hohe Variabilität des EBID Prozesses. (c) Helix mit 6 Windungen auf einem Basisdurchmesser von 50 nm; die EBID Helizes sind regelmäßig angeordnet in einem zweidimensionalen Gitter mit Abständen von 1 µm.

re (IDFix-system, SAMx) für energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive x-ray analysis – EDX), welche mit einer hohen Ortsauflösung Rückschlüsse auf die Materialzusammensetzung der EBID-Strukturen liefert.

4.2.3 Vorteile und Grenzen der Methode

Die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung ist ein direktes Schreibverfahren; für die Strukturherstellung werden keine weiteren Prozessschritte benötigt. Kennzeichnend sind neben Reproduzierbarkeit und Präzision die hohe Auflösung durch die Verwendung des auf einen Nanometer fokussierbaren Elektronenstrahls. Durch dessen variable Steuerungsmöglichkeiten wird außerdem ein vielfältiges Strukturwachstum in drei Dimensionen mit Strukturdetails bis in den sub-50-nm-Bereich ermöglicht; in Abbildung 4.4 sind exemplarisch drei verschiedene EBID-Strukturen dargestellt. Allerdings ist mit den bisher realisierten Anlagen nur ein sequentielles nicht aber ein paralleles Wachstum von Nanostrukturen möglich, was die Methode auf die Herstellung kleinflächiger Komponenten einschränkt. Dieser Umstand muss jedoch in der Anwendung miniaturisierter optischer Schaltkreise nicht von Nachteil sein.

Für spätere Untersuchungen und Anwendungen der EBID Strukturen ist außerdem die Flexibilität bei der Wahl des Substrats vorteilhaft. Jede leitende Unterlage kann zur elektronenstrahlinduzierten Abscheidung verwendet werden. So wurden für nachfolgende TEM und HRTEM Untersuchungen die Nanostrukturen direkt auf die speziellen TEM-Probenroste (TEM-Grids) aufgewachsen. Aufgrund der guten Durchstrahlbarkeit der EBID Nanostrukturen konnte dadurch die sonst für TEM nötige aufwändige Probenpräparation vermieden werden. Für nachfolgende optische Untersuchungen wurden die Nanostrukturen entsprechend direkt auf ein Glassubstrat mit einer transparenten leitfähigen Beschichtung, in diesem Fall

Indiumzinnoxid (ITO), abgeschieden. Für eine mechanische Anwendung zum Beispiel als Spitze in einem Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope – AFM) [148] können die Strukturen ebenfalls direkt auf vorgefertigte kommerzielle AFM-Spitzen gewachsen werden. Weitere interessante Anwendungen sind beispielsweise in der Fluidmechanik durch gezielte Modifikation von Mikrokanälen in Siliziumsubstraten denkbar. Außerdem realisiert wurde ein Kobalt-Kohlenstoff-basierter Nano-Hall-Sensor durch Deposition von magnetischen Materialien [149]. Die standardmäßige Anwendung von EBID finden sich hingegen hauptsächlich in der Mikroelektronik und der Reparatur von lithografischen Photomasken [127].

Im Rahmen dieser Arbeit werden die EBID Nanostrukturen jedoch vor allem unter optischen Gesichtspunkten betrachtet. Wesentlich für optische, und im Speziellen plasmonische, Anwendungen sind die optischen Parameter und mithin die Zusammensetzung des Deposits. Die Abscheidung von Gold als Edelmetall legt Anwendungen in der Plasmonik nahe, sofern die Reinheit des Goldes ausreichend für eine Beschreibung der Materialantwort mithilfe eines freien Elektronengases ist. Der in dieser Arbeit verwendete Vorläufer $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$ zeigt in der Summenformel $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)\text{Au}(\text{III})$ ein Verhältnis von Gold zu Kohlenstoff von 1:7. Dieser hohe Anteil an Kohlenstoff findet sich in den abgeschiedenen Strukturen wieder und lässt einen Goldgehalt der Deposite im Bereich von etwa 14 at.% erwarten. Aufgrund der eingangs erwähnten, immer stattfindenden Zersetzung von residualen Kohlenwasserstoffen im Strahlfokus, bedingt eine schlechtere Evakuierung stärkere Kohlenstoffverunreinigungen in den abgeschiedenen Strukturen. Abhängig von der Qualität des Vakuums sind für den Goldgehalt bei Nutzung von $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$ bisher Werte von 4 - 6 at.% in einem Environmental Rasterelektronenmikroskop (ESEM) [150], welches ein Hintergrundgas enthält und im Grobvakuum betrieben wird, bis hin zu 10 - 15 at.% im gleichen FEI Zweistrahlinstrument [151] beobachtet worden. Deshalb wurde der Depositionsprozess in dieser Arbeit unter den bestmöglichen Vakuumbedingungen durchgeführt, d. h. in einem Druckbereich von weniger als 10^{-6} hPa.

Es gibt Hinweise darauf, dass im Falle von Nanostrukturen im Vergleich zu planaren Strukturen der Goldgehalt der Deposite vergrößert ist [152, 153], was sehr wahrscheinlich auf eine lokale Erwärmung durch die längere Verweildauer des Strahl in einem stark begrenzten Gebiet zurückzuführen ist [127, 152, 154]. Abschätzungen anhand von EDX-Messungen liefern den erwarteten Goldgehalt von 15 at.% für punktförmige Deposite mit äußerst kleinen Abscheidedauern [155] aber 28 at.% für Nadeln mit hohen Aspektverhältnissen. Weiterhin spielen die Depositionsbedingungen eine Rolle bei der Strukturzusammensetzung, wobei der Einfluss der Strahlparameter bislang wenig untersucht ist [156–158].

Auch unter „schlechten“ Vakuumbedingungen lässt sich die Reinheit erhöhen, wenn eine reaktive Umgebung z. B. in einem ESEM den Depositionsprozess positiv beeinflusst [157]. Ist die zu entfernende Verunreinigung im Wesentlichen Kohlenstoff, so wird als Hintergrundgas

Sauerstoff oder Wasserdampf eingesetzt⁵, um eine Oxidation zu CO bzw. CO₂ zu erreichen [160]. Die resultierenden Strukturen bei Verwendung von Me₂Au(acac) und Wasserdampf als reaktivem Gas bei Drücken um 1 hPa enthalten einen massiven Goldkern [161, 162].

Die bisher gängigste Methode den Kohlenstoff zu oxidieren und damit Metallgehalt der Deposite zu erhöhen, ist die Nachbehandlung mit Wärme in einer reaktiven Sauerstoffatmosphäre [157]. Im Falle des Vorläufers Me₂Au(acac) konnte damit der Goldgehalt auf 60 at.% erhöht werden [151], bei Me₂Au(acac) nach Deposition in einem ESEM ohne oxidierende Atmosphäre immerhin auf 20 at.% [150]. Außerdem möglich ist die Deposition mittels eines kohlenstoff-freien anorganischen Vorläufers wie zum Beispiel PF₃AuCl, der stark körnige Deposite bestehend aus reinen Gold-Kristalliten erzeugt [163].

4.3 Ozoninduzierte Materialmodifikation

Für plasmonische Anwendungen ist neben der Reinheit des Materials vor allem die Geometrie der Nanostruktur, ihre funktionelle Form, ausschlaggebend. Deshalb ist es von größtem Interesse, die Variabilität des EBID-Prozesses durch vollständige Reinigung unter Formerhaltung für plasmonische Anwendungen nutzbar zu machen. Bisher konnten für den Fall von Gold keine vollständig reinen und massiven EBID-Nanostrukturen erzeugt werden, weder durch Nachbehandlungen [150, 151], noch durch Deposition in einer reaktiven Atmosphäre [161, 162] oder einen anorganischen Vorläufer [163]. In diesem Abschnitt wird eine Niedrig-Temperatur-Behandlung mit Ozon vorgestellt, die eine vollständige Kohlenstoffentfernung bei im Wesentlichen erhaltener Form liefert. Dabei wird keine vollständige Parameterstudie durchgeführt, sondern der Wert auf die prinzipielle Realisierbarkeit und das Verständnis der physikalischen Vorgänge gelegt.

4.3.1 Deposition und Charakterisierung

Es wurden drei verschiedene Modellstrukturen gewachsen: Nadeln mit hohen Aspektverhältnissen, Säulen mit aufgesetzter Spitze und Helizes mit drei vollständigen Windungen auf einem Basisdurchmesser von 150 nm. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in Abbildung 4.5 (a) - (c) zeigen eine um 45° geneigte Ansicht der Strukturen direkt nach dem Depositionsprozess mit Nadel, Säule und Helix .

Die Nadel in Abbildung 4.5 (a) ist mittels einer konstanten Position des Strahlfokus hergestellt worden. Aufgrund einer ausreichenden Tiefenschärfe, ist es nicht nötig den Fokus während des Wachsens nachzuführen. Schwierigkeiten mit der Fokussierung treten im Immersionsmodus erst ab Strukturhöhen von etwa 2 µm auf, für den normalen Betrieb mit dem Everhart-Thornley Detektor ist die Tiefenschärfe noch wesentlich größer. Die Abmessungen

⁵Kürzlich wurde außerdem die Möglichkeit der Deposition unter einem Mikroplasma aus Argon mit einem geringen Anteil Wasserstoff als in-situ Methode zur Kohlenstoffentfernung vorgestellt [159].

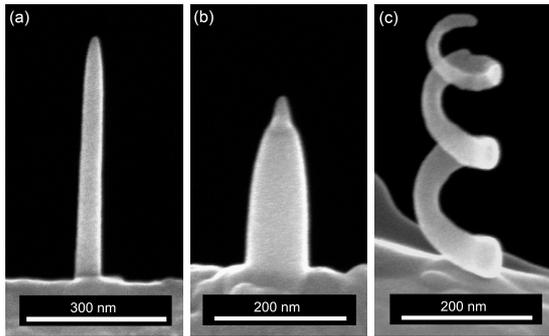


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen der Modellstrukturen in um 45° geneigter Ansicht, von links nach rechts: Nadel, Säule und Helix. Die Strukturen wurde direkt auf Molybdän-TEM-Grids aufgewachsen.

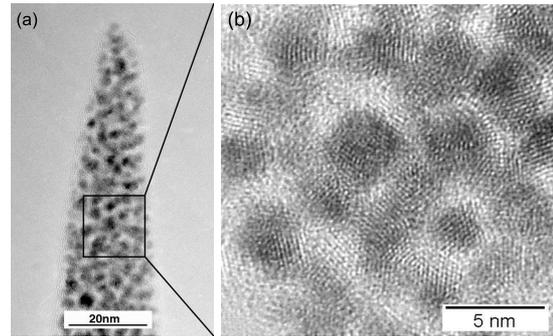


Abbildung 4.6: TEM-Aufnahmen der inneren Zusammensetzung von EBID Nanostrukturen, hier die Spitze einer Säule. Rechts eine HRTEM-Aufnahme zur Darstellung der Gitterebenen in den Gold Nanokristallen.

im Bild bedeuten eine Länge von 750 nm bei einem Durchmesser von 50 nm, entsprechend einem Aspektverhältnis von 15:1, welches bei gleichbleibender Depositionsdauer direkt von der Qualität des Fokus abhängig ist [143]. Während des Wachstums beobachtet man die erwartete Verbreiterung der Struktur, hervorgerufen durch die zahlreichen Streueignisse und die daraus folgende Deposition an den Seiten der Nadel [136, 137]. Deutlich kleinere Strukturdurchmesser kann man mit extrem kurzen Abscheidezeiten erreichen, und zwar mit 50 – 100 ms für sogenannte Punktdeposite im Vergleich zu 10 – 20 s für Nadeln. Die Durchmesser der entstehenden punktförmigen Deposite liegen für hohe Strahlenergien in derselben Größenordnung wie der Fokusedurchmesser [128].

Die Säule in Abbildung 4.5 (b) wurde mit Hilfe einer Sequenz von zwei Pattern hergestellt, einem kreisförmigen Pattern mit Radius 30 nm für die Basis und einem weiteren kreisförmigen Pattern mit 5 nm Radius für das Spitzenwachstum. Die entstehende Säule hat eine Höhe von etwa 400 nm bei einem Basisdurchmesser um 90 nm. Bei entsprechender Fokussierung sind extrem scharfe Spitzen möglich, deren Radien im Bereich von 5 nm liegen. Die konische Form der Säule ist ebenfalls eine Folge der relativen großen Strahlenergie von 15 keV [136]. Die große Eindringtiefe der Primärelektronen bewirkt einerseits eine stark lokalisierte Deposition im Spitzenbereich (siehe Abschnitt 4.2.1) und ermöglicht damit die geringen Spitzenradien. Andererseits findet ein kontinuierliches Wachstum entlang der Basis, hervorgerufen durch die austretenden Sekundärelektronen, statt [136, 137].

Die Helix in Abbildung 4.5 (c) wurde mit einem in Überlapp und Dwelltime entsprechend modifiziertem Kreispattern gewachsen. Das Kreispattern wurde so eingestellt, dass nicht die gesamte Kreisfläche sondern nur der Kreisrand vom Elektronenstrahl abgerastert wird. Belässt man den Standardüberlapp⁶ von 7.5 bei einer Dwelltime von 720 μ s, so entsteht erst eine Kreislinie, dann ein Tubus. Um beim Abrastern ein nicht-planares Höhenwachstum zu

⁶Der Standardüberlapp ist abhängig von der gewählten Vergrößerungsstufe und dem damit zusammenhängenden Strahldurchmesser.

erreichen, wurde die Dwelltime auf den Maximalwert von 4 ms gesetzt und der Überlapp im Bereich von 300 bis 700 pm variiert. Dadurch ist der Elektronenstrahl derartig „verlangsamt“, dass er eine Art „Wendeltreppe“ statt der Kreislinie abscheidet. Die Anzahl der Loops legt die Anzahl der Windungen der entstehenden Helix fest, deren Gesamthöhe bei einer festgelegten Anzahl von Loops durch den Überlapp bestimmt wird. Mittels dieser EBID-Routine konnten Helizes mit Basisdurchmessern bis hinunter zu 50 nm bei bis zu 6 vollständigen Windungen realisiert werden (siehe Abbildung 4.4). Die Muster-Helix in Figur 4.5 besitzt 3 Windungen auf einem Basisdurchmesser von 150 nm. Diese hier gezeigte Variabilität in der Strahlsteuerung ermöglicht die Deposition nahezu beliebiger dreidimensionaler Formen. Da in der letzten Zeit insbesondere chirale Strukturen durch ihre Anwendung als Metamaterial großes Aufsehen erregt haben [164], wurde die Helix als einfach zu realisierende dritte Teststruktur gewählt.

Die strukturelle Zusammensetzung der Deposite kann durch Untersuchungen in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) geklärt werden. In den entsprechenden Abbildungen können Gold und Kohlenstoff durch ihren Materialkontrast sehr gut voneinander unterschieden werden; die schweren und deshalb stark streuenden bzw. absorbierenden Goldatome erscheinen in Transmission deutlich dunkler als der wesentlich leichtere Kohlenstoff. Um eine präparationsfreie Untersuchung mit dem PHILIPS CM20 zu ermöglichen, wurden die Nanostrukturen direkt auf spezielle Molybdän-Grids gewachsen.⁷ In Abbildung 4.6 (a) ist die Spitze eines Goldpillars abgebildet. Das Deposit setzt sich zusammen aus Goldpartikeln mit Durchmessern von etwa 2 – 7 nm, welche in eine amorphe, aber teilweise vernetzten Kohlenstoffmatrix eingebettet sind [156]. Wie in der HRTEM Aufnahme 4.6 (b) mit verstärktem Gitterebenenkontrast erkennbar, sind die Goldpartikel kristallin. Diese Zusammensetzung des EBID-Materials ist unter optischen Gesichtspunkten hochinteressant; das EBID-Komposit nämlich stellt ein Metamaterial dar, ist jedoch plasmonisch nicht aktiv.

Bemerkung zum Kohlenstoff Bisher gibt es im Zusammenhang mit der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung nur eine ausführliche Untersuchung des Kohlenstoffs, und zwar in EBID-Materialien von rein organischen Vorläufern [165]. In diesen Depositen wurde eine Zusammensetzung entsprechend der Summenformel $C_9H_2O_1$ gefunden. Der Sauerstoffanteil war unabhängig von dem verwendeten Vorläufer; der Kohlenstoffanteil war amorph und zu 90 % sp^2 hybridisiert (graphitartig). Die Untersuchung erfolgte an relativ großflächigen Depositen, wodurch der lokale Energieübertrag auf die entstehende Matrix wesentlich geringer als bei den vorliegenden Experimenten war. In den hier gezeigten Strukturen ist deshalb von einer Kohlenstoffmatrix desselben Typs, vermutlich jedoch mit etwas größerem sp^3 -Anteil, auszugehen [166].

⁷Die Verwendung von Molybdängrids statt der üblichen Kupfergrids erwies sich als notwendig, weil Kupfergrids die Modifikation der EBID Strukturen unter der Ozonbehandlung durch ihre eigene Oxidation in nicht vorhersagbarer Weise beeinflussten.

4.3.2 Die Mobilität von Goldatomen

Die erwünschte Formerhaltung bei der Kohlenstoffentfernung hängt eng mit der Beweglichkeit von Goldatomen im untersuchten Temperaturbereich zusammen. Für eine erfolgreiche Reorganisation müssen die Goldatome so beweglich sein, dass sie innerhalb der gegebenen Prozessdauer vollständig agglomerieren können, was den Zusammenhang zwischen den beiden bestimmenden Parametern Temperatur und Zeit herstellt. Die Mobilität der Atome eines Materials zeigt sich unter anderem im Schmelzverhalten und dem Clusterwachstum. Beide Prozesse werden bei dem physikalischen Verständnis der Reorganisation eine Rolle spielen.

Die Schmelztemperatur von Goldpartikeln ist stark größenabhängig und sinkt mit abnehmendem Teilchendurchmesser. Während der Schmelzpunkt von makroskopischem Gold bei 1064 °C liegt, nimmt er für nanoskopische Teilchen rapide ab und liegt bei einem Durchmesser von 2 – 7 nm im Bereich von etwa 400 – 1000 °C. Erklärbar ist dies mithilfe eines Ansatzes, der von einer Schicht flüssigen Goldes um jedes Partikel ausgeht [167]. Dieses Modell erklärt ebenfalls das Cluster-Wachstum bei Raumtemperatur auf einer amorphen Kohlenstoffunterlage [168]. Die zugrundeliegenden experimentellen Daten weisen auf die generell große Beweglichkeit von Goldatomen auch weit unterhalb des Schmelzpunktes hin [168].

An dieser Stelle konzentrieren wir uns auf die wohlbekanntere Oberflächendiffusion von Gold auf Kohlenstoff anstelle des bisher noch ungeklärten Diffusionsverhaltens von Gold in einer kohlenstoffhaltigen EBID-Matrix. Entsprechende Monte-Carlo-Simulationen zeigen für Goldcluster eine mit einzelnen Goldatomen vergleichbare Diffusivität auf einer Kohlenstoffoberfläche. Sogar größere Goldinseln, bestehend aus bis zu 25 000 Einzelatomen, sollten demnach auf einer Kohlenstoffoberfläche mobil sein [169]. Deshalb ist eine für die Reorganisation ausreichende Mobilität im Falle von Gold schon bei relativ niedrigen Temperaturen zu erwarten. Wohingegen bei zu hohen Temperaturen eine unkontrollierte Agglomeration jede Formerhaltung verbieten sollte.

Für das Clusterwachstum auf Oberflächen kommen zwei verschiedene Mechanismen in Frage. Bei der Koaleszenz findet eine Verschmelzung von Clustern statt, welche sich im Vorfeld aufeinander zubewegt haben [170]. Dagegen diffundieren bei der Ostwald-Reifung einzelne Atome über die Oberfläche [171]. Da die Verlustrate einzelner Goldatome für kleinere Cluster höher ist, wachsen bei der Ostwald-Reifung die größeren Cluster auf Kosten der kleineren bis hin zu deren Auflösung.⁸ Die Unterscheidung beider Prozesse sollte mithilfe der Größenverteilung der Cluster möglich sein [174], was sich aber in der Praxis als schwer realisierbar herausstellt [175]. Im Allgemeinen tragen beide Prozesse zum Wachstum der Cluster bei.

Im Falle der EBID-Strukturen ist das Gold in eine Kohlenstoffmatrix eingelagert, weshalb zu Beginn der Kohlenstoffoxidation die Bewegung ganzer Nanokristallite verhindert ist. Bei moderater Erwärmung sollte deshalb erst ausschließlich eine Ostwald-Reifung stattfinden, wel-

⁸Dieses Phänomen wird auch im Zusammenhang mit dem am Institut untersuchten Vapor-Liquid-Solid Wachstum von Silizium Nanodrähten [172, 173] beobachtet.

che sich mit zunehmender Entfernung des Kohlenstoffs mit der Koaleszenz von Goldpartikeln überlagern kann. In diesem Zusammenhang spielt möglicherweise auch das Diffusionsverhalten des Kohlenstoffs eine wesentliche Rolle. Eine Kohlenstoffdiffusion kann das Entstehen von Lücken in der EBID-Matrix während der Kohlenstoffoxidation verhindern und eine gleichmäßige Schrumpfung garantieren.

4.3.3 Kohlenstoffoxidation und Modifikation

Zur Kohlenstoffentfernung wurde ein Aufbau für die Atomlagenabscheidung (ALD) von Cambridge Nanotech genutzt, da dieser über eine beheizbare Kammer verfügt, die sowohl mit Wasserdampf als auch mit Ozon geflutet werden kann. Das Ozon wurde mit Hilfe eines Ozongenerators (OL80W, Ozone Systems) erzeugt, der von reinem Sauerstoff durchflossen wird. Innerhalb des Systems kann die Temperatur im Bereich von etwa 70 °C bis 230 °C variiert und gleichzeitig die Expositionszeiten für die gewünschten Gase sekundengenau gesteuert werden. Der Prozessablauf erfolgt in Zyklen, welche von der entsprechenden Steuerungssoftware kontrolliert werden. Ein Prozesszyklus besteht aus den folgenden Einzelschritten: 0.2 s Ozonpuls, 15 s Exposition und 15 s Spülen. Als Trägergas wurde dabei Argon genutzt, welches mit einem Fluss von 40 ccm während der gesamten Prozessdauer durch die Kammer geleitet wurde.⁹ Ein möglicher positiver Einfluss von Wasser als zusätzliches Oxidationsagens wurde mit einem modifizierten Prozess untersucht; darin sind die Zyklen erweitert um einem Wasserdampfpuls von 2 s, gefolgt von 15 s Exposition und 25 s Spülen. Die Zyklusdauer der Ozon-Wasserbehandlung war von 30 s für die reine Ozonbehandlung auf 72 s verlängert.

Mithilfe von TEM-Untersuchungen stellte sich heraus, dass eine reine Ozonbehandlung ausreichend ist. Der Wasserdampf hatte keinen signifikanten Einfluss auf die erwünschte Reinigung der Deposite. Entscheidend ist hingegen die Gesamtdauer der Nachbehandlung: Bei einer gegebenen Prozessdauer unterschieden sich die Reinigungsergebnisse nach der Behandlung mit Ozonzyklen nicht von denjenigen unter Nutzung (etwa halb so vieler) Ozon-Wasser-Zyklen.

Neben der Prozessdauer ist die Temperatur maßgeblich für einen erfolgreichen Modifikationsprozess. Diese wurde innerhalb eines Bereiches von 150 °C bis 200 °C variiert, jeweils mit oder ohne zusätzlichen Wasserpuls und für unterschiedliche Zyklenanzahlen. Getestet wurde außerdem die „kalte“ Oxidation bei Raumtemperatur. Der Gesamtprozess der Umordnung und Kohlenstoffentfernung wurde hinsichtlich der niedrigsten notwendigen Temperatur bei einer vertretbar kurzen Prozessdauer untersucht.

Abbildung 4.7 zeigt TEM-Aufnahmen der Modellstrukturen nach der optimalen Modifikation, die bei einer Temperatur von 175 °C stattfand. Während sowohl die Nadel als auch die Säule (Abbildung 4.7 (a) und (b)) mit 300 reinen Ozonzyklen behandelt wurden, durchlief die Helix in Abbildung 4.7 (d) 150 Zyklen mit zusätzlichen Wasserpuls. Die Gesamtprozessdauer betrug 3 Stunden für die Helix und 2 Stunden 30 Minuten für die anderen Strukturen. Der

⁹Der Prozessschritt Spülen bedeutet dabei reinen Argonfluss durch die Kammer

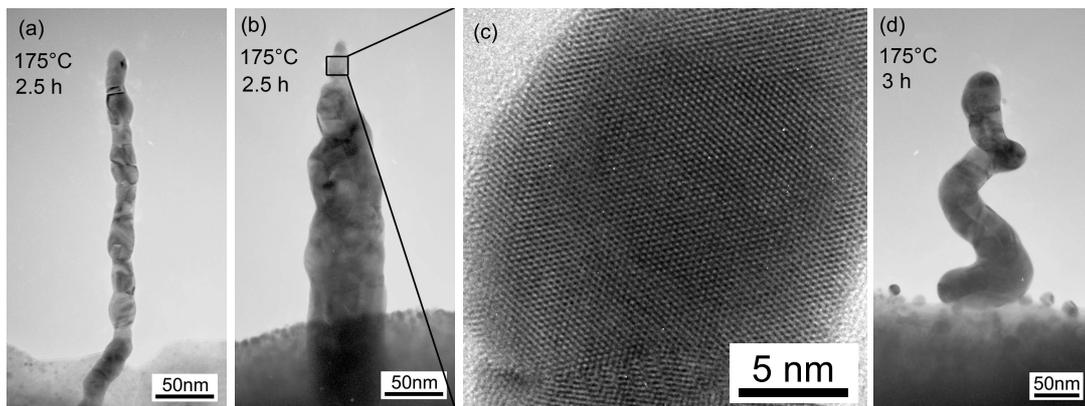


Abbildung 4.7: TEM-Aufnahme der Modellstrukturen nach Ozonmodifikation bei 175°C. Nadel (a) und Säule (b) (von links) durchliefen reine Ozonzyklen, wohingegen die Zyklen für die Helix (d) einen zusätzlichen Waserpuls enthielten. Man achte auf die relativ großen Körner. Eine HRTEM-Aufnahme (c) zeigt die Gitterebenen im Gold Nanokristall.

schwache Materialkontrast des Kohlenstoffs ist verschwunden; alle Strukturen sind vollständig gereinigt und die enthaltenen Goldpartikel sind agglomeriert. Die nun multikristallinen Nanostrukturen weisen Korngrößen in der Größenordnung ihrer Durchmesser auf, d. h. von etwa 15 – 30 nm. Eines dieser vergrößerten kristallinen Körner ist in Abbildung 4.7 (c) als Nahaufnahme von Abbildung 4.7 (b) zu sehen. Angesichts des ursprünglichen Goldgehalts im Bereich von 14 – 28 at.% beobachtet man eine gute Formerhaltung, obwohl die Strukturen, wie erwartet, in erheblichem Maße schrumpfen. Eine Abschätzung, basierend auf den TEM-Untersuchungen, liefert eine zwei- bis dreifache Volumenreduzierung im Vergleich zum Ausgangsvolumen. Diese Abschätzung passt zur erwarteten Volumenreduktion in Anbetracht des ursprünglichen Goldgehalts von etwa 14 – 28 at.%. Mit den molaren Volumen von Gold und Kohlenstoff berechnet man einen Goldgehalt der unmodifizierten EBID-Strukturen im Bereich von 27 – 54 Volumenprozent. Dementsprechend ist der absolute Goldgehalt für sehr dünne Fragmente möglicherweise zu gering, um eine formerhaltenden Umordnungsprozess zu ermöglichen. Infolgedessen verlieren die meisten Helizes ihre dritte Windung, deren Gold höchstwahrscheinlich mit den beiden unterliegenden Windungen verschmilzt.

Die hohe Diffusivität von Goldatomen sowie Goldkörnchen ist die Ursache für den vollständigen Umordnungsprozess bei bemerkenswert niedrigen Temperaturen um 175° C. Bisherige Oxidationsversuche¹⁰ von EBID Strukturen arbeiteten bei relativ hohen Temperaturen (meist um 500°) aber mit kurzen Zeitspannen (10 bis maximal 30 min) [150, 151]. Die dabei entstehende poröse Struktur von Depositen weist darauf hin, dass für den Umordnungsprozess trotz der hohen Temperaturen nicht ausreichend Zeit zur Verfügung stand. Schafft man es aber, die Atome durch Wärmezufuhr hinreichend beweglich zu machen und gibt ihnen ausreichend

¹⁰Für Nanodrähte, die mit MeCpPtMe₃ als Platinvorläufer gewachsen wurde, wurde ebenfalls eine solche vollständige Kohlenstoffentfernung erreicht [176].

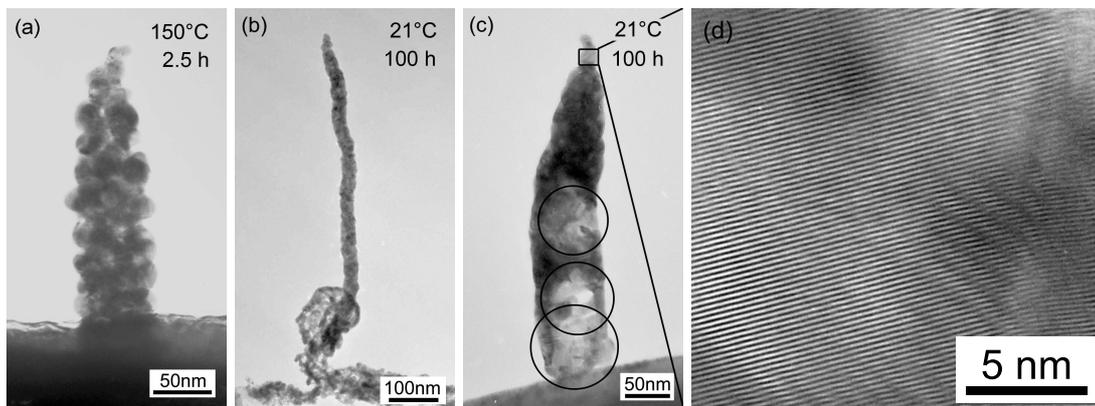


Abbildung 4.8: (a) TEM Aufnahme einer Säule nach 300 Ozonzyklen bei 150°C. (b) und (c) TEM Aufnahmen von Nadel und Säule nach 100 Stunden „kalter“ Oxidation. (d) Nachweis der vollständige Kristallisation in einer HRTEM Aufnahme.

Zeit die durch die Oxidation des Kohlenstoffs entstehenden Lücken zu füllen, so wird wie hier gezeigt eine formerhaltende Modifikation ermöglicht.

Dieses Zusammenspiel von Beweglichkeit und der Oxidation des Kohlenstoff wird optimal bei einer Temperatur von 175 °C und einer Gesamtprozessdauer von etwa 3 Stunden. Als Faustregel zeichnet sich ab, dass mit abnehmender Temperatur die Prozessdauer verlängert werden muss, um eine vollständige Oxidation und Umordnung zu erreichen. Ist die Temperatur zu hoch und damit die Mobilität des Goldes zu groß, werden nicht-planare Strukturen aufgrund der zu schnellen Agglomeration kollabieren bzw. ihre äußere Form drastisch verändern. Auch die Korngrößen stehen in Zusammenhang mit der Agglomeration und sind demzufolge direkt von der Temperatur abhängig. Je höher die Temperatur ist, desto größer sind die Körner in der modifizierten Strukturen. Da sich Korngrenzen dämpfend auf Anregungen des freie Elektronengas auswirken, sollte die Temperatur nicht zu niedrig sein, um möglichst große Körner zu erhalten.

Die folgenden TEM-Aufnahmen sollen diese Zusammenhänge näher beleuchten. In Abbildung 4.8 (a) ist eine Säule nach der Behandlung mit 300 reinen Ozonzyklen bei 150° C gezeigt. Die Kohlenstoffoxidation ist im Wesentlichen vollständig; die Goldkristallite sind zwar deutlich gewachsen allerdings nicht vollständig agglomeriert. Für die unveränderte Prozessdauer war die Temperatur zu niedrig.

Oder anders ausgedrückt: Die Prozessdauer war zu kurz für die reduzierte Temperatur. Dementsprechend sollten wesentlich niedrigere Temperaturen ebenfalls eine Umordnung erlauben, sofern die Prozessdauer ausreichend verlängert ist. Zum Vergleich wurde eine „kalte“ Oxidationen bei Raumtemperatur, also etwa 21° C, durchgeführt. Die Abbildungen 4.8 (b) und (c) zeigt Nadel und Säule nach 100 Stunden kalter Oxidation. Zur Durchführung wurde eine UV Ozonlampe vom Typ Osram Xeradex in einer luftgefüllten Vakuumkammer genutzt. Die UV-Lampe erzeugte einen kontinuierlichen, aber schwachen Ozonfluss durch Zersetzung

des Luftsauerstoffs. Erwartungsgemäß waren extrem lange Prozessdauern vonnöten; erst nach vielen Stunden wurden sichtbare Ergebnisse erzielt. Auch nach 100 Stunden ist die Oxidation und Umordnung nur bei der dünneren Nadel in 4.8(b) vollständig. Die Säule in 4.8(c) zeigt im Innern ihrer Basis Kohlenstoffrückstände, erkennbar durch den schwächeren Materialkontrast. In 4.8 (d) zeigt eine Vergrößerung von 4.8 (c) die vollständig kristalline Spitze der Säule. Wie vorhergesagt resultiert die „kalte Oxidation“ in kleineren Körnern, außerdem beobachtet man eine dünne Kohlenstoffhaut auf den Strukturen.

4.4 Fazit von Kapitel 4

Die in diesem Kapitel vorgestellte elektronenstrahlinduzierte Abscheidung erweist sich für die Herstellung von Nanostrukturen als außerordentlich präzise und variabel bis weit in den sub-50-nm-Bereich hinein. Die mit dem organometallischen Vorläufer $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$ gewachsenen EBID-Nanostrukturen setzen sich zusammen aus in einer dielektrischen Kohlenstoffmatrix eingelagerten Gold-Nanopartikeln. Durch diese Kompositstruktur ist das EBID-Metamaterial zwar optisch hochinteressant, jedoch auf Grund des hohen Kohlenstoffgehalts plasmonisch nicht aktiv. Um die EBID-Nanostrukturen für plasmonische Anwendungen nutzbar zu machen, wurde eine Niedrigtemperatur-Ozonbehandlung entwickelt. Der Kohlenstoff wird dabei durch Oxidation entfernt, während die funktionelle Form der nun multikristallinen Gold-Nanostrukturen trotz einer erheblichen Volumenreduktion erhalten bleibt. Dieser Prozess ist insofern hervorzuheben, als dass er nicht nur zum ersten Mal eine vollständige Kohlenstoffentfernung in goldhaltigen EBID-Nanostrukturen demonstriert, sondern außerdem bei unerwartet niedrigen Temperaturen stattfindet. Die optimale Prozesstemperatur liegt mit 175°C fast 1000 K unter dem Schmelzpunkt massiven Goldes und weit unter der Temperatur bisheriger Oxidationsversuche. Unter Bezugnahme auf das eingehend erforschte Diffusionsverhalten von Gold auf einer Kohlenstoffunterlage werden Ostwald-Reifung und Koaleszenz von Gold-Nanopartikeln als treibende Mechanismen für den Umordnungsprozess in der EBID-Matrix vorgeschlagen.

Mithilfe der formerhaltenden Niedrigtemperatur-Ozonbehandlung konnten multikristalline Nanostrukturen aus reinem Gold mit Strukturdetails kleiner als 100 nm vorgestellt werden. Damit eröffnen sich die weiten Felder von Plasmonik und Metamaterialien als hochinteressante optische Anwendungen des EBID-Prozesses.

5 Die optischen Eigenschaften von EBID-Strukturen

Das EBID-Komposit ist ein Metamaterial mit bisher unbekanntem optischen Eigenschaften. Gegenstand des vorliegenden Kapitels ist deren Untersuchung auf Basis optischer Messungen bzw. analytischer Berechnungen. Mithilfe eines Materialmischmodells nach Maxwell Garnett [177] wurde eine komplexe effektive Permittivität in Abhängigkeit der Volumenanteile von Gold und Kohlenstoff im EBID-Metamaterial abgeschätzt. Die Anpassung der Permittivität erfolgte durch den Vergleich analytischer Spektren für unendlich lange Zylinder mit experimentell bestimmten Spektren periodischer Anordnungen von EBID-Säulen. Erstmals wurde außerdem die Polarisationsabhängigkeit dreidimensionaler chiraler Nanostrukturen im sichtbaren Spektralbereich demonstriert.

5.1 Vorbetrachtung und Motivation

Im vorangegangenen Kapitel wurden durch elektronenstrahlinduzierter Abscheidung hergestellte Strukturen durch Nachbehandlung in reine, multikristalline Nanostrukturen aus Gold umgewandelt [178]. Statt die Strukturzusammensetzung und damit die Permittivität hin zu dem bekannten Reinmaterial zu ändern, kann alternativ die Permittivität des unmodifizierten EBID-Komposits bestimmt werden. Das EBID-Komposit ist ein Metamaterial (siehe Kapitel 2.3.3), dessen Permittivität sich zwischen der eines reinen Metalls und der eines reinen Dielektrikums bewegt [22, 35].

Ein Standardverfahren zur experimentellen Bestimmung von komplexen Permittivitäten ist die Ellipsometrie. Dabei wird die Änderung des Polarisationszustandes von reflektiertem Licht an einer dünnen Schicht vermessen und daraus Permittivität des Materials der Dünnschicht berechnet [27]. Jedoch ist die Herstellung solcher dünnen Schichten mittels der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung extrem zeitaufwändig. Außerdem weisen EBID-Schichten

aufgrund der veränderten Herstellungsbedingungen im Vergleich zu Nanostrukturen einen geringeren Goldgehalt auf (siehe Kapitel 4.2.3), was die Permittivität verändert.

Desweiteren kann die Permittivität von Schichten auch theoretisch mit einem Oszillatormodell (Gleichung 2.14 für gebundene Oszillatoren) angepasst werden. Dies gilt für homogene Schichten genauso wie für periodische Anordnungen einzelner Nanostrukturen, bei denen eine solche Anpassung eine effektive Permittivität des Metamaterials bestimmt [35]. Diese effektive Permittivität beschreibt nur die quasistatische Antwort der Metamaterialschicht und liefert keinen Zugang zur Permittivität der Einzelstrukturen. Zur vollen elektrodynamischen Behandlung von Schichten mit Dicken deutlich unterhalb der Lichtwellenlänge und periodisch angeordneten Substrukturen kann die Fourier-Modal-Methode (FMM) [179] verwendet werden. Indem die numerisch auftretenden Resonanzen mit den experimentell bestimmten Spektren abgeglichen werden, können die effektiven Materialparameter der Schicht aus der Simulation abgeleitet werden [180]. Dieses Verfahren ist bekannt als „parameter retrieval“, jedoch nicht anwendbar im Falle von EBID-Nanostrukturen, da für die FMM-Modellierung zumindest ein Schätzwert der bisher unbekannt Permittivität des EBID-Komposits erforderlich ist.

Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung der effektiven Permittivität des EBID-Komposits mithilfe eines Materialmischmodells [22, 181]. Die Volumenanteile von Gold und Kohlenstoff und die mittleren Teilchengrößen der eingelagerten Goldkörnchen sind aus dem vorhergehenden Kapitel 4 näherungsweise bekannt. Der Brechungsindex der Kohlenstoffmatrix kann mithilfe der Literatur abgeschätzt werden. Mit diesen Informationen wurden zunächst die optischen Eigenschaften der Goldkristallite als Miestreuer untersucht und daraufhin die komplexe effektive Permittivität des EBID-Komposits nach Maxwell Garnett¹ [177] und Bruggeman [182] für verschiedene Volumenanteile des Goldes und Brechungsindizes des Kohlenstoffs berechnet. Es zeigte sich, dass nach Maxwell Garnett die optischen Eigenschaften des EBID-Metamaterials am besten beschrieben werden.

Sind die optischen Eigenschaften des EBID-Metamaterials bekannt, lassen sich die plasmatischen bzw. photonischen Eigenschaften der Gesamtstrukturen und ihrer Ensembles ableiten. Durch die Flexibilität des EBID-Prozesses können komplexe Nanostrukturen mit bisher nicht realisierbaren optischen Eigenschaften im sichtbaren Wellenlängenbereich hergestellt werden, so beispielsweise die im letzten Abschnitt vorgestellten Meta-Metamaterialien aus chiralen EBID-Strukturen.

5.2 Herstellung von EBID-Nadelanordnungen

Damit die nachfolgenden optischen Messungen sowohl in Transmission als auch in Reflexion durchgeführt werden können, benötigt man eine transparente Unterlage für die elektro-

¹Obwohl die gängige Zitierweise es anders vermuten lässt, war J. C. Maxwell Garnett nur eine einzige Person.

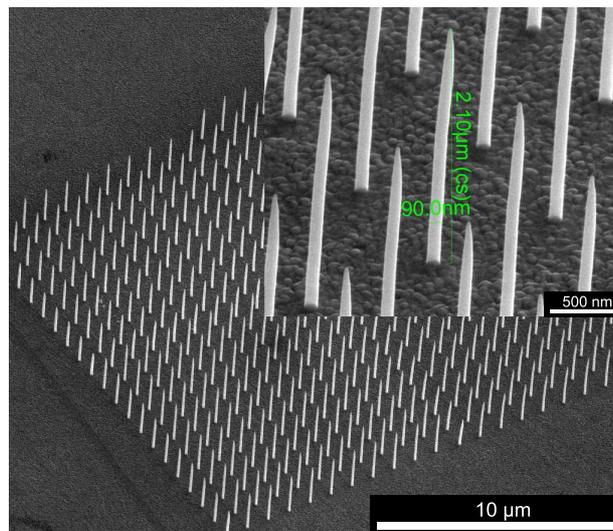


Abbildung 5.1: REM-Aufnahme in um 45° geneigtem Blick von EBID-Nadeln zur optischen Vermessung. Die Nadeln befinden sich auf einem ITO-beschichteten Glassubstrat und bedecken ein Gebiet von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ in einer regelmäßigen quadratischen Anordnung mit Abständen von $1 \mu\text{m}$. Die Abmessungen einer Nadel sind in der eingebetteten Abbildung bezeichnet (grün).

nenstrahlinduzierte Abscheidung der Nanostrukturen. Als Substrate werden deshalb 1.1 mm dicke Scheiben aus Borosilikatglas mit einer leitenden Indiumzinnoxid-Beschichtung (indium tin oxide – ITO) genutzt. Eine solches beschichtetes Glassubstrat hat im sichtbaren Bereich eine Transmittivität von etwa 80 – 90 % abhängig von der Wellenlänge und ist ausreichend leitend, um die während der Deposition auf die Oberfläche treffenden Elektronen abzuführen. Die ITO-Beschichtung mit einer Dicke von etwa 175 nm weist eine kristalline Struktur mit Korngrößen um 50 – 100 nm auf, was dem Substrat die in den REM-Aufnahmen sichtbare Oberflächenrauigkeit verleiht. Die zu vermessenden EBID-Strukturen wurden auf dieses Substrat in regelmäßigen Anordnungen innerhalb etwa $40 - 100 \mu\text{m}^2$ großer Gebiete (Arrays) aufgewachsen. Für den EBID-Prozess wurden die optimierten Strahlparameter von 15 kV bei 0.14 nA verwendet (vergleiche Kapitel 4.2.2). Die REM-Aufnahme in Abbildung 5.1 zeigt ein Standardarray bestehend aus Nadeln mit hohem Aspektverhältnis angeordnet in einem quadratischen Gitter mit Abständen von jeweils $1 \mu\text{m}$. In dem dafür verwendeten Pattern (Muster) wurde die Schrittweite auf $1 \mu\text{m}$ gesetzt, was die Gitterkonstante g (bzw. „pitch“ in den folgenden REM-Abbildungen) festlegte: In jedem Durchlauf des Patterns rastert der Elektronenstrahl das zweidimensionale quadratische Gitter mit Abständen von $1 \mu\text{m}$ ab. Bei der gewählten Dwelltime von 720 μs ergibt sich eine Gesamtdepositionszeit von etwa 28 min bei 20000 Gesamtdurchläufen. Variiert man die Abstände innerhalb des Gitters, während man die Anzahl der Durchläufe und damit die Höhe der Nadeln konstant hält, wirkt sich das stark auf die Gesamtdepositionszeit aus. Eine Halbierung der Gitterkonstante erfordert die vierfache Depositionszeit. Durch die unvermeidliche Drift des piezogesteuerten Probenstisches

kann daraus eine Verbiegung der Nadeln resultieren, weshalb für kleinere Nadelabstände auch kleinere Arrays hergestellt wurden.

Um die Materialantwort zu charakterisieren wurde eine große Anzahl an Arrays mit unterschiedlichen Gitterkonstanten g von 1100 nm bis hinunter zu 550 nm in 50-nm-Schritten sowie 525 nm und 510 nm hergestellt. Diese Variation soll eine mögliche Verschiebung von Gitterresonanzen mit der Änderung des Gitterparameters sichtbar machen, um diese von Einzelstrukturresonanzen zu unterscheiden.

5.3 Vorüberlegungen zu den optischen Eigenschaften

In periodischen Anordnungen von EBID-Strukturen können sowohl Einzelstruktur-Resonanzen als auch solche, die mit der Gitterkonstanten variieren, vorkommen. Kennzeichnend für alle gitterassoziierten Resonanzen ist ihre spektrale Sensitivität auf Änderungen der Gitterkonstanten, also dem Abstand zwischen den Einzelstrukturen. Im Gegensatz dazu hängt die Position von Einzelstrukturresonanzen ausschließlich von der geometrischen Form und den Materialeigenschaften der Nanostruktur ab.

Um eine spätere Interpretation des spektralen Verhaltens von EBID-Strukturen zu ermöglichen, sollen an dieser Stelle einige grundlegende optische Eigenschaften des EBID-Materials und der daraus gebildeten Nanostrukturen abgeleitet werden. Ausgehend von den kleinsten Strukturbestandteilen, den eingebetteten Goldkristalliten, wird die Methode effektiver Medien abgeleitet und eine Abschätzung für die komplexe Permittivität auf Basis von Materialmischmodellen nach Maxwell Garnett [177] und Bruggeman [182] gebildet. Abschließend wird das Abstrahlungsverhalten von Einzelstruktur-Resonanzen auf Basis von Dipolstreuern untersucht.

5.3.1 Mie-Partikel in der EBID-Matrix

Das EBID-Material besteht aus Gold-Nanokristalliten, welche in eine Kohlenstoffmatrix eingelagert sind (siehe Kapitel 4.3.1). Die Form der Goldkristallite ist in guter Näherung sphärisch und die Partikel sind mit Durchmessern von 2 – 7 nm für eine klassische Beschreibung zugänglich. Um das Resonanzverhalten dieser Kristallite zu untersuchen, werden die Kristallite als Miestreuer, erst in Luft dann in der Kohlenstoffmatrix, betrachtet.

Die Abbildungen 5.2 (a) und (b) zeigen Miespektren von Goldkugeln in Luft für unterschiedliche Partikeldurchmesser. Die Abbildung 5.2 (a) zeigt die Extinktion für Partikeldurchmesser von 2 nm bis 20 nm, Abbildung 5.2 (b) zeigt die Absorption für Goldpartikel mit Durchmesser von 2 nm bis 50 nm, zum Vergleich zeigt eine gestrichelte Linie in 5.2 (b) die jeweilige Extinktion für die Partikel. Die charakteristische Resonanz in allen Spektren entspricht der Anregung des lokalisierten Oberflächenplasmons mit dipolarem Charakter. Nach Abbildung 5.2 (a) bleibt die Resonanzposition dieser Dipolmode für Partikeldurchmesser von 2 nm bis

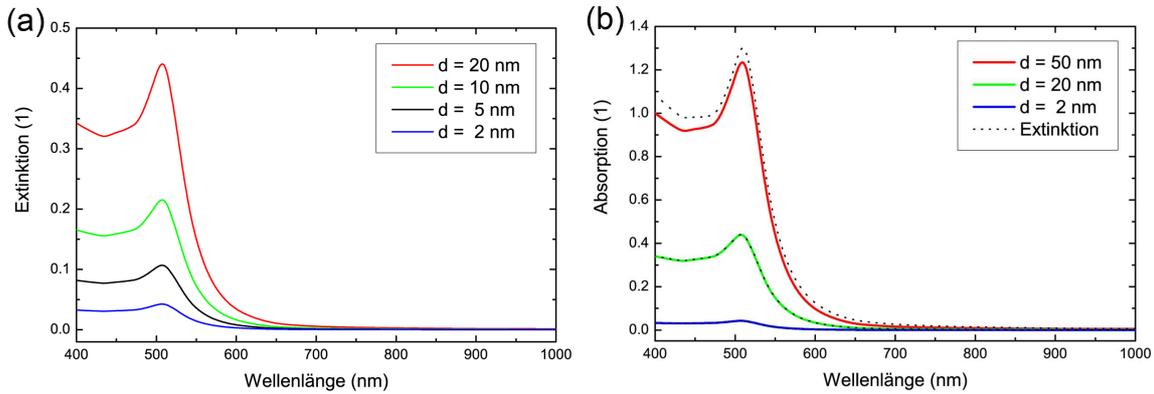


Abbildung 5.2: Mie-Spektren von Goldkugeln in Luft mit unterschiedlichen Durchmessern d . (a) Die Resonanzposition bleibt für Partikeldurchmesser von 2 – 20 nm in etwa konstant. (b) Die Resonanz ist absorptionsdominiert bis zu Teilchendurchmessern von etwa 50 nm.

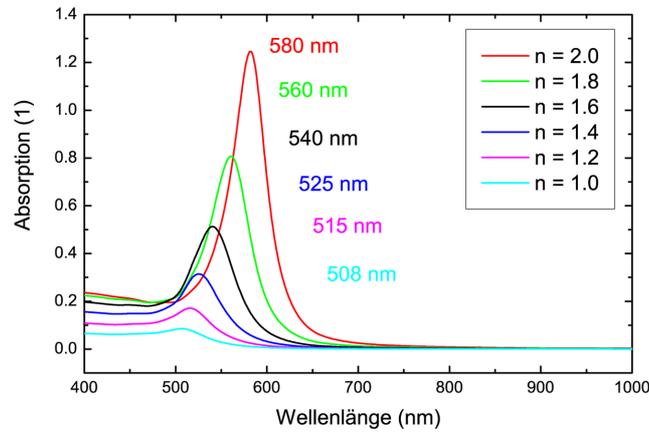
etwa 20 nm stabil bei einer Wellenlänge von 510 nm. Bis zu Teilchendurchmessern von 50 nm sind die Miespektren außerdem absorptionsdominiert (siehe Abbildung 5.2 (b)).

Im EBID-Material sind die Goldpartikel in einer dielektrischen (und wahrscheinlich nicht absorptionsfreien [183, 184]) Kohlenstoffmatrix der Permittivität ϵ_m eingebettet. Für die Permittivität der EBID-Kohlenstoffmatrix muss in Ermangelung experimenteller Daten ein Schätzwert basierend auf der Literatur angenommen werden. Allgemein zeigt die Tabelle unter Abbildung 5.3 den Einfluss einer Änderung der Brechzahl des Umgebungsmediums von $\epsilon_m = 1$ ($n = \sqrt{\epsilon_m} = 1$) auf $\epsilon_m = 4$ ($n = 2$). Dabei beobachtet man eine größer werdende Extinktionseffizienz sowie eine Rotverschiebung um etwa 70 nm. Die Abbildung 5.3 zeigt die zugrundeliegenden Miespektren für 4 nm große Goldkugeln, was der mittleren beobachteten Teilchengröße im EBID-Komposit entspricht. Die jeweiligen Resonanzpositionen für die verschiedenen Umgebungsdielektrika sind in der Farbe des dazugehörigen Spektrums eingetragen. Wie in Tabelle 5.3 ersichtlich, verzehnfacht sich die Resonanzstärke (respektive Extinktionseffizienz) mit von $n = 1$ ($\epsilon_m = 1$) auf $n = 2$ ($\epsilon_m = 4$) zunehmender Brechzahl ebenso wie mit, von 2 nm auf etwa 25 nm, zunehmendem Durchmesser.

Zusammenfassend erzeugen wechselwirkungsfreie Goldteilchen in Luft mit Durchmessern um 4 nm eine absorptive Resonanz bei 510 nm, die sich durch ein umgebendes Dielektrikum rotverschiebt.

5.3.2 Das EBID-Komposit als effektives Medium

Einen Schritt weiter geht die Berechnung einer effektiven Permittivität für das EBID-Komposit, welche die Wechselwirkung der Goldpartikel untereinander einbezieht. Ein Komposit erscheint für das einstrahlende Licht als räumlich homogenes Medium, solange die in ihm enthaltenen Nanostrukturen kleiner als ein Hundertstel der Wellenlänge des einstrahlenden Lichts sind [22]. Für den Fall des EBID-Materials ist die Forderung $d/\lambda \lesssim 10^{-2}$ für die im



Durchmesser	Extinktionseffizienz (Resonanzposition)	
	n = 1	n = 2
d = 2 nm	0.04 ($\lambda = 510$ nm)	0.62 ($\lambda = 580$ nm)
d = 4 nm	0.09 ($\lambda = 510$ nm)	1.25 ($\lambda = 580$ nm)
d = 25 nm	0.50 ($\lambda = 510$ nm)	8.00 ($\lambda = 590$ nm)

Abbildung 5.3: Mie-Spektren von Goldkugeln mit konstantem Durchmesser von 4 nm in verschiedenen Dielektrika. Für eine Variation des Brechindex von 1 bis 2, verschiebt sich die absorptive Resonanz von 508 nm nach 580 nm. Tabelle: Resonanzstärken (Extinktionseffizienz) und Resonanzpositionen für Goldkugeln verschiedener Durchmesser für Umgebungsmedien mit Brechzahlen $n = 1$ und $n = 2$.

Mittel etwa 4 nm großen Partikel für Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich gut erfüllt. Die effektive Permittivität des EBID-Materials lässt sich damit in quasistatischer Näherung berechnen [22]. Eine wichtige Kenngröße des effektiven Mediums ist der Füllfaktor f , welcher als mittlerer Volumenanteil der Nanostrukturen innerhalb des Materials definiert wird:

$$f = V_{\text{nano}}/V_{\text{gesamt}}.$$

Der Füllfaktor f gibt die Topologie des Komposits umso besser wieder, je homogener und isotroper die Nanostrukturen innerhalb des Materials verteilt sind. Für das EBID-Komposit kommt entsprechend Kapitel 4.2.3 ein Wertebereich des Füllfaktors von $f = 0.27 - 0.54$ in Frage; für die Abschätzung der effektiven Permittivität wurden Werte von $f = 0.3, 0.4$ und 0.5 angenommen.

Materialmischmodelle nach Maxwell Garnett und Bruggeman Aufgrund der Tatsache, dass nur selten wohldefinierte Parameter existieren, mit denen die innere Struktur von Kompositen beschrieben werden kann, beschränkt man die Betrachtung auf vereinfachte Modellsysteme. Man geht beispielsweise von sphärischen Metall-Nanopartikeln in quasistatischer Näherung aus, die statistisch gleichverteilt in einer homogenen, isotropen und absorptionsfrei-

en dielektrischen Matrix eingebettet sind. Für den Fall, dass der Füllfaktor f größer als 10^{-3} ist, muss eine elektromagnetische Wechselwirkung der Teilchen untereinander angenommen werden. Das daraus resultierende effektive Feld kann mit Hilfe der Lorentz-Kugel beschrieben werden [22, 35]. Der Radius dieser Kugel beschreibt den Abstand von einer eingebetteten Nanostruktur, ab welchem die Umgebung im Medium homogen erscheint. Im Folgenden werden die Beträge einzelner Nanopartikel innerhalb der Lorentzkugel zum effektiven lokalen Feld vernachlässigt. Damit ergibt sich für das lokale Feld:

$$\mathbf{E}_{\text{local}} = \mathbf{E}_{\text{inc}} + \Delta\mathbf{E}$$

mit dem einfallenden Feld \mathbf{E}_{inc} und $\Delta\mathbf{E}$ als dem Korrekturterm aufgrund der Polarisationsladungen² auf der Lorentz-Kugel. Im Rahmen der Quasistatik ergibt sich für diesen Korrekturterm [18, 22]:

$$\Delta\mathbf{E} = \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0\varepsilon_m} \quad (5.1)$$

mit der Polarisation auf der Kugeloberfläche:

$$\mathbf{P} = \mathbf{E}_{\text{local}} \sum n_j \alpha_j = \varepsilon_0(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_m)\mathbf{E}_{\text{inc}}. \quad (5.2)$$

ε_m bezeichnet die reelle Permittivität des einbettenden Mediums; n_j und α_j sind Anzahldichten und Polarisierbarkeiten der Dipole auf der Lorentz-Kugel. Die Polarisation ergibt sich durch Aufaddieren der Dipolmomente auf der Kugeloberfläche; damit wechselwirken ausschließlich dipolare Resonanzen ohne jegliche Retardierungseffekte. Durch Einsetzen von 5.2 in 5.1 lässt sich das einfallende Feld \mathbf{E}_{inc} in Abhängigkeit des lokalen Feldes $\mathbf{E}_{\text{local}}$ ausdrücken und durch Koeffizientenvergleich die komplexe Permittivität $\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_{1,\text{eff}} + i\varepsilon_{2,\text{eff}}$ berechnen:

$$\varepsilon_{\text{eff}}(\omega) = \varepsilon_m \frac{1 + \frac{2}{3\varepsilon_0\varepsilon_m} \sum n_j \alpha_j}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0\varepsilon_m} \sum n_j \alpha_j}. \quad (5.3)$$

Die Lorentz-Lorenz Formel³ 5.3 stellt einen Zusammenhang zwischen der makroskopischen Permittivität zu den mikroskopischen Polarisierbarkeiten von Atomen, Molekülen oder auch Nanopartikeln her. Abgeleitet wurde sie für atomare Partikel bzw. Moleküle in einer Matrix [185], ihr Pendant für Cluster geht auf Maxwell Garnett [177, 186] zurück. Für den Fall sphärischer Partikel und kleiner Füllfaktoren ergibt sich die Maxwell-Garnett Formel [177]:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m \frac{1 + 2f\Lambda}{1 - f\Lambda} \quad (5.4)$$

²Die Polarisierungen erfüllt einen entsprechenden Zusammenhang: $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{local}} - \mathbf{P}_m$.

³Die Formel ist außerdem als Clausius-Mossotti-Beziehung bekannt.

mit

$$\Lambda = \frac{\alpha}{3 \varepsilon_0 \varepsilon_m V_{\text{Partikel}}} = \frac{1}{\varepsilon_m} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} .$$

Der Faktor Λ folgt unter der Annahme gleich großer Partikel dem Volumen V_{Partikel} und der (ebenfalls gleich großen) Polarisierbarkeit α , welche in quasistatischer Näherung durch die Formel 2.45 gegeben ist. Die Anwendbarkeit der Maxwell-Garnett-Formel 5.4 wurde in experimentellen Untersuchungen für Werte bis zu $f = 0.5$ bestätigt [22, 187].

Behandelt man dagegen Einschlüsse und Einbettungsmedium symmetrisch, so erhält man nach Bruggeman [182] den folgenden Zusammenhang zwischen effektiver Permittivität ε_{eff} und den Permittivitäten ε_1 und ε_2 der beiden Komponenten des Komposits:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} = 0 .$$

Explizit ausgedrückt ergibt sich somit für die komplexe effektive Permittivität:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{1}{4} \left(\beta + \sqrt{\beta^2 + 8\varepsilon_1\varepsilon_2} \right) \quad (5.5)$$

mit

$$\beta = (3f_1 - 1)\varepsilon_1 + (3f_2 - 1)\varepsilon_2 ,$$

wobei für die Füllfaktoren der beiden Medien gilt: $f_1 = 1 - f_2$.

Beide Arten eine effektive Permittivität zu bestimmen, beruhen auf verschiedenen Annahmen, was zu sehr verschiedenen Materialeigenschaften des Komposits führt. In der Abbildung 5.4 sind effektive Permittivitäten entsprechend der Formeln 5.4 und 5.5 für ein Gold-Komposit [28] mit einem Füllfaktor von $f = f_1 = f_2 = 0.5$ vorgestellt. Für den Kohlenstoff wurden in den Berechnungen jeweils die Permittivitäten $\varepsilon_m = 2.33, 2.68, 3.05$ und 3.44 angenommen; in Abbildung 5.4 dargestellt sind die effektiven Permittivitäten für $\varepsilon_m = 2.33$ bzw. $\varepsilon_m = 1$ (Luft⁴). Die Werte für ε_m wurden anhand der Literatur [184, 188] abgeschätzt, indem aus dort angegebenen Brechungsindizes die jeweilige komplexe Permittivität berechnet und deren Imaginärteil daraufhin vernachlässigt wurde.⁵

Der Vergleich von Abbildung 5.4 (a) und (b) zeigt, dass sich nach Maxwell Garnett das Komposit dielektrisch verhält, nach Bruggeman hingegen wie ein verdünntes Metall. Die Bruggeman'sche Betrachtungsweise liefert als Schranke $f_1 = 1/3$ für den Füllfaktor eines eingebetteten Metalls, ab welchem sich das Komposit metallisch verhält [35, 181]. Diese Be-

⁴Luft als Einbettungsmedium impliziert für Maxwell Garnett, dass der Kohlenstoff die Partikel zwar separiert, sein dielektrischer Einfluss aber vernachlässigbar ist.

⁵Der Imaginärteil der Permittivität $\text{Im } \varepsilon_m$ von Kohlenstoff, welcher die Absorption kodiert, ist abhängig von der jeweiligen Modifikation reitativ groß und schwankt unter realistischen Annahmen um Werte zwischen 2 bis 4.

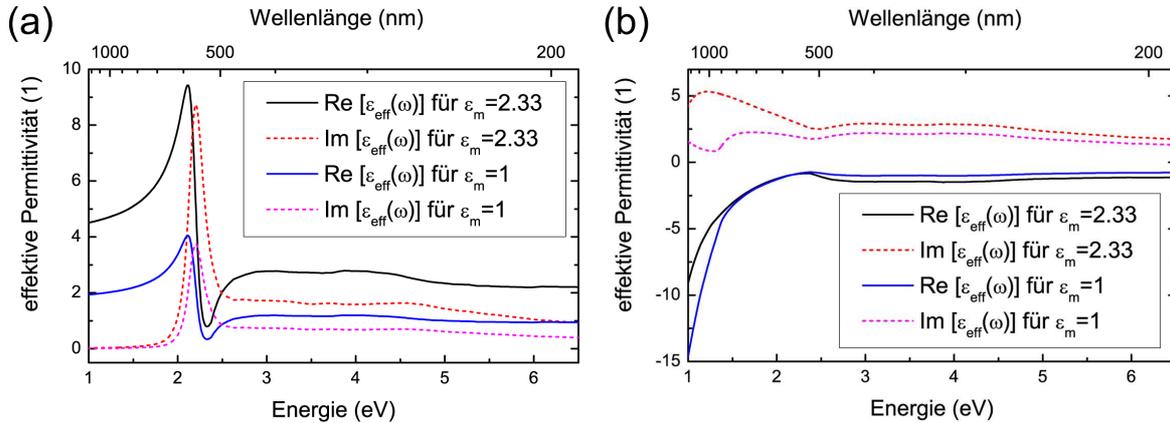


Abbildung 5.4: Real- und Imaginärteile für zwei effektive Medien nach (a) Maxwell Garnett und (b) Bruggeman. Die Goldkugeln mit einem Füllfaktor von $f = 0.5$ sind in Kohlenstoff mit $\epsilon_m = 2.33$ (schwarz-rot) und in ein vernachlässigbares Medium mit $\epsilon_m = 1.00$ (blau-magenta) eingebettet.

trachtung impliziert eine Koaleszenz der eingebetteten Metallpartikel; d. h. die Schranke gibt den minimalen Volumenanteil des Metalls im Medium an, welcher einen leitenden Pfad durch das Komposit erlaubt [35, 181].

Bei Maxwell Garnett hingegen agieren die eingebetteten Goldpartikel als (ortsfeste) miteinander wechselwirkende Dipole, d. h. auch bei wachsendem Füllfaktor bleibt das Medium dielektrisch. Der Realteil der Permittivitäten in 5.4 (a) ist positiv und zeigt eine isolierte, absorptive Resonanz (siehe $\text{Im } \epsilon_{\text{eff}}$) [189], welche die Plasmonresonanz der eingebetteten Goldpartikel widerspiegelt. Diese Plasmonresonanz ist für die Einbettung in Luft schwächer ausgeprägt. Oberhalb dieser Resonanz ist das Maxwell-Garnett-Medium transparent mit einer verlustfreien Permittivität, die etwa derjenigen des Einbettungsmediums entspricht.

Die Entscheidungen für eine bestimmte effektive Permittivität und deren (immer noch relativ beliebige) Parameterwahl wurden mithilfe der entsprechenden analytischen Spektren nach Mie [21] für unendlich lange Zylinder⁶ getroffen. Die Abbildungen 5.5 (a) – (d) zeigen solche Spektren für Transmission und Streuung für Zylinder aus dem Maxwell-Garnett-Medium in (a) und (c) sowie aus dem Bruggeman-Medium in (b) und (d) für verschiedene Permittivitäten der Kohlenstoffmatrix $\epsilon_m = \epsilon_2$. Die Transmissionsspektren⁷ sind für Füllfaktoren des Goldes von $f = f_1 = 0.5$ bzw. 0.4 dargestellt, die Streuung nur für den Wert $f = f_1 = 0.5$. Zum Vergleich ist in allen Graphen das entsprechende Transmissions- bzw. Reflexionsspektrum eines reinen Goldzylinders [28] angegeben.

Für das Bruggeman-Komposit zeigt sich der Verdünnungseffekt des Metalls in einer breitbandig abgeschwächten Transmission, die stark vom Verhalten eines Goldzylinders abweicht; in Reflexion und Transmission in Abbildung 5.5 (b) und (d) ist im Sichtbaren keine Resonanz

⁶Für Anregungen senkrecht zu ihrer Achse sind die EBID-Nadeln mit Aspektverhältnissen um etwa 20:1 in guter Näherung unendlich lang.

⁷Da die Extinktion Werte wesentlich größer als eins erreichen kann, sei die Transmission definiert als negatives Exponential zur Basis 10 [22].

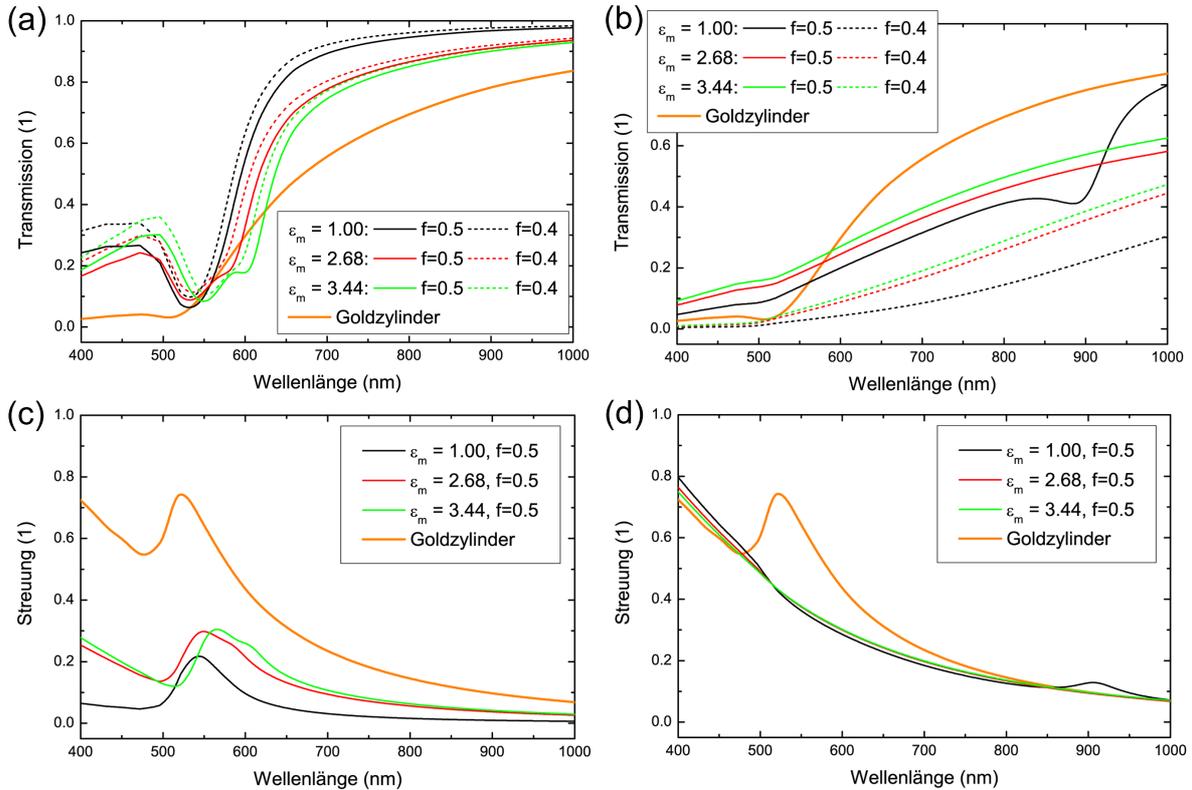


Abbildung 5.5: Analytische Spektren für unendlich lange Zylinder mit einem Durchmesser von 90 nm bestehend aus einem effektiven Medium mit verschiedenen Permittivitäten ϵ_m des einbettenden Kohlenstoff. (a) und (c) Transmission und Streuung nach Maxwell Garnett, (b) und (d) Transmission und Streuung nach Bruggeman. Zum Vergleich sind jeweils Transmission und Streuung für einen Zylinder aus reinem Gold [28] dargestellt.

erkennbar. Nur im Falle von Luft als zweitem Medium zeigt sich eine schwache Resonanz bei 900 nm. Die starke Rotverschiebung dieser Anregung im Vergleich zu der des reinen Goldzylinders ist Folge des verkleinerten Betrags des Realteils der Permittivität.⁸

Im Gegensatz dazu besitzt der Maxwell-Garnett-Zylinder in Abbildung 5.5 (a) und (c) eine ausgeprägte Resonanz in Transmission und Reflexion für alle Einbettungsmedien. Die Resonanzposition liegt im Bereich um 550 nm und zeigt keine Abhängigkeit vom Füllfaktor, allerdings verschiebt sie sich ins Rote mit wachsender Permittivität des Einbettungsmediums. Außerdem erkennt man in 5.5 (a) und (c) eine weitere Resonanz im Spektrum bei höheren Wellenlängen, welche in den entsprechenden Spektren für ein vernachlässigbares Einbettungsmedium fehlt. Obwohl in einem solchen Maxwell-Garnett-Medium kein anderes Material als Gold optisch wirksam ist, zeigt der entsprechende Mie-Zylinder nicht das gleiche Verhalten wie ein Goldzylinder.

Der Vergleich von Transmission und Streuung 5.5 (a) und (c) zeigt die Unterschiede zwischen dielektrischem und metallischem Verhalten auf: Der Goldzylinder streut stark über

⁸Verdeutlichen kann man sich das durch die Erinnerung an die Fröhlich-Bedingung 2.46 für die Dipolanregung sphärischer Partikel in Luft.

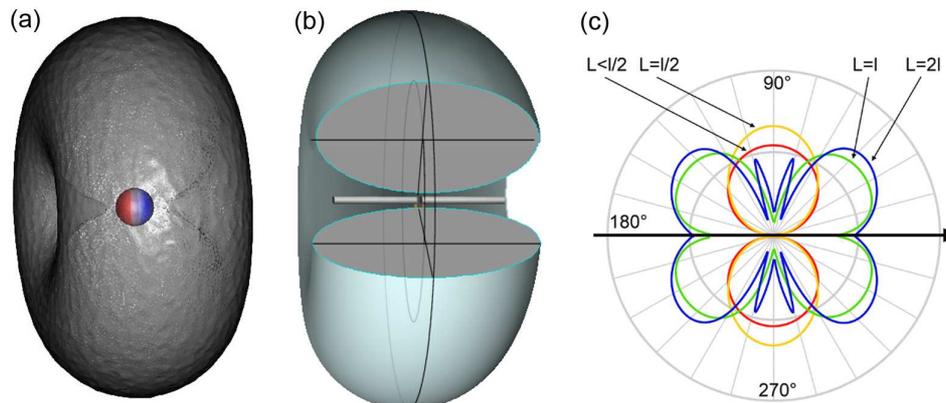


Abbildung 5.6: Abstrahlungscharakteristiken von Dipolen: (a) Isofläche des Betrags der gestreuten Energiestromdichte für eine Silberkugel mit einem Radius von 30 nm berechnet mittels FEM, (b) Abstrahlcharakteristik eines gleich orientierten Hertzischen Dipols aus [190], (c) Richtcharakteristik eines strahlenden Stabes für Anregungen verschiedener Ordnungen aus [191]

einen großen Wellenlängenbereich, insbesondere bei kurzen Wellenlängen, und man erkennt die streudominierte Dipolmode für Anregungen senkrecht zur Achse bei etwa 525 nm. Die Absorption des Goldzylinders steht neben der Plasmonanregung in Zusammenhang mit den Interbandübergängen von Gold, beginnend für Wellenlängen kürzer als 600 nm. Durch den Einfluss dieser Absorption sowie desjenigen der erhöhten Streuung, wird die Transmission stark verbreitert. Das Goldagglomerat nach Maxwell Garnett hingegen zeigt bei fast identischer Resonanzposition nur eine schwache Streuung in Resonanznähe. Die Transmission ist demnach fast vollständig von der Absorption bestimmt, welche für Wellenlängen kürzer als die Resonanzposition (letztlich ebenfalls aufgrund der Interbandübergänge in Gold) ebenfalls verstärkt ist. Das Verhalten des Gold-Komposits befindet sich somit in guter Übereinstimmung mit den Betrachtungen in Abschnitt 5.3.1 an den hauptsächlich absorbierenden Goldpartikeln. Ein Manko des effektiven Mediums nach Maxwell-Garnett ist jedoch die Unterschätzung der Resonanzbreiten, da weder absorptive Effekte der einbettenden Matrix noch die Form und Größenverteilung der eingebetteten Partikel berücksichtigt sind.

5.3.3 Abstrahlcharakteristik von Einzelstrukturen

Ob optische Resonanzen in experimentellen Spektrum als Positiv- oder Negativsignal⁹ (oder evtl. gar nicht) sichtbar sind, entscheidet sich durch ihre Abstrahlcharakteristik. Zur Verdeutlichung soll ein Dipolstrahler betrachtet werden. Eine plasmonische Dipolresonanz entspricht in ihrer Abstrahlung einem infinitesimal kleinen Dipol (siehe die Bemerkung zu plasmonischen Antennen in Kapitel 2.5.1). Für den Fall der Silberkugel aus Kapitel 2.5.1 ist die Abstrahlung

⁹In Anlehnung an die englischsprachige Literatur wird ein Negativsignal im Spektrum als Dip (Absenkung) und das Positivsignal als Peak (Erhebung) bezeichnet.

in Abbildung 5.6 (a) dargestellt.¹⁰ Die Isoflächen der gestreuten Energiestromdichte zeigen den Betrag des Poyntingvektors für das gestreute Feld an und haben die Form eines Torus, das heißt die Abstrahlung erfolgt nur senkrecht zur Schwingungsrichtung. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.6 (b) die Abstrahlung eines Hertzschen Dipols schematisch dargestellt, welcher als schwingender Elementardipol [18] der Dipolplasmonanregung einer metallischen Nanostruktur entspricht. Wie in Abbildung 5.6 (c) für eine klassischen Dipolantenne [51, 191] skizziert, zeigen höhere Anregungen einer plasmonischen Antenne Abweichungen von der torusförmigen Abstrahlung, aber weiterhin keine Abstrahlung in Schwingungsrichtung.

Dieser Art von anisotroper Abstrahlung gilt für metallische sowie, um Größenordnungen schwächer, für dielektrische Dipolstrahler. In der vorliegenden Arbeit sind die entsprechenden Einzelstrukturen mit hohem Aspektverhältnis, die eine Vielzahl von Anregungsordnungen entlang der Längsachse erlauben können, regelmäßig in einem Gitter angeordnet. Durch die periodische Anordnung kommt es zu Beugungserscheinungen [192]; auch für diese gilt die spezielle Abstrahlcharakteristik der Einzelstrukturen, statt der in der Optik üblicherweise angenommenen Kugelwellen.

5.4 Die optische Vermessung von EBID-Strukturen

Die optischen Messungen konnten im Rahmen einer Kooperation mit der Ultra-Optics Gruppe des IAP der Friedrich-Schiller-Universität Jena durchgeführt werden. Der mikroskopische Aufbau erlaubt die optische Vermessung nanostrukturierter Flächen im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1000 nm.

5.4.1 Aufbau zur optischen Vermessung

Der optische Messaufbau enthält das invertierte Zeiss-Mikroskop AxioObserver D1 und zwei Weißlicht-Halogen-Lichtquellen mit einer Leistung von 100 Watt für Transmission und Reflexion. Zur spektralen Zerlegung des transmittierten bzw. reflektierten Lichtes wurde ein Spektrometer (Typ: JobinYvon iHR320) mit auf -80°C gekühltem CCD-Sensor genutzt. Mithilfe eines Photoelektronenvervielfachers (photomultiplier tube – PMT) als Detektor kann für eine feste Wellenlänge außerdem ein Bild der Strukturen auf dem Substrat aufgenommen werden. Die Fokussierung des einfallenden Lichtes erfolgt in Transmission durch ein 20-fach vergrößerndes Mikroskop-Objektiv mit einer numerischen Apertur¹¹ (NA) von 0.25. Für die Transmission sind die Strahlen damit maximal um 14.5° gegen die optische Achse geneigt, eine senkrecht einfallende ebene Welle stellt in diesem Fall eine sinnvolle Näherung dar [192].

¹⁰Diese Abbildung wurde ebenfalls mit COMSOL erstellt. Die Oberflächenrauigkeit der Isofläche spiegelt die Größe der Netzelemente wider.

¹¹Die numerische Apertur bestimmt sich durch $NA = n \sin \alpha$ mit der Brechzahl n des Immersionsmediums und dem Winkel α , der den halben Öffnungswinkel des Lichtkegels beschreibt. Sie ist mit $d_{\min} = \lambda/2NA$, dem für die Wellenlänge λ minimalen Abstand zweier unterscheidbarer Strukturen, ein Maß für die winkelbegrenzte Auflösung in optischen Elementen.

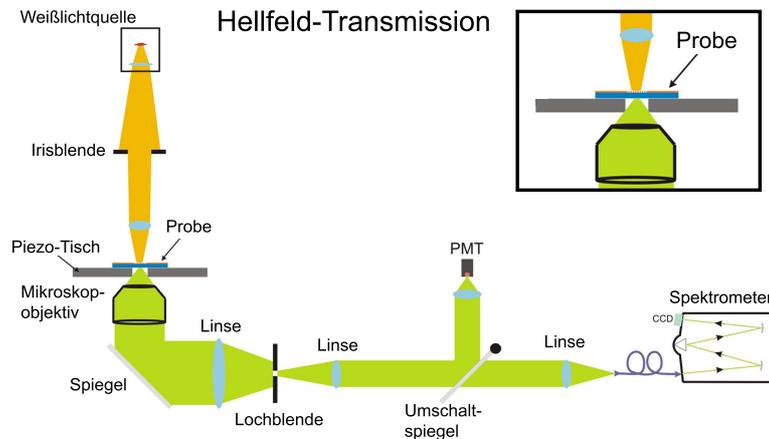


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des optischer Aufbau für spektroskopische Messungen in Transmission. Das eingebettete Schema zeigt den Strahlengang in der Nähe des Substrats.

Für die Beleuchtung in Reflexion wurde ein 20-fach vergrößerndes Dunkelfeld-Objektiv genutzt, das mit einer numerischen Apertur von 0.4 einen Beleuchtungswinkel von maximal 24° für Hellfeldbeleuchtung bzw. einen Winkel zwischen 39° und 48° für die ringförmige Dunkelfeldbeleuchtung aufweist [193].

Transmission Der Strahlengang für Messungen in Transmission ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Mithilfe eines linearen Polarisators kann die Richtung der Polarisation eingestellt werden. Das von der Probe transmittierte Licht wird von dem Dunkelfeldobjektiv aufgefangen und über einen Spiegel zu einem Mikroobjektiv geleitet, welches das Licht auf eine Lochblende fokussiert. Durch die Lochblende mit $100\ \mu\text{m}$ Durchmesser lässt sich ein auf der Probe interessierender Bereich mikrometergenau ausschneiden. Somit wird einerseits das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert, zum anderen lassen sich sogar einzelne, separierte Nanostrukturen untersuchen. Hinter der Lochblende wird das Signal entweder zur Erstellung einer Abbildung an die PMT oder zur spektralen Charakterisierung das Spektrometer weitergeleitet und mit einer spektrometrischen Software ausgewertet. Das eingebettete Schema in der Abbildung 5.7 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Strahlengangs in direkter Nähe der Probe. Die einfallende ebene Welle mit einer linearen Polarisation parallel zur Substratoberfläche kann bei den EBID-Nadeln nur solche plasmonische bzw. photonische Resonanzen anregen, welche in Polarisationsrichtung schwingen.

Das verwendete Dunkelfeld-Objektiv kann das transmittierte Licht innerhalb eines halben Öffnungswinkels von 24° auffangen. Ein in der Substratebene schwingender Dipol streut, wie in Abbildung 5.6 ersichtlich, den Großteil des Lichtes aus dem messtechnisch zugänglichen Raumbereich heraus und wird demzufolge als Dip im Spektrum erkennbar sein¹², was ebenso

¹²An dieser Stelle sei an Kapitel 2 erinnert, in welchem für die Miestreuer festgestellt wurde, dass sie in Resonanznähe ein Vielfaches der geometrisch einfallenden Strahlung streuen.

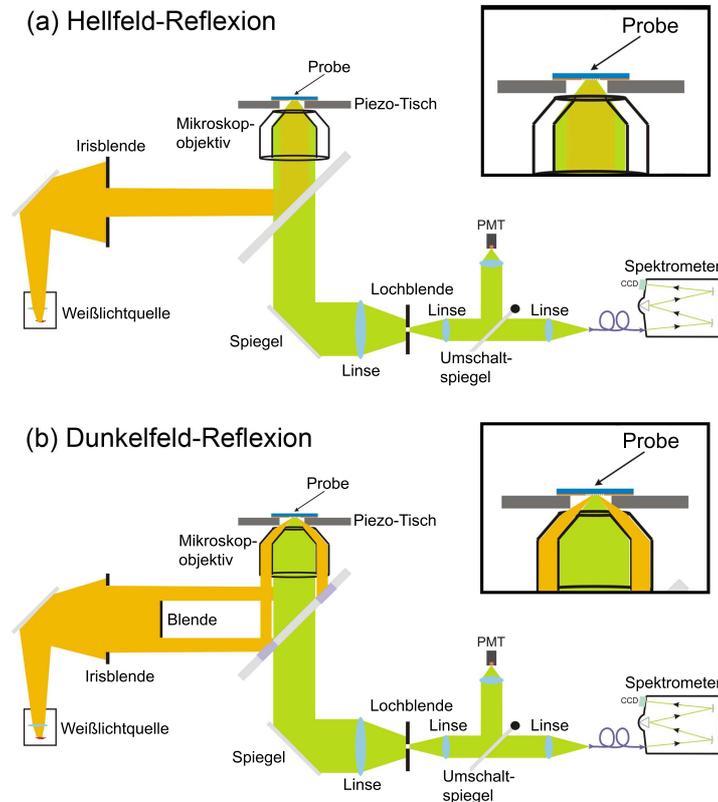


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung des optischer Aufbau für spektroskopische Messungen in Reflexion. Die eingebetteten Abbildungen zeigen den Strahlengang in der Nähe des Substrats.

für Gitterresonanzen gilt. Absorptive Resonanzen werden im Spektrum ebenfalls als Dip abgebildet, und zwar entsprechend ihrer tatsächlichen Effizienz. Hingegen ist die im Spektrum abgebildete Stärke von streuenden Resonanzen stark von den jeweiligen optischen Komponenten und der Art der Resonanz abhängig. Eine Änderung der numerischen Apertur verändert die Abschwächung des Signals aufgrund der stark inhomogenen Streucharakteristik eines Dipols. Ebenso sind Anregungen mit Abstrahlung in einen größeren Winkelbereich, siehe Abbildung 5.6 (c), im Transmissions-Spektrum deutlich unterrepräsentiert. Der Einfluss des Substrats wird in dieser Betrachtung vernachlässigt.

Reflexion Um einiges komplizierter wird die Situation in Reflexion. Die Abbildungen 5.8 (a) und (b) zeigen den Strahlengang für Hellfeld- und Dunkelfeld-Reflexion. In Reflexion wird das reflektierte Licht im durch das Objektiv bestimmten Raumwinkelbereich detektiert; im Hellfeld vor dem Hintergrund der Streuung des Substrats, im Dunkelfeld ohne diesen Hintergrund. Durch den vergrößerten Winkelbereich des einfallenden Lichtes können nunmehr auch senkrecht zur Substratoberfläche schwingende Resonanzen angeregt werden. Deren Ab-

strahlcharakteristik und Absorptionsverhalten entscheidet darüber, ob sie als Positiv- oder als Negativsignal im Spektrum repräsentiert sind.

Für einen absorptionsfreien Dipolstreuer ist eine streuende Resonanz dann als Peak im Spektrum sichtbar, wenn ihre detektierbare Streueffizienz, also die Streueffizienz multipliziert mit dem detektiertem Strahlungsanteil, größer als Eins ist. Ansonsten zeigt sich diese Resonanz als Dip. Außerdem muss die stets vorhandene (bezüglich der Raumrichtung isotrope) Absorption von der detektierbaren Streueffizienz abgezogen werden. Durch Kompensationseffekte kann es sich demnach ergeben, dass parallel zum Substrat schwingende Resonanzen nur schwach oder gar nicht im Reflexions-Spektrum nachweisbar sind. Gleichzeitig kann durch die Überlagerung der Resonanzen eine Verformungen der Peaks (Fano-artig) auftreten, was eine eindeutige Interpretation weiter erschwert. Demgegenüber strahlt ein senkrecht zur Substratoberfläche schwingender Dipol einen Großteil des Lichts aus dem Messkegel heraus und wird stets als Dip im Spektrum (verstärkt durch die begleitende Absorption) sichtbar werden.

In der Dunkelfeld-Reflexion hingegen wird ausschließlich der streuende Anteil von Resonanzen als Positivsignal vor dem dunklen Hintergrund nachgewiesen, was eine Interpretation erleichtert. Der Absorptionsanteil einzelner Resonanzen und rein absorptive Resonanzen werden im Dunkelfeld-Spektrum nicht sichtbar.

Merkformeln für dipolartige Streuer Die Merkformeln fassen in kurzer Form die in die experimentellen Spektren eingehenden Größen zusammen; die Bezeichnung \parallel oder \perp meint die Anregung parallel oder senkrecht zum Substrat. Für die Hellfeld-Reflexion ergibt sich die Besonderheit, dass eine starke parallel schwingende Anregung als Peak, eine schwache dagegen als Dip im Spektrum erscheinen kann (vergleiche Schriftgröße).

$$\text{Transmission} = 1 - \text{Absorption} - \text{Streuung}_{\parallel}$$

$$\text{Reflexion-Hellfeld} = \text{Streuung}_{\parallel} - \text{Absorption} - \text{Streuung}_{\perp} - \text{Streuung}_{\parallel}$$

$$\text{Reflexion-Dunkelfeld} = \text{Streuung}_{\parallel} + \text{Streuung}_{\perp}$$

Aus den obigen Merkformeln lassen sich einige Schlussfolgerung ableiten, beispielsweise: Dips in Transmission, die kein Gegenstück in der Dunkelfeldreflexion als Peak haben, sind absorptive Resonanzen. Die Resonanzen einzelner Goldpartikel bzw. des effektiven Mediums, sind aufgrund ihres absorptiven Charakters nur schwach im Dunkelfeld-Spektrum zu sehen.

5.4.2 Die optischen Standardspektren und ihre Interpretation

Um eine übersichtliche Auswertung zu gewährleisten, werden typische Spektren dreier Standardarrays ausgewählt, welche sich in der Gitterkonstanten und im Durchmesser der EBID-Nadeln unterscheiden. In Abbildung 5.9 zeigen REM-Aufnahmen die EBID-Standardarrays mit (a) einer Gitterkonstanten von 1050 nm und Strukturdurchmessern von 90 nm, (b) einer

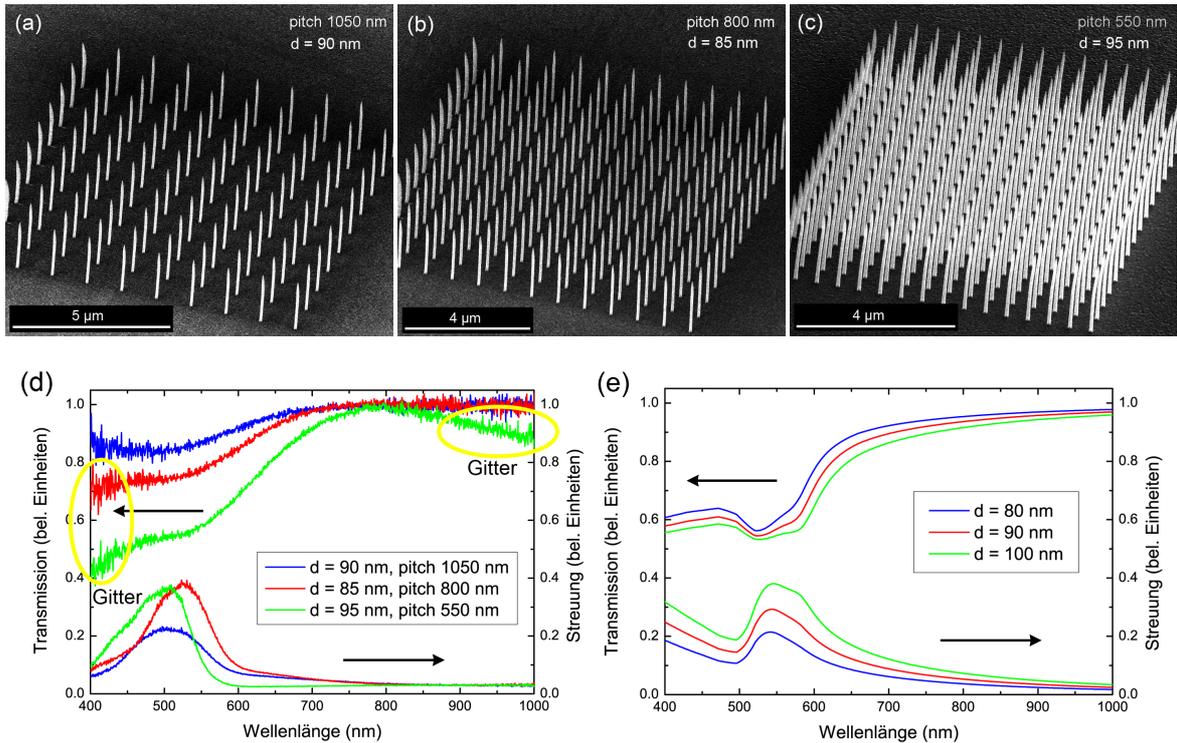


Abbildung 5.9: Spektraler Einfluss der Gitterkonstanten. (a) – (c) REM-Abbildungen der vermessenen EBID-Nadelanordnungen, (d) experimentell bestimmte Streuung und Transmission, (e) analytisch berechnete Transmission und Streuung für unendlich lange Zylinder aus einem Maxwell-Garnett-Medium.

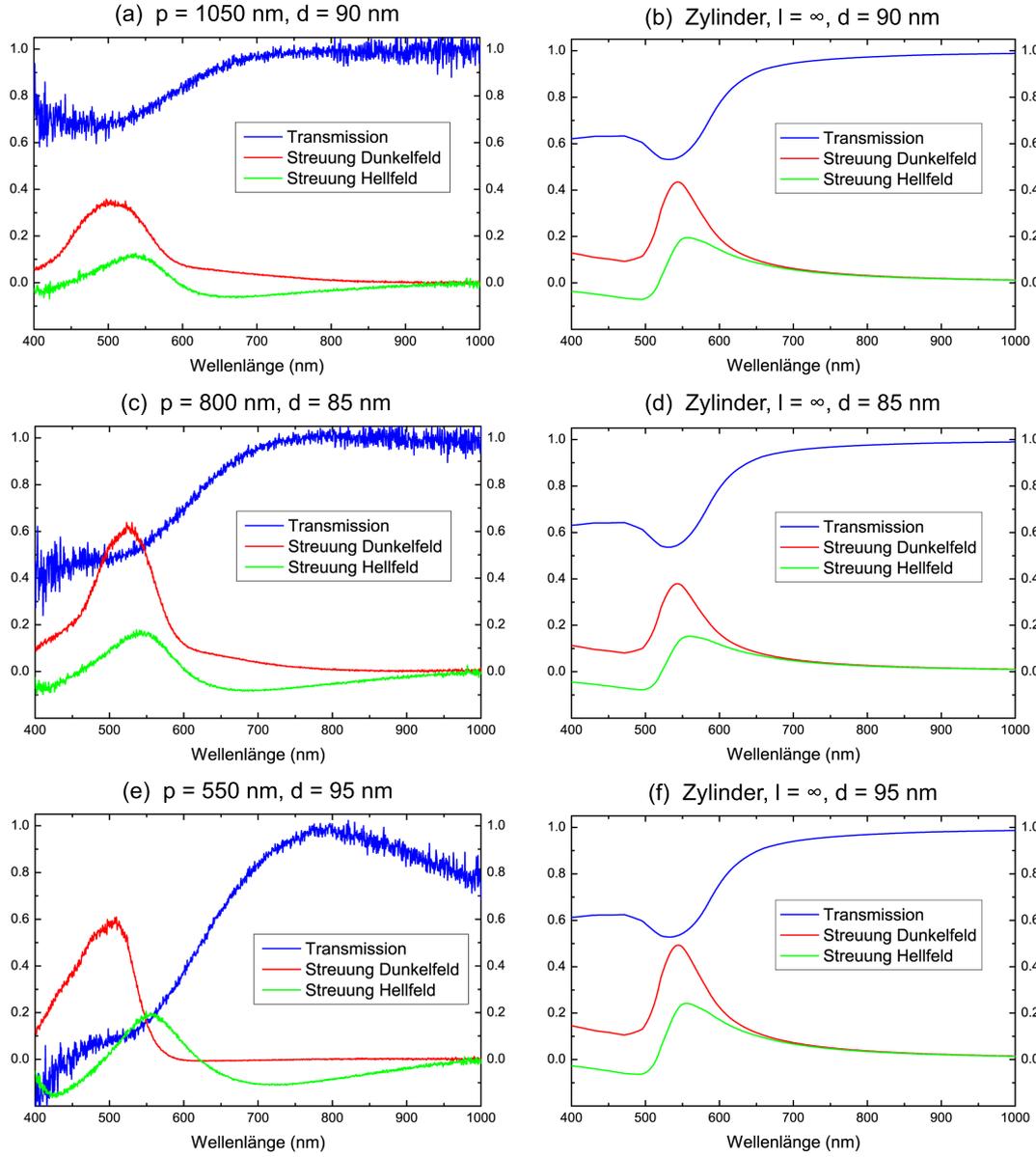
Gitterkonstanten von 800 nm und Strukturdurchmessern von 85 nm und (c) einer Gitterkonstanten von 550 nm und Strukturdurchmessern von 95 nm. Die Flächendichten der Nadeln im Array verhalten sich zueinander wie $1 : 1.5 : 4$. Die Spektren in 5.9 (d) zeigen die Transmission und Streuung dieser drei Standardarrays. Bezüglich der Transmission wird auf den ersten Blick deutlich, dass erwartungsgemäß aus einer erhöhten Flächendichte eine stärkere Abschwächung des transmittierten Lichts folgt. Daneben treten für kleine Gitterkonstanten weitere Einbrüche an den kurz- und langwelligen Rändern des Messbereichs auf (gekennzeichnet in Abbildung 5.9 (d) durch das Wort „Gitter“). Diese gitterassoziierten Einbrüche werden mit kleiner werdender Gitterkonstanten immer deutlicher und können nicht durch das Verhalten eines einzelnen Zylinders erklärt werden, was in den entsprechenden theoretischen Spektren in Abbildung 5.9 (e) deutlich wird. Darin wurden für unendliche lange Zylinder mit den Durchmessern von 80, 90 und 100 nm die Transmission und die Streuung analytisch berechnet.¹³ Die analytische, zweidimensionale Lösung analog zu Mie [21] wurde berechnet für den senkrechten Einfall ebener Wellen (analog Abbildung 3.7); die Polarisation senkrecht zur Zylinderachse entspricht der experimentellen Anordnung. Die Zylinder bestehen aus einem Maxwell-Garnett-Komposit mit $f = 0.5$ und $\varepsilon_m = 2.33$, dargestellt in Abbildung 5.4

¹³Um die theoretischen Spektren mit den experimentellen Spektren vergleichen zu können, wurde die Einheiten von Transmission und Streuung auf einen ähnlichen Wertebereich normiert.

(a) (schwarz-rot), das im Gegensatz zu einem Bruggeman-Medium das experimentell beobachtete Resonanzverhalten gut wiedergeben kann. Durch die Wahl dieses Mediums wird die durchmesserabhängige Verstärkung und Verschiebung der Dipol-Plasmonresonanzen verdeutlicht, die sich jedoch in der experimentell bestimmten Streuung (Dunkelfeld-Reflexion) nicht wiederfindet. Zwar ist die Resonanz oberhalb von 500 nm für die Absenkung der Gitterkonstanten auf 800 nm etwa entsprechend der zunehmenden Flächendichte der Nadeln verstärkt, für eine Gitterkonstante von 550 nm jedoch beobachtet man keine weitere Verstärkung, dafür aber eine Blauverschiebung. Dies lässt sich erklären unter der Annahme, dass die Streustärke nur bis zu einem bestimmten Wert der Flächendichten zunimmt und zwar bis zu demjenigen Wert, ab dem die dielektrischen Strukturen untereinander zu agieren beginnen. Als Folge der Interaktion wird die optische Antwort der Einzelstrukturen von der optischen Antwort des Gitters überlagert.

Die Anpassung der gemessenen Spektren mithilfe der analytischen Rechnungen wird mit zunehmender Wechselwirkung der Strukturen ungenauer. Da außerdem die langwellige Schulter an der charakteristischen Resonanz nicht beobachtet wird, wird im Folgenden zur Anpassung die zweite effektive Permittivität in Abbildung 5.4 (a) (blau-magenta), mit $\epsilon_m = 1.00$ für ein vernachlässigbares Einbettungsmedium, verwendet. Für diesen Fall zeigen die Zylinder kaum eine Verschiebung der Resonanzposition oder -stärke für Durchmesser von 80 bis 100 nm. In Abbildung 5.10 sind die vollständigen Spektren der drei Standardarrays dargestellt. Die Tabelle darunter zeigt die Normierungen mithilfe derer die experimentellen und theoretischen Spektren aneinander angepasst wurden.

Der Anpassung liegen die folgenden Überlegungen zugrunde: Die analytischen Spektren für einzelne Zylinder geben die spektrale Antwort der Nadelanordnungen umso besser wieder je weniger die Zylinder miteinander wechselwirken. Die Anpassung erfolgte daher an das Spektrum in Abbildung 5.10 (a) des Arrays mit der größten Gitterkonstanten (Abbildung 5.9 (a)). Um die Transmission besser von der Streuung zu trennen, wurde ihre Stärke in den analytischen Spektren halbiert. Außer einer absorptionsdominierten Resonanz, welche senkrecht zur Zylinderachse entspricht, kommt keine weitere Einzelstruktur-Anregung in den analytischen Spektren vor. Deshalb spiegelt die Streueffizienz Q_{sca} den Streuanteil dieser Anregung, welcher im Dunkelfeld sichtbar wird. Das Signal des Hellfeldes zeigt ebenfalls den streuenden Anteil dieser Resonanz an ($2 \cdot Q_{sca}$), wird aber abgeschwächt durch die Absorption. Der Messkegel des Dunkelfeldobjektivs schneidet etwa 4.2 % des Gesamtraumes aus, dieser Anteil der Absorption wird im Aufbau gemessen. Durch die anisotrope Abstrahlung wird jedoch ein wesentlich höherer Anteil der Streustrahlung nachgewiesen. Wenn man als grobe Abschätzung annimmt, dass die Streustrahlung ausschließlich im rechten Winkel zu dem infinitesimal kleinen Dipol abgestrahlt wird, schneidet der Messkegel etwa 13.3 % der Streustrahlung aus. Dies spiegelt sich nicht in der Normierung für das Hellfeld wider, in der die Absorption wesentlich stärker als um den Faktor 3 abgeschwächt werden musste. Das liefert einen Hinweis



dargestellte Größe	Anpassung von
	$I_{\text{trans}}, I_{\text{bright}}, I_{\text{dark}}$ (Messgrößen) $Q_{\text{ext}}, Q_{\text{sca}}, Q_{\text{abs}}$ (Mie-Effizienzen)
Transmission	$2 \cdot I_{\text{trans}} - 1$ $0.5 \cdot 10^{-Q_{\text{ext}}} + 0.5$
Streuung Dunkelfeld	$(I_{\text{dark}} - 1)/20$ $2 \cdot Q_{\text{sca}}$
Streuung Hellfeld	$(I_{\text{bright}} - 1)/4$ $2 \cdot Q_{\text{sca}} - 0.15 \cdot Q_{\text{abs}}$

Abbildung 5.10: Die vollständigen Spektren der drei Standardarrays und ihre Anpassung: (a), (c) und (e) experimentell bestimmte Transmission, Hellfeld- und Dunkelfeld-Reflexion der Nadelanordnungen; (b), (d) und (f) analytische Spektren unendlich langer Zylinder bestehend aus einem Maxwell-Garnett-Medium mit $f = 0.5$ und $\epsilon_m = 1.00$. In der Tabelle sind die für den Vergleich vorgenommenen Normierungen der Spektren dargestellt.

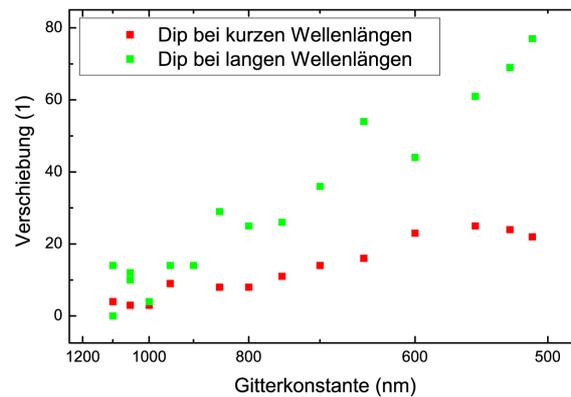


Abbildung 5.11: Gitterabhängigkeit der beiden Dips im Hellfeld-Spektrum. Der Dip bei kurzen Wellenlängen erfährt eine Rotverschiebung um etwa 25 nm bei Abnahme der Gitterkonstanten von 1100 nm bis 510 nm, der Dip bei langen Wellenlängen verschiebt sich um etwa 75 nm ins Rote.

darauf, dass in der Hellfeld-Streuung bevorzugt der Einfluss der periodischen Anordnung zur Geltung kommt. Für die experimentellen Spektren wurden Intensitäten I_{trans} (Transmission), I_{bright} (Hellfeld) und I_{dark} (Dunkelfeld) angepasst; die Transmissionsstärke wurde verdoppelt, das Hellfeld-Spektrum durch vier und das Dunkelfeldspektrum durch 20 geteilt. Zuvor jedoch wurden die Streuspektren um eins nach unten verschoben, um Negativsignale (Dips) besser von Positivsignalen (Peaks) unterscheiden zu können.

In der Abbildung 5.10 (a) ist die experimentell bestimmte Transmission, Hellfeld- und Dunkelfeldstreuung für das Standardarray mit den größten Strukturabständen dargestellt. Bis auf die zu geringen Halbwertsbreiten wird der spektrale Verlauf gut von den analytischen Spektren für das Maxwell-Garnett-Komposit in Abbildung 5.10 (b) wiedergegeben. Allerdings fällt im Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Spektren eine Rotverschiebung auf. Die Resonanzposition der experimentell bestimmten Transmission liegt knapp oberhalb von 500 nm, was sich mit keinem der effektiven Medien exakt reproduzieren lässt. Die Diskrepanz bei der theoretischen Bestimmung der Hellfeldstreuung zeigt, dass auch bei Gitterabständen von 1050 nm eine Wechselwirkung zwischen den Strukturen stattfindet. Eine der Gitterresonanzen liegt knapp unterhalb der Einzelstrukturresonanz, verstärkt dementsprechend die Streuung gegenüber der Absorption und die „verschmolzene“, in den experimentellen Spektren sichtbare, Resonanz ist hin zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Diese Vermutung wird durch die folgenden experimentellen Spektren bekräftigt. In Abbildung 5.10 (c) und (d) erkennt man zusätzliche Einbrüche an den kurz- und langwelligen Rändern der Transmission, außerdem verschiebt sich im Dunkelfeld die streuende Resonanz erst nach rechts, dann nach links, was nicht dem theoretisch erwarteten Verhalten der Zylinder mit der fast konstant bei 530 nm bleibenden Resonanzposition in Abbildung 5.10 (b), (d) und (f) entspricht.

Interessant ist in diesem Zusammenhang besonders das Verhalten der Hellfeldstreuung, die neben einer streudominierten Resonanz des Zylinders zwei Dips zeigt, die sich mit abneh-

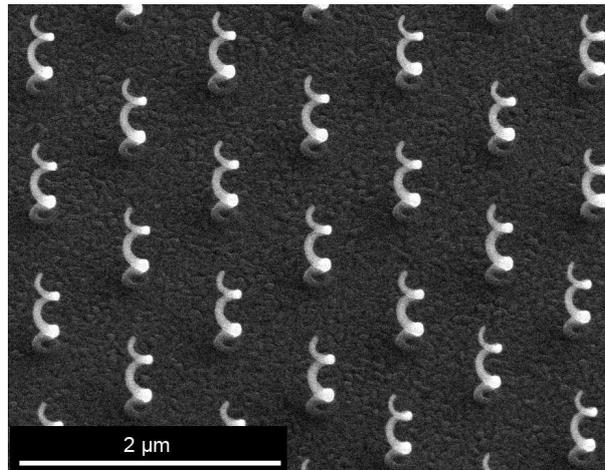


Abbildung 5.12: Helizes mit zwei Windungen auf einem Basisdurchmesser von 150 nm, angeordnet in einem quadratischen Gitter mit Abstände von jeweils 1 μm .

mender Gitterkonstante ins Rote verschoben. Dieses Verhalten lässt sich, wie in Abbildung 5.11 gezeigt, bei allen Proben beobachten; ein Zusammenhang zu den Durchmessern der Einzelzylinder ließ sich ebensowenig nachweisen, wie ein Zusammenhang zu der Länge der EBID-Strukturen.

Die vollständige Klärung dieses Resonanzverhaltens steht noch aus; ausgeschlossen werden kann bisher, dass die Dips nur die Abbildung der breiten Transmission sind, auf die sich eine Streuresonanz gelegt hat. Als gesichert kann der schwach inverse Zusammenhang zur Gitterkonstanten betrachtet werden, der durch einfache Beugungsbetrachtungen [192, 194] nicht erklärbar ist.

5.4.3 Helizes – ein Meta-Metamaterial

In der gleichen Art, in der die periodisch angeordneten Säulen hergestellt wurden, können beliebige andere Nanostrukturen auf dem ITO-beschichteten Glassubstrat per EBID realisiert werden. Bisherige experimentelle Untersuchungen zeigten Helizes mit Durchmessern von etwa 1 μm , welche im Infraroten optisch aktiv sind [17]. Die in Abbildung 5.12 angeordneten Helizes wurden nach der in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Methode deponiert. Sie besitzen zwei Windungen auf einem Basisdurchmesser von 150 nm und wurden mit Kreispattern und einem radialen Pitch von 400 pm realisiert. Die Helizes sind in einem regelmäßigen quadratischen Gitter mit Abständen von 1 μm angeordnet. Eine Vielzahl solcher Gebiete mit unterschiedlichen Basisdurchmessern und Anzahlen von Windungen der Helizes wurde optisch vermessen.

In der Abbildung 5.13 sind Transmissionsspektren periodischer Anordnungen von Helizes mit zwei (a) bzw. drei (b) Windungen dargestellt, die Gitterkonstante beträgt in beiden Fällen 0.5 μm . Für die Basisdurchmesser der Helizes mit 200 nm (a) bzw. 150 nm (b) ergibt sich für die Flächendichten ein Verhältnis von 5 : 3. Obwohl eine lineare Polarisation nicht an die

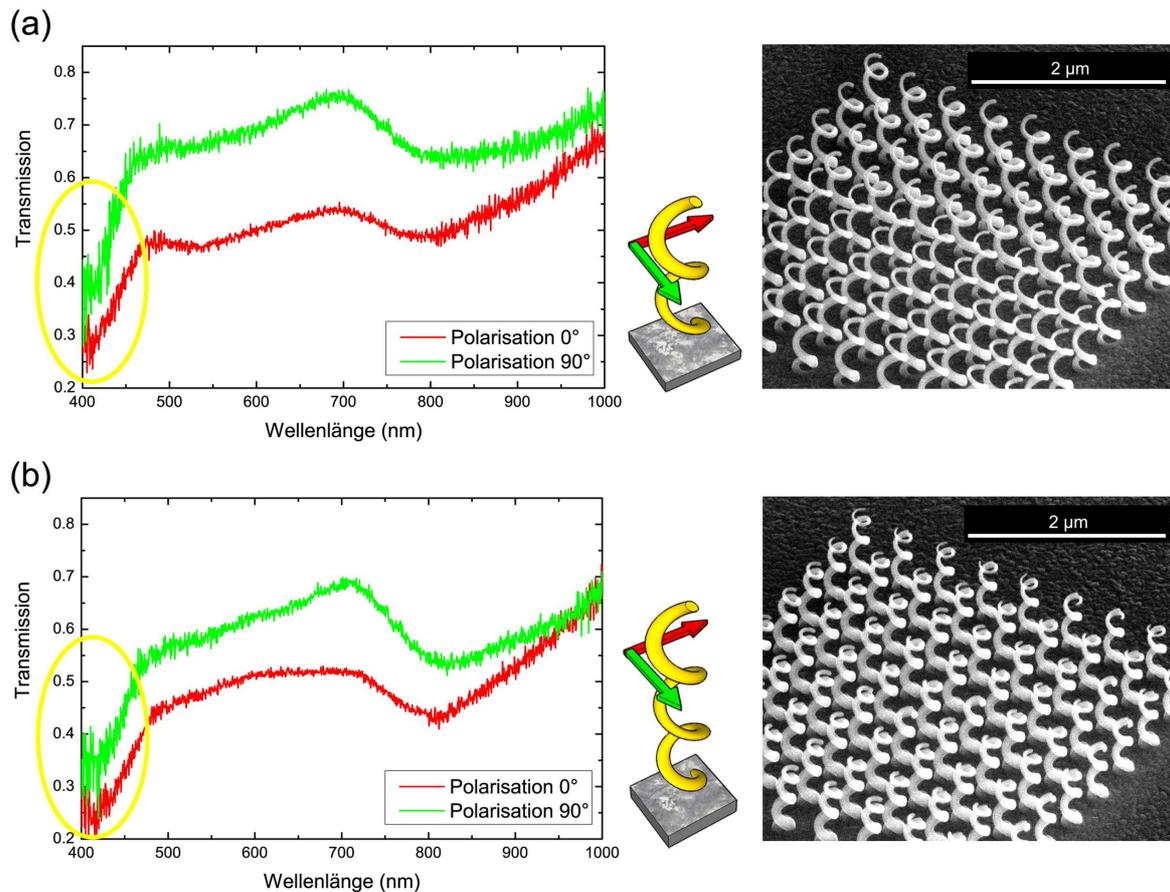


Abbildung 5.13: Transmissionsspektren von EBID-Helizes für verschiedene lineare Polarisationen, dabei zeigt bei Polarisation 0° das einfallende Feld senkrecht zu den Tangenten an den Helixenden (roter Pfeil), bei Polarisation 90° dagegen parallel (grüner Pfeil).

Geometrie der Helizes angepasst ist, beobachtet man eine starke Abhängigkeit der Transmission von der Polarisationsrichtung. Diese ist möglicherweise durch die größere Flächendichte in Abbildung 5.13 (a) etwas ausgeprägter als in Abbildung 5.13 (b). Die Helizes erzeugen eine breitbandig abgeschwächte Transmission (vergleichbar mit derjenigen in [17]) mit einer scharfen Resonanz am kurzwelligen Rand (eingekreist) sowie breiten Resonanzen im sichtbaren Bereich. Diese Resonanzen sind am stärksten ausgeprägt, wenn das einfallende Licht senkrecht zu den Tangenten in Anfangs- und Endpunkt der Helizes polarisiert ist (rot). Eine mögliche Erklärung dafür liefern die unterschiedlichen effektiven Längen, welche die Strukturen für Anregungen durch das einfallende Licht besitzen. So werden in der „optimalen“ Polarisationsrichtung (roter Pfeil) höchstwahrscheinlich beide bzw. alle drei vollen Windungen optisch angeregt; für die Polarisation senkrecht dazu (grüner Pfeil) wird hingegen nur eine Hälfte von erster und letzter Windung optisch wirksam. Die optischen Anregungen¹⁴ bilden stehende Wellen auf der Strukturoberfläche und können verschiedene Ordnungen besitzen,

¹⁴Damit können sowohl plasmonische wie auch photonische Anregungen gemeint sein.

die sich in den verschiedenen Resonanzen niederschlagen. Die Analogie im zweidimensionalen Fall stellt der Schiltzring- (split-ring-) Resonator [195] dar. Unterstützt wird dieser Erklärungsansatz von den relativen Stärken der Resonanzen in den Abbildungen 5.13 (a) und (b).

Zu diesem Zeitpunkt ist die Interpretation dieser Resonanzen noch spekulativ, auch die Unterscheidung von Einzelstruktur-Resonanzen von den Einflüssen der periodischen Anordnung ist derzeit nicht möglich. Bemerkenswert ist jedoch, dass mit den vorgestellten Helizes erstmals dreidimensionale chirale Nanostrukturen demonstriert wurden, die im sichtbaren Bereich optisch aktiv sind.

5.5 Fazit von Kapitel 5

Das vorliegende Kapitel greift mit den optischen Eigenschaften einen bisher nie untersuchten Aspekt von EBID-Strukturen auf. Das EBID-Metamaterial ist optisch äußerst interessant, erlaubt doch die elektronenstrahlinduzierte Deposition eine Herstellung dreidimensionaler Metamaterial-Nanostrukturen mit bisher unerreichter Flexibilität und Variabilität.

Da eine ellipsometrische Bestimmung der Permittivität des EBID-Materials an einer dünnen Schicht nicht möglich ist, werden für die optische Untersuchung periodische Anordnungen von EBID-Säulen herangezogen. Vorüberlegungen zur Kompositstruktur führten zur Abschätzung einer komplexen effektiven Permittivität des EBID-Metamaterials nach Maxwell Garnett. Angepasst wurden deren Parameter mithilfe optischer Messungen an in einem quadratischen Gitter angeordneten EBID-Säulen, deren Spektren mit den analytischen Spektren unendlich langer Zylinder aus dem effektiven Material verglichen wurden. Dieser Vergleich zeigte weitere spektrale Einflüsse außer der betrachteten Einzelstrukturresonanz. So beobachtet man beispielsweise in der Hellfeld-Reflexion eine schwache Verschiebung der Resonanzen mit der Änderung der Gitterkonstanten. Eine genaue Klärung solcher Einflüsse kann mithilfe numerischer Modellierungen und der Herstellung und Vermessung weiterer EBID-Säulen mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen erfolgen.

Als ersten Hinweis auf die vielfältigen Möglichkeiten nano-optischer EBID-Strukturen wurden am Beispiel von Helizes Transmissionsspektren gezeigt, die erstmals die optische Aktivität dreidimensionaler chiraler Nanostrukturen im sichtbaren Bereich demonstrieren. Obwohl die lineare Polarisation des einstrahlenden Lichts nicht an die Geometrie der Helizes angepasst ist, konnte eine deutliche Polarisationsabhängigkeit gezeigt werden.

6 Ein Substrat für oberflächenverstärkte Raman Messungen

Dieses Kapitel widmet sich einem Anwendungsbeispiel für EBID-Strukturen aus dem Bereich der Spektroskopie. Mithilfe der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung (EBID) wird eine antennenartige Dimerstruktur als optimiertes Substrat für oberflächenverstärkte Raman-spektroskopie hergestellt. Aufgrund der Kompositstruktur des EBID-Materials ist eine plasmonische Aktivierung notwendig; deshalb werden die vorstrukturierten Substrate mit Silber bedampft. Die daraus entstehenden plasmonischen Dimerantennen zeigen die erwünschten polarisationsabhängigen Verstärkungen mit Faktoren in der Größenordnung von 10^4 für Polarisation des einfallenden Lichtes entlang der Dimerachse.

6.1 Vorbetrachtung und Motivation

Die Ramanspektroskopie etablierte sich als erste und immer noch bedeutendste Anwendung im Bereich der Plasmonik [3]. Diese Art der Spektroskopie ermöglicht den direkten Nachweis charakteristischer Schwingungsmoden in Molekülen, allerdings mit äußerst geringen Wirkungsquerschnitten in der Größenordnung um $10^{-31} - 10^{-29} \text{ cm}^2$ pro Molekül [196]. Dieser Wirkungsquerschnitt wird bei der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (surface enhanced Raman spectroscopy - SERS) [197–200] um viele Größenordnungen erhöht, indem der zu untersuchende Analyt zur Signalverstärkung auf nanoskopisch rauhe, metallische Oberflächen aufgebracht wird.¹ Durch die plasmonische Wechselwirkung einzelner, dicht an dicht gelegener Nanostrukturen auf der Oberfläche verstärken sich die lokalen elektrischen Felder und damit die schwachen Ramanintensitäten um das bis zu 10^{12} -fache [6, 202]. Selbst geringste Molekül-

¹Alternativ zur rauen Oberfläche kann der Analyt auch auf eine ebene Metalloberfläche aufgebracht werden, welcher eine metallische Spitze angenähert wird [201].

konzentrationen können somit direkt nachgewiesen werden. Durch intensive Forschungsarbeit der Gruppen von Kneipp [203] und Nie [204] wurde eine Steigerung der Sensitivität bis hin zur Detektion einzelner Moleküle erreicht [7, 205, 206].

Neben der Steigerung der Sensitivität ist man hinsichtlich einer breiten Anwendbarkeit von SERS in der Sensorik vor allem an reproduzierbaren SERS-Substraten interessiert, die verlässliche Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Molekülkonzentrationen zulassen [207]. Solche Substrate können beispielsweise periodisch angeordnete Gold- und Silberstrukturen sein, hergestellt mittels Elektronenstrahlolithographie [208] oder durch das Auffüllen von porösen Aluminiumoxidmembranen [209]. Kleinere Abstände zwischen den plasmonischen Einzelstrukturen erzielt man durch selbstordnende Arrays von metallischen Kugeln [210] oder in Dimerstrukturen [211].

Sofern sie reproduzierbar sind, stellen insbesondere Dimerstrukturen mit möglichst geringen Abständen zwischen den plasmonisch wirksamen Komponenten ein ideales Substrat für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie dar. Zur Herstellung solcher Dimerstrukturen bietet sich die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung (EBID) an. Durch deren Variabilität und Präzision können hochkonforme SERS-Substrate mit einer für spektroskopische Anwendungen optimierten Geometrie realisiert werden.

6.2 Der Raman-Effekt und seine Verstärkung

Schon 1923 wurde von Smekal [212] die inelastische Streuung von Licht an Molekülen vorhergesagt. Neben der normalen Streustrahlung mit der Frequenz des eingestrahlt Lichtes, sollte es eine „anomale“ Streustrahlung geben, deren Frequenzverschiebung die Anregungsänderung im Molekül widerspiegelt.² Der erste experimentelle Nachweis der anomalen Streustrahlung gelang 1928 dem späteren Nobelpreisträger Chandrasekhara Raman [214].

In der Abbildung 6.1 sind die Streuprozesse am Molekül für den Fall der nichtresonanten Ramanstreuung schematisch dargestellt. Das einstrahlende monochromatische Licht erzeugt keine echten molekulare Übergänge, sondern regt in sogenannte virtuelle Zustände an [6, 196, 215]. Das Streulicht besteht im Wesentlichen aus dem Rayleighanteil mit unveränderter Frequenz. Daneben existieren im Spektrum scharfe Linien von sehr geringer Intensität: Stokes-Linien mit einer Frequenz, welche um die charakteristische Schwingungsenergie verringert ist und Anti-Stokes-Linien mit einer Frequenz, welche um die charakteristische Schwingungsfrequenz erhöht ist. Bevorzugt werden die rotverschobenen Stokesschen Linien detektiert, da sich bei Raumtemperatur nur wenige Moleküle in einem angeregten Schwingungszustand befinden und somit die Anti-Stokes-Linien schwächer ausgeprägt sind. Jede dieser Stokes- bzw. Anti-Stokes-Linien ist in ihrer Frequenzposition zur Rayleigh-Referenz typisch für die Anregung eines bestimmten Schwingungszustandes und damit typisch für die

²Interessanterweise verwahrte sich Smekal trotz der Quantennatur dieses Effekts entschieden gegen eine Deutung von Kramer und Heidenberg im Sinne einer möglichen „korpuskularen“ Natur von Licht [213].

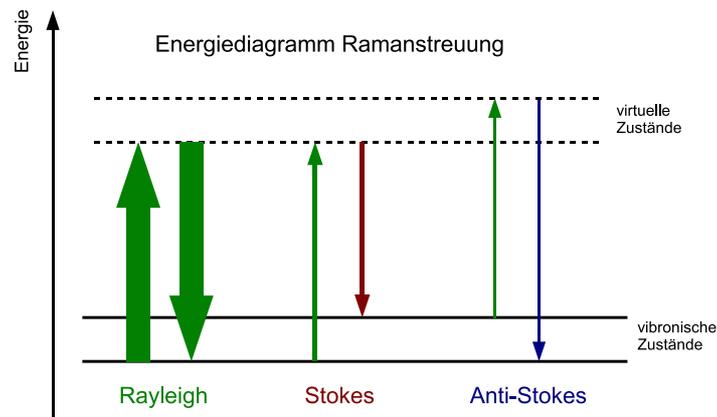


Abbildung 6.1: Energielevel-Diagramm zur nichtresonanten Ramanstreuung: Die in der Frequenz unveränderte Rayleigh-Streustrahlung ist dominant, daneben existieren frequenzverschobene Linien durch Anregung bzw. Relaxation in vibronische Unterzustände.

im Molekül vorhandenen Bindungen. Deshalb stellt die Gesamtheit der Ramanlinien im Spektrum als direkte Abbildung der Schwingungszustände im Molekül³ dessen „spektroskopischen Fingerabdruck“ dar.

Verstärkungsmechanismen Die Raman-Intensität I_{RS} ist proportional zum quadratischen induzierten Dipolmoment \mathbf{p}_{mol} der nachzuweisenden Moleküle. In erster Ordnung ergibt sich:

$$I_{RS} \propto \mathbf{p}_{\text{mol}}^2 = (\alpha \cdot \mathbf{E}_{\text{inc}})^2$$

mit dem Polarisierbarkeitstensor α und dem einfallenden elektrischen Feld \mathbf{E}_{inc} . Dieser Zusammenhang eröffnet zwei voneinander unabhängige Möglichkeiten das Ramansignal zu verstärken, und zwar über eine erhöhte Polarisierbarkeit des Analyten (chemische Verstärkung) sowie über eine Verstärkung des elektrischen Feldes (elektromagnetische Verstärkung). Die chemische Verstärkung, für welche unterschiedliche Ursachen diskutiert werden [196, 200, 216, 217], beruht auf der Ankopplung der Moleküle an die metallischen Oberfläche und der dadurch erfolgenden elektronischen bzw. vibronischen Modifikationen der Moleküle. Der Beitrag der chemischen Verstärkung wird üblicherweise als klein angesehen [96, 202] und daher in diesem Kapitel, wie auch schon in Kapitel 3, vernachlässigt.

Wesentlich für die extrem hohe Sensitivität der Methode sind die elektromagnetischen Beiträge in Form von angeregten Oberflächenplasmonen und den damit einhergehenden starken evaneszenten Feldern [6, 106, 218, 219]. Deshalb sind für große Raman-Verstärkungen eng benachbarte, nanoskopische Metallpartikel ideal, denn diese ermöglichen eine starke Wechsel-

³Den Raman-Effekt beobachtet man ebenfalls in Kristallen durch die inelastischen Wechselwirkung von Photonen mit Gitterschwingungen, den sogenannten Phononen.

wirkung plasmonischer Resonanzen, die sich in einem „Hotspot“ im Partikel-Zwischenraum zeigt (siehe dazu Kapitel 3.3). Folgerichtig wurden erste Einzelmolekülnachweise mithilfe von Clustern aus Kolloiden erzielt [7, 205]. Deren angegebene experimentelle Verstärkungsfaktoren von etwa 10^{14} [7] wurden laut der neueren Literatur wesentlich überschätzt; für den Einzelmolekülnachweis ist eine Verstärkung in der Größenordnung von $10^7 - 10^8$ ausreichend [202].

Sowohl zur experimentellen Bestimmung als auch der theoretischen Abschätzung von Verstärkungsfaktoren werden verschiedene Möglichkeiten diskutiert [202]. Für den theoretischen Verstärkungsfaktor f kann man als grobe Faustregel annehmen, dass die erwartete Verstärkung für die Ramanintensität mit der vierten Potenz mit der Verstärkung des elektrischen Feldes einhergeht: $f = (\mathbf{E}_{peak}/\mathbf{E}_{inc})^4$. Diese Faustregel ist sinnvoll, solange das frequenzverschobene Raman-Streulicht noch innerhalb des plasmonischen Resonanzbereichs liegt und somit näherungsweise die gleiche Verstärkung wie das Anregungslicht erfährt.

6.3 Experimentelle Grundlagen zur Ramanspektroskopie

Neben der Strukturherstellung werden in diesem Abschnitt der verwendete Ramanaufbau erläutert und die Schlussfolgerung aus der Referenzmessung des Testmoleküls Kristallviolett vorgestellt. Die aus der Referenz gewonnene Ramanintensität pro Molekül und Zeit, wird später die Grundlage zur Abschätzung der erzielten Verstärkungsfaktoren sein.

6.3.1 Vorstrukturierung und Silber-Beschichtung

Bisher wurden extreme Feldverstärkungen und die daraus resultierende hohe Sensitivität der SERS in zufällig angeordneten Strukturen erzielt. Periodische Strukturen wie zum Beispiel rhombische Antennen [194] oder geordnete Nanostäbe [209] sind zwar reproduzierbar, weisen jedoch relativ große Abstände zwischen ihren plasmonischen Einheiten auf, was eine effektive Kopplung verhindert.⁴ Ein Ansatz in Richtung reproduzierbarer und gekoppelter plasmonischer Systeme wurde von Ringler mit funktionell aneinander gebundenen Gold-Dimeren geliefert [54, 220]. In diesen Dimeren ist jedoch der Hotspot durch die bindenden Proteine besetzt, was die Auswahl an detektierbaren Analyten erheblich einschränkt. Anknüpfend daran ist das Ziel dieses Abschnitts die Nutzung der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung zur Herstellung plasmonischer Dimerstrukturen für optimale Feldverstärkung. An dieses optimierte SERS-Substrat werden folgende Anforderungen⁵ gestellt:

- Die Anordnung der plasmonisch aktiven Elemente soll regelmäßig und reproduzierbar sein.

⁴Die evaneszenten Felder fallen exponentiell in den Außenraum ab, siehe Kapitel 2.5 und 3.3

⁵Diese Anforderungen basieren auf den Erkenntnissen aus Kapitel 3.3, in welchem ein entsprechendes zweidimensionales Modellsystem numerisch untersucht wurde.

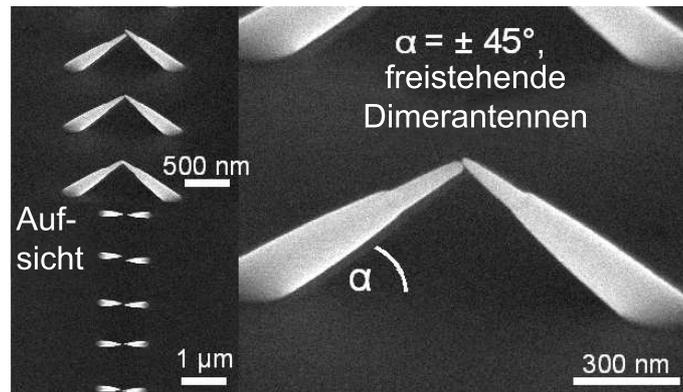


Abbildung 6.2: EBID-Strukturen, welche auf optimale Oberflächenverstärkung hin optimiert wurden. Die Dimer-Strukturen stehen einem Winkel von 45° auf dem Siliziumsubstrat, Dimerzwischenräume von 3 – 5 nm konnten erreicht werden.

- Die Dimere sollen einen definierten Hotspot für maximale Feldverstärkung besitzen.
- Der Hotspot soll frei besetzbar und aus verschiedenen Einstrahlrichtungen anregbar sein.
- Eine große Anregungseffizienz durch die antennenartige Struktur soll mit einer größtmöglichen Krümmung in der Hotspotregion verbunden sein.

Verfahren zur Vorstrukturierung Die Dimerantennen in Abbildung 6.2 wurden entsprechend den Vorüberlegungen mit dem Standard-Vorläufer Methyl-Cyclopentadien-(Trimethyl)-Platin hergestellt. Dieser Vorläufer führt zu der aus Kapitel 4.3.1 bekannten Strukturzusammensetzung der Deposite, allerdings sind in diesem Fall statt der Goldkristallite Platin-Nanokristallite in die Kohlenstoffmatrix eingebettet. Eine einzelne Säule besteht aus einer Basis mit einem Radius von etwa 50 nm, was sich für die mechanische Stabilität bewährt hat. Darauf aufgesetzt ist die Spitze für die maximale Krümmung im Hotspotbereich. Die Säulen stehen, um 45° aufeinander zugeneigt, frei auf dem Siliziumsubstrat und weisen Dimerzwischenräume im Bereich von 3 – 5 nm auf.

Der Herstellungsprozess verläuft wie folgt: Auf dem um 45° geneigten Silizium-Substrat wird die erste Reihe von Säulen abgeschieden. Jede Säule setzt sich, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, aus zwei verschiedenen kreisförmigen Mustern (Pattern) zusammen, die jeweils einen Radius von 30 nm für die Basis und 5 nm für die Spitze besitzen. Nach der Abscheidung der ersten Säulenreihe wird das Siliziumsubstrat um 180° gedreht und die zweite Reihe hergestellt. Diesmal muss neben der exakten Strahljustierung auch die Position der Säulen beachtet werden. Das „Zielen“ für die jeweilige Dimerpartner ist Handarbeit. Die Aufsicht in Abbildung 6.2 zeigt den Antennencharakter der für SERS optimierten Strukturen; jede Antenne hat eine effektive Länge von etwa 700 nm für Lichteinstrahlung von oben. Da schon

kugelförmige Dimere eine bessere Anregbarkeit entlang der Dimerachse zeigen [30], ist für die entlang der Achse ausgerichteten plasmonischen Dimerantennen eine zusätzliche Verstärkung zu erwarten [55, 221].

Plasmonische Aktivierung Aufgrund des relativ geringen Metallgehalts im EBID-Komposit und der stets durch eine äußere Kohlenstoffhaut bedeckten Strukturoberfläche ist kein ausreichend bewegliches Elektronengas an der Oberfläche der deponierten Strukturen zu erwarten. Mit einer metallischen Beschichtung der Oberfläche können die EBID-Dimere jedoch plasmonisch aktiviert und die für SERS erforderliche direkte Ankopplung der Moleküle an eine metallische Oberfläche gewährleistet werden. Gleichzeitig kann eine solche Beschichtung (wie in Kapitel 3.3 dargestellt) verwendet werden, um das Resonanzverhalten auf die Erfordernisse der Analytik abzustimmen. Indem Silber verschiedener Schichtdicken auf vorstrukturierte Substrate aufgedampft wurde, wurde die generelle Realisierbarkeit dieses Konzepts geprüft. Schon die auf ein ebenes Substrat aufgedampfte Silberschicht besitzt eine Rauigkeit auf der Nanoskala, welche Verstärkungseffekte nach sich zieht. Die Wirksamkeit des optimierten SERS-Substrates über die raue Silberfläche hinaus muss deshalb durch die folgenden zwei Zusammenhänge geprüft werden: Polarisationsabhängige Messungen müssen die größte SERS-Intensität bei Polarisation des einfallenden Lichtes entlang der Dimerachse zeigen und die Stellen maximaler SERS-Intensität sollen bevorzugt in den Dimerzwischenräumen zu finden sein.

Die EBID-Vorstrukturierung wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren mit dem in Kapitel 4 vorgestellten Gold-Vorläufer Dimethyl-Gold(III)-Acetylacetonat durchgeführt. Dabei wurden größere Dimerzwischenräume in der Größenordnung von 20 – 60 nm gelassen, abhängig von der geplanten Beschichtungsdicke bei der jeweiligen Probe. Dieses vereinfacht einerseits den Herstellungsprozess erheblich, andererseits ist somit ausreichend Platz vorhanden, damit die Silberbeschichtung die Dimerzwischenräume nicht schließt.

Die Bedampfung wurde in einem thermischen Verdampfer von Edwards durchgeführt und erfolgte bei einem Arbeitsdruck von etwa $4 \cdot 10^{-6}$ hPa, der eine hohe Reinheit des aufgedampften Metalls sicherstellt. Das zu verdampfende Silber wird dabei in einem Verdampferschiffchen erhitzt, sodass sich auf dem darüber montierten Substrat der Silberdampf als Film niederschlägt. In den Abbildungen 6.3 (a) – (e) zeigen rasterlektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen den Zustand vorstrukturierter Substrate vor und nach dem Aufdampfen verschiedener Silber-Schichtdicken.⁶ Es zeigt sich, dass erst für relativ große Schichtdicken ab etwa 25 nm eine geschlossene Silberschicht auf der Oberfläche der EBID-Strukturen existiert. Für dünnere Schichten bilden sich Cluster auf der Kohlenstoffoberfläche der Dimere, sichtbar in den Abbildungen 6.3 (a) und (b).

⁶Die Proben wurde sofort nach der Beschichtung mit Testmolekülen versetzt und spektroskopisch vermessen, um eine direkte Ankopplung der Testmoleküle an die Silberoberfläche zu gewährleisten. Erst danach wurden die Proben im REM charakterisiert.

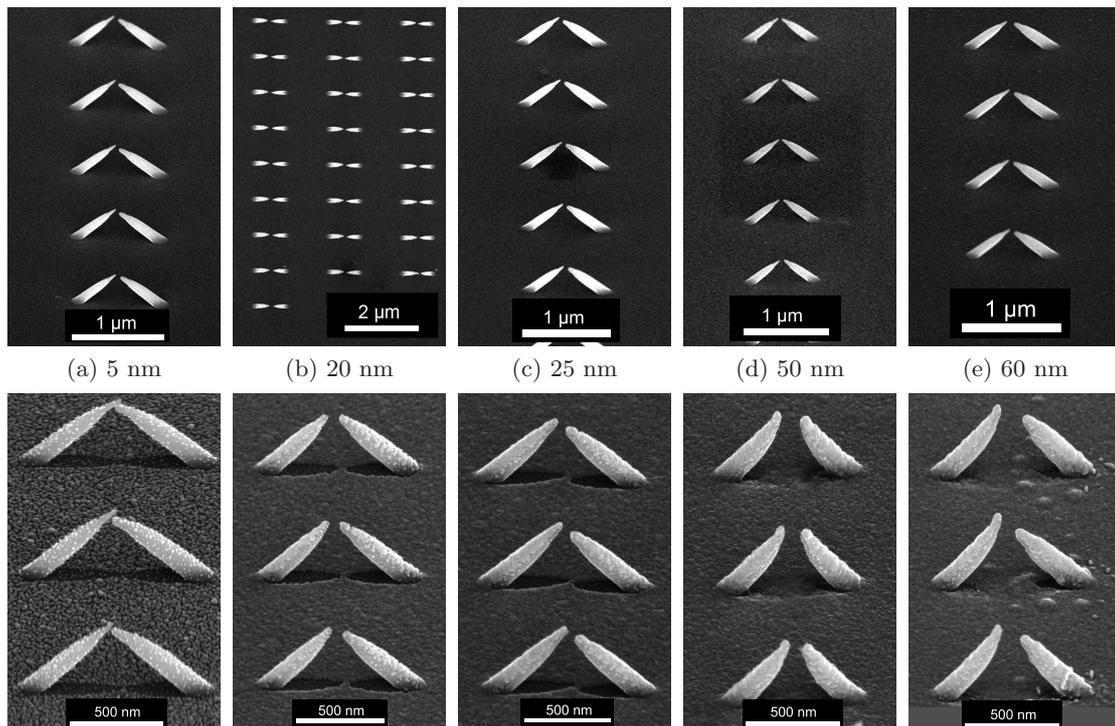


Abbildung 6.3: Zustand vorstrukturierte EBID-Substrate vor (obere Reihe) und nach (untere Reihe) der Beschichtung mit Silber verschiedener Schichtdicken.

Der Aufdampfprozess bleibt nicht folgenlos für die EBID-Strukturen. Das Substrat wird nicht geheizt, aber durch die Wärmestrahlung des bis auf etwa 1000 °C geheizten Verdampferschiffchens verändert sich mit zunehmender Bedampfungsdauer die äußere Form der EBID-Strukturen. Die Spitzen runden sich erst und schmelzen schließlich in Richtung der Basis hinab. Erkennbar wird dies an den geometrischen Schatten unterhalb der Säulen in den Abbildungen 6.3(b) und (c), welche die Umrisse der unbedampften Strukturen erahnen lassen. Durch die Formänderung wird der wirksame Krümmungsradius ungewollt vergrößert. Außerdem vergrößert sich der Abstand der plasmonisch-aktiven Antennen im Dimer, was die maximale Feldverstärkung verringert. Da die Wärmestrahlung auf die obere Seite der Strukturen trifft und diese zusammenschmelzen lässt, verbiegen sich die dünneren Säulenenden mit fortlaufender Beschichtungsdauer nach oben. Verhindern ließe sich diese Verformung durch eine mögliche Kühlung des Substrats oder eine Vergrößerung des Abstands zum Verdampferschiffchen.

6.3.2 Verwendeter Messaufbau

Die Ramanmessungen an den vorstrukturierten und silberbeschichteten Substraten wurden mit dem kommerziellen Ramansystem Labram HR800 der Firma Horiba Jobin Yvon durchgeführt. Abbildung 6.4 zeigt eine Fotografie des Ramansystems, im Vordergrund sind die

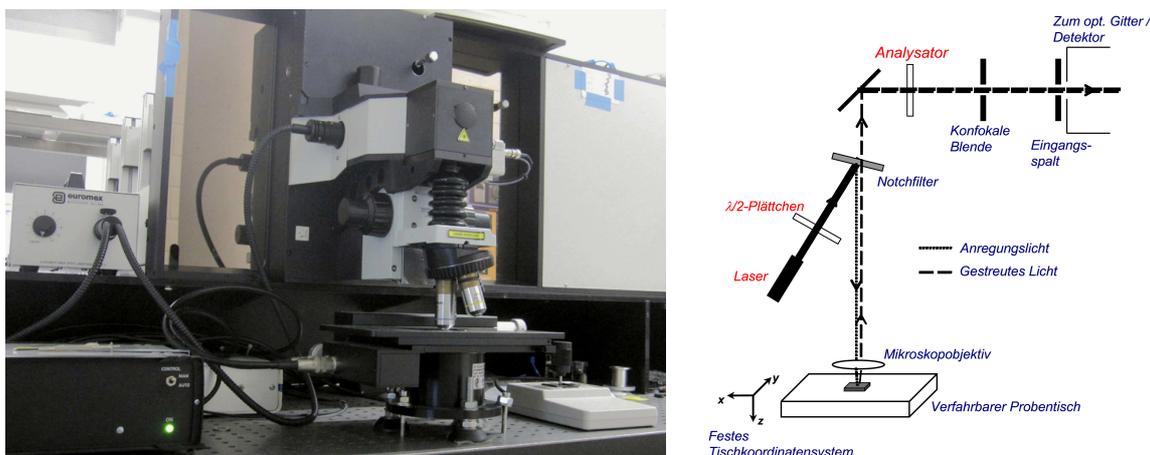


Abbildung 6.4: Ramansystem Labram HR800 von der Firma Horiba Jobin Yvon, daneben eine schematische Darstellung des Strahlengangs

Objektive des integrierten Mikroskops zu sehen. Zusätzlich gehören drei verschiedene, nicht durchstimmbare Laser zum Gesamtaufbau, wodurch Wellenlängen vom Ultravioletten bis ins Rote realisiert werden können. Für die vorliegenden Messungen wurde ein Argon-Ionen-Laser bei einer Wellenlänge von 514 nm (grün) betrieben. Die Abbildung 6.4 zeigt eine schematische Darstellung des gesamten Messaufbaus. Das Laserlicht, dessen Polarisation durch ein $\lambda/2$ -Plättchen festgelegt werden kann (linear), trifft auf einen Notchfilter, welcher die Hauptlinie reflektiert, für das frequenzverschobene Streulicht jedoch durchlässig ist. Das reflektierte Licht fällt als monochromatisches Anregungslicht auf die Probe. Für polarisationsabhängige Messungen an den EBID-Substraten wurde dessen Polarisationsrichtung entlang der Dimerachsen (Polarisation parallel) und senkrecht zur Dimerachse (Polarisation senkrecht) gewählt. Die Hauptlinie des Lasers wird im Mikroskop auf die Probe fokussiert, wobei Spotdurchmesser bis hinunter zu $0.84 \mu\text{m}$ erzielt werden können. Die Laserleistung von 20 mW erzeugt damit lokal eine maximale Intensität von $2.6 \cdot 10^9 \text{ W/m}^2$, welche durch Grau-Filter⁷ nach Bedarf abgeschwächt werden kann. Die Tabelle 6.1 zeigt eine Zusammenstellung der Intensitäten für die verwendeten Objektive und Filter⁸.

Das von der Probe rückgestreute Licht wird von dem Mikroskopobjektiv kollimiert, der darauf folgende Notchfilter filtert die Hauptlinie des Lasers aus. Nur das frequenzverschobene Licht wird im Spektrometer aufgespalten und auf einer CCD-Kamera (nicht im Bild) registriert. Durch das Einbringen eines Analysators kann außerdem der Polarisationszustand des Streulichtes bestimmt werden.

⁷Das D steht für die Dämpfung und die folgende Zahl für die Zehnerpotenz, um welche gedämpft wird. Das Nachmessen ergab jedoch Dämpfungsfaktoren von etwa 13-14 für den D1-Filter bzw. etwa 130 für den D2-Filter.

⁸Die Angaben der Intensitäten stellen nur eine obere Grenze dar, abschwächend wirken natürlich auch der Polarisator und weitere optische Elemente.

Filter ⁷	Objektiv	
	50x (Spot $\varnothing = 1.75 \mu\text{m}$)	100x (Spot $\varnothing = 0.86 \mu\text{m}$)
D1	$6.5 \cdot 10^8 \text{W/m}^2$	$2.6 \cdot 10^9 \text{W/m}^2$
D2	$6.5 \cdot 10^7 \text{W/m}^2$	$2.6 \cdot 10^8 \text{W/m}^2$

Tabelle 6.1: Intensitäten im Laserspot für die benutzten Grau-Filter und Objektive. Die rot gekennzeichnete Intensität zerstört die EBID-Strukturen.

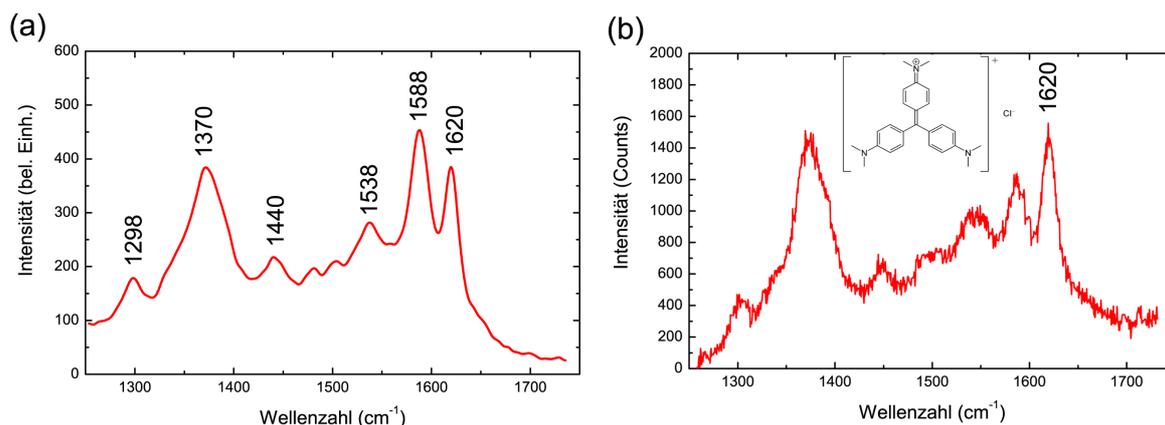


Abbildung 6.5: Spektren von Kristallviolett bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm: (a) SERS-Standardspektrum für ein typisches beschichtetes EBID-Substrat. Die charakteristischen Ramanbanden sind mit ihren Wellenzahlen markiert. (b) Referenzspektrum für unverstärkte Ramanmessung direkt in Lösung. Das eingefügte Bild zeigt die Strukturformel von Kristallviolett.

Die maximale spektrale Auflösung des integrierten Spektrometers liegt bei 0.05 cm^{-1} . Mit diesen spektral hochaufgelösten Ramanmessungen und der durch das Mikroskopobjektiv gegebenen hohen Ortsauflösung ist der sensitive Nachweis geringster Molekülkonzentrationen möglich. Mithilfe von sogenannten Mappings kann eine Topografie der Verstärkungsfaktoren abgebildet werden, in denen jedem Bildpunkt innerhalb eines ausgewählten Substrat-Bereiches ein Spektrum zugeordnet ist. Die mögliche Ortsauflösung ist jedoch begrenzt, einerseits optisch durch die Größe des Laserfokus, andererseits technisch durch Probleme bei zu langen Aufnahmedauern⁹.

6.3.3 Testmolekül und Referenzmessung

Um die Anwendbarkeit der beschichteten Dimerantenne für sensitive Raman-Messungen zu überprüfen, wurde der starke Ramanstreur Kristallviolett als Testmolekül verwendet. Mit einer Pipette wurde die wässrige Farbstoff-Lösung der Molekül-Konzentration 10^{-5} mol/l aufgenommen und ein Tropfen davon auf das SERS-Substrat gegeben. Nach einer Einwirkzeit

⁹Bei Bereichsgrößen von $200 \mu\text{m}^2$ mit Abständen der abgerasterten Punkte um $1.5 \mu\text{m}$ ist die Aufnahme von ca. 120 Einzelspektren erforderlich. Abhängig von der Akquisitionszeit für das Einzelspektrum, verschlechtert sich bei einem Mapping mit mehreren Stunden Aufnahmedauer die Fokussierung durch thermische Drift deutlich.

von etwa einer halben Stunde wurde die Probe mit deionisiertem Wasser abgespült. Die in Abbildung 6.5 gezeigten Spektren von Kristallviolett wurden für eine Anregungswellenlänge von 514 nm und eine Verdünnung von 10^{-4} mol/l bei langen Expositionszeiten aufgenommen. Abbildung 6.5 (a) zeigt das geglättete Standardspektrum für SERS, aufgenommen unter Benutzung eines typischen beschichteten EBID-Substrats. Die charakteristischen Ramanbanden sind mit ihrer Wellenzahl eingetragen und stehen im Einklang mit früheren Beobachtungen in SERS-Messungen [222]. Allgemein hängen die Raman-Banden mit der Symmetrie des in Abbildung 6.5 (b) dargestellten Moleküls zusammen; so werden zum Beispiel die Banden bei 1620 und 1590 cm^{-1} durch An- bzw. Abregen der Schwingungen der drei Phenylringe erzeugt [223]. Bei einem Absorptionsmaximum von 590 nm bei Kristallviolett bedeutet das für die charakteristische Bande bei 1620 cm^{-1} eine Rotverschiebung um 62 nm für die Stokes Linie, für die schwächere Anti-Stokes Linie eine Blauverschiebung von 52 nm. Neben dem typischen SERS-Spektrum ist als Referenz in Abbildung 6.5 (b) das unverstärkte Ramanspektrum einer Kristallviolett-Lösung gezeigt. Zur Aufnahme dieses Spektrums wurde der Laser direkt in die Farbstoff-Lösung fokussiert. Bei einem Durchmesser des Laserspots von $1.75\text{ }\mu\text{m}$ für das 50-fach vergrößernde Objektiv ergibt sich ein effektives Anregungsvolumen [224] von ca $60\text{ }\mu\text{m}^3$, in dem sich für die gegebene Konzentration etwa $N_{CV} = 3.5 \cdot 10^6$ Moleküle befinden. Für 600 s Messzeit besitzt die Ramanbande bei 1620 cm^{-1} in Abbildung 6.5 (b) eine Intensität von 1336 Counts¹⁰. Ohne den Effekt der Oberflächenverstärkung löst also ein einzelnes Farbstoff-Molekül im Mittel etwa

$$I_{\text{RS}}^{\text{single}} = \frac{I_{\text{RS}}}{N_{\text{CV}} \cdot t} = 6.3 \cdot 10^{-7}$$

Counts pro Sekunde aus, was im Schnitt 18 Tagen Wartezeit für ein einzelnes Zählereignis entspricht.

6.4 Polarisationsabhängige Raman-Messungen

In diesem Abschnitt werden die oberflächenverstärkten Ramanmessungen an den plasmonischen Dimerantennen vorgestellt. Die Kristallviolettspektren für verschiedene EBID-Substrate zeigen eine polarisationsabhängige Ramanverstärkung, die für eine Anregung der Dimere in Achsenrichtung maximiert wird. Die Ergebnisse für die verschiedenen Substrate wurden mit der Referenzmessung in Lösung verglichen, um die Größenordnung der erreichten Verstärkung abzuschätzen.

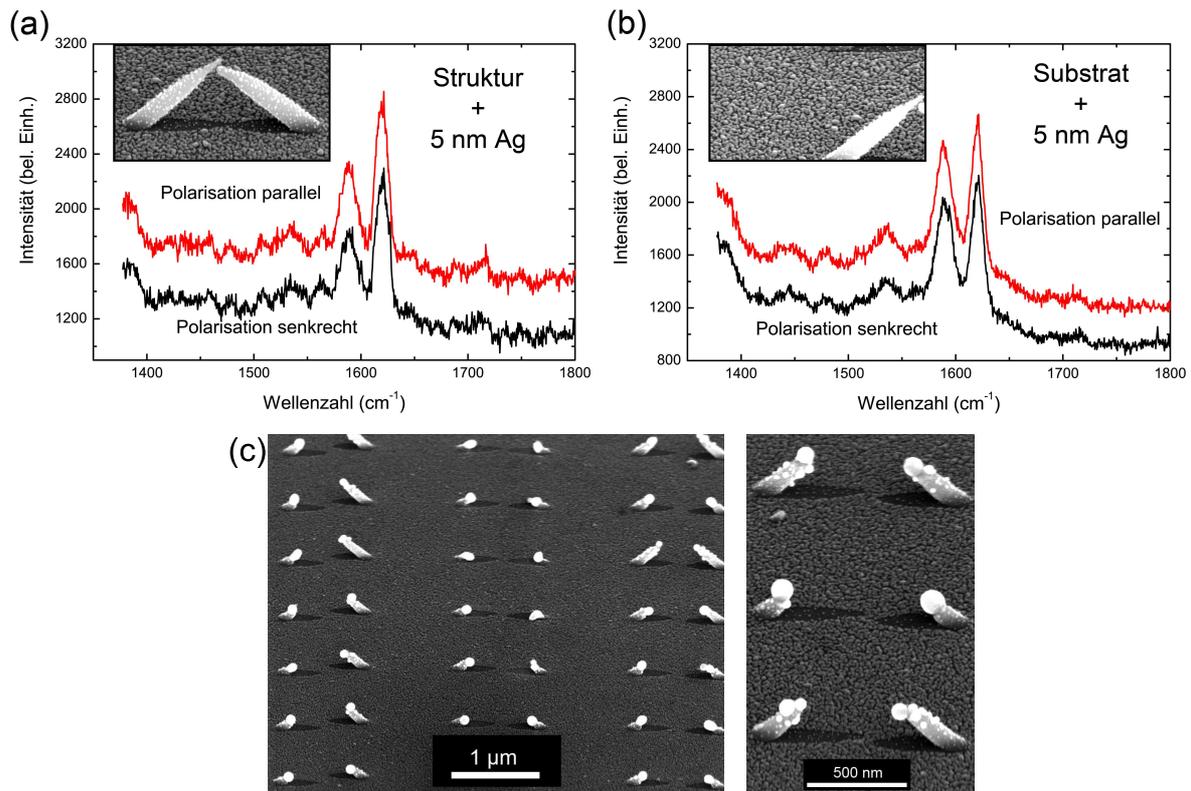


Abbildung 6.6: Typische Ramanspektren einer vorstrukturierten Probe mit einer etwa 5 nm dicken Silberbeschichtung. Da die Silberfläche nicht geschlossen ist, hat die Vorstrukturierung keinen Einfluss auf das plamonische Verstärkung der Oberfläche, (a) und (b) zeigen vergleichbare Verstärkungen. (c) Degradation der EBID Strukturen nach zu großer Hitzeeinwirkung im Laserspot.

6.4.1 Substrat ohne geschlossene Silberbeschichtung

Solange das aufgedampfte Silber keine geschlossene Schicht bildet, können die unterliegenden EBID-Strukturen weder als Antennen wirken, noch ist eine besondere Feldüberhöhung im Hotspot zu erwarten. In der Abbildung 6.3 (a) erkennt man die sehr kleinen Silberpartikel mit Durchmessern von etwa 10 bis 25 nm auf der Probenoberfläche, die gleichmäßig dicht auf der Oberfläche verteilt sind. Die entsprechenden Messungen zeigten ein sehr schwaches Ramansignal, weshalb eine Konzentration der Farbstofflösung von 10^{-4} mol/l nötig war. Die Abbildung 6.6 zeigt repräsentative Spektren aus Einzelmessungen mit einer Aufnahmedauer von 200 s mit dem 50-fach Objektiv und D2-Filter, was laut Tabelle 6.1 einer maximalen lokalen Intensität von $6.5 \cdot 10^7$ W/m² im Laserspot bedeutet. Man erkennt in den Abbildungen 6.6 (a) und (b) keine Polarisationsabhängigkeit und auch keinen signifikanten Unterschied in der Signalstärke zwischen EBID-Strukturen und Substrat. Die einzelnen Silberpartikel sorgen für eine über die Substratoberfläche gleichmäßig verteilte polarisationsunabhängige Verstärkung.

¹⁰Counts bezeichnen Zählereignisse des CCD-Detektors, der Wert wurde nach Abzug des Untergrundes bestimmt.

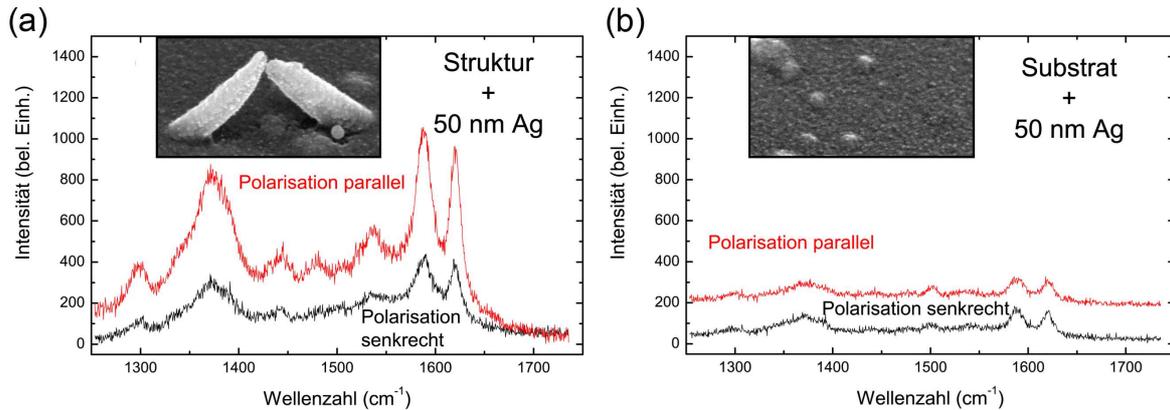


Abbildung 6.7: Ramanspektren einer vorstrukturierten Probe mit einer etwa 50 nm dicken Silberbeschichtung. Die Messergebnisse stellen typische Spektren dar, welche aus einem Mapping entnommen wurden.

Wie wichtig die lokale Intensität auf der Probe ist, zeigte sich nach der Aufnahme von Mappings auf derselben Probe. Unter Benutzung des schwächeren D1-Filters und des stärkeren 100-fach Objektiv erhöhte sich die Intensität auf $2.6 \cdot 10^9 \text{ W/m}^2$, Abbildung 6.6 (c) zeigt den Zustand des Substrats nach der Messung. Trotz der relativ kurzen Aufnahmedauern der Einzelspektren des Mappings von nur 30 s sind die EBID-Antennen aufgrund der lokalen Wärmeentwicklung bis auf Stümpfe eingeschmolzen. Die Schatten der Bedampfung zeigen die ehemaligen Umrisse. Für die folgenden Messungen wurde deshalb auf das 100-fach Objektiv verzichtet.

6.4.2 Substrate mit plasmonischen Antennen

Sobald die Silberoberfläche geschlossen ist, werden die EBID-Strukturen zu auf dem Substrat freistehenden plasmonischen Antennen. Die Abbildung 6.7 zeigt ausgewählte Spektren aus einem Mapping einer Probe mit 50 nm Silberbeschichtung unter Benutzung des 50-fach Objektivs und des D1-Filters. Das Mapping wurde über einen Bereich von $300 \mu\text{m}^2$ mit Abständen der Bildpunkte von $1.5 \mu\text{m}$ und einer jeweiligen Aquisitionszeit von 30 s durchgeführt. Die Polarisationsrichtung des einfallenden Laserlichtes wurde entlang der Dimerachsen (Polarisation parallel) und senkrecht zu den Dimerachsen (Polarisation senkrecht) gewählt. In Abbildung 6.7 (a) sind zwei repräsentative Spektren vom Gebiet der Antennen dargestellt; den Vergleich bilden dazu in Abbildung 6.7 (b) die entsprechenden Spektren von einer Stelle auf dem, ebenfalls beschichteten, Substrat. Die Polarisationsabhängigkeit der Messungen an den plasmonischen Dimeren ist gut erkennbar. Entlang der Dimerachse sind die Ramanbanden des Testmoleküls Kristallviolett mehr als vier Mal so intensiv wie diejenigen für die senkrechte Polarisation. Wie erwartet tritt keine Polarisationsabhängigkeit für Raman-Messungen auf dem ebenfalls oberflächenaktiven Substrat auf. An dieser Stelle sei bemerkt, dass die Spektren für die unterschiedlichen Polarisierungen bezüglich der Position auf dem Substrat

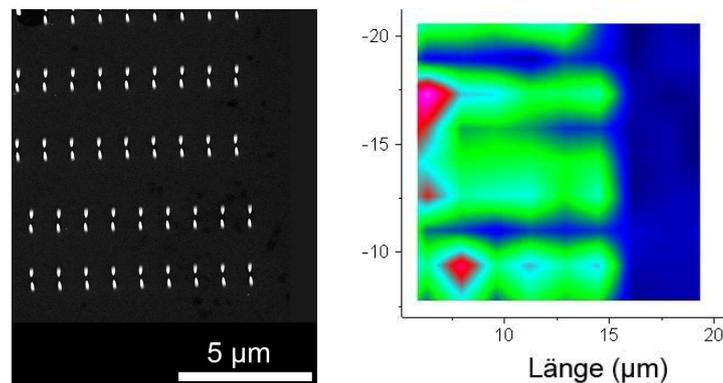


Abbildung 6.8: Beispiel eines Mappings an der Probe aus 6.3 (d) mit 50 nm Silberbeschichtung, die REM-Aufnahme links zeigt die Topografie der EBID-Dimere. Trotz der relativ großen Dimerabstände ist die Intensitätsverteilung deutlich mit der Vorstrukturung verknüpft.

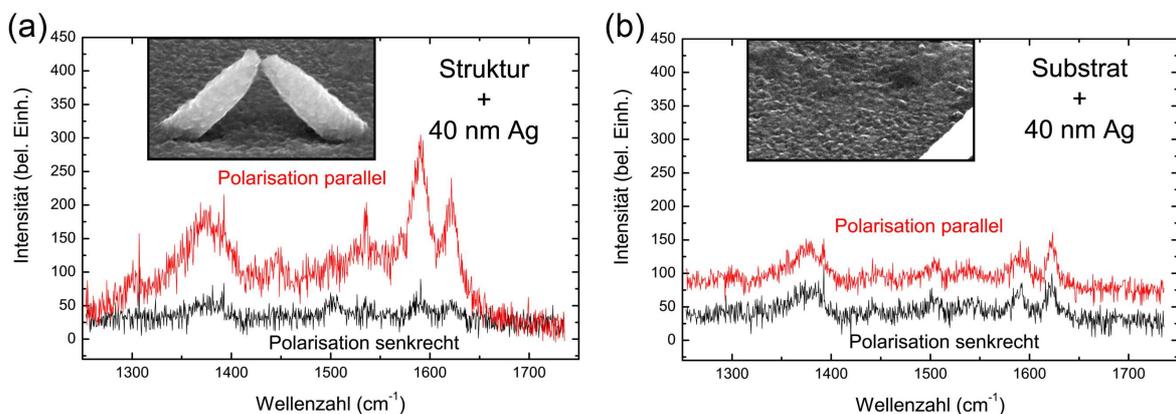


Abbildung 6.9: Ramanspektren einer vorstrukturierten Probe mit einer etwa 40 nm dicken Silberbeschichtung. Die Messergebnisse stellen typische Spektren dar, welche aus einem Linescan entnommen wurden.

nicht miteinander korreliert werden können, da sich die Positionen nach dem Wechsel der Polarisationsrichtung nicht mehr eindeutig identifizieren lassen.¹¹

In der Abbildung 6.8 ist als Beispiel ein Mapping mit dem dazugehörigen Bildbereich auf einer REM-Aufnahme der Probe 6.3 (d) mit ebenfalls 50 nm dicker Silberbeschichtung gezeigt. Dieses Mapping mit Abständen von 1.5 µm für das Einzelspektrum wurde ebenfalls unter Benutzung des 50-fach Objektivs und des D1-Filter bei einer Akquisitionszeit von 60 s aufgenommen. Trotz der in Abbildung 6.3 (d) relativ großen Dimerabstände ist die Anordnung der Antennen in den Reihen deutlich erkennbar. Außerdem sind einige der Hotspot erkennbar (rot) und der starke Rückgang des Signals beim Übergang auf beschichtete Substrat. Eine genaue Lokalisation von Hotspots im Zwischenraum der Dimerantennen ist jedoch aufgrund der geringen Ortsauflösung der Mappings nicht möglich.

¹¹Der Wechsel der Polarisationsrichtung erfolgte durch das Drehen des Substrats, damit die Eigenschaften des Laserspots unverändert bleiben und eine sinnvolle Abschätzung der Verstärkung ermöglicht wird.

Aufgrund der langen Aufnahmedauer bei Mappings, stellt die zeitlich nicht konstante Fokussierung ein erhebliches Problem dar. Ein Lösungsansatz, um trotzdem ausreichend lange Aufnahmedauern für die Einzelspektren zu gewährleisten, stellen Linescans dar. Unter Benutzung des 50-fach Objektivs und des stärkeren D2-Filters konnte die Akquisitionszeit pro Spektrum auf 120 s verlängert werden, da für den Linescan nur ein Bruchteil der vorher nötigen Anzahl von Spektren aufgenommen werden musste. Diese wurden wie in Abbildung 6.9 dargestellt an einer Probe mit 40 nm Silberbeschichtung durchgeführt. In dieser Probe wurde ein- und dieselbe Reihe von Antennen mit Einzelspektren im Abstand von 1.5 μm vermessen, was außerdem eine Korrelation der Signale für verschiedene Polarisationsrichtungen ermöglicht; jeder Dimerstruktur können somit die Spektren beider Polarisationsrichtungen zugeordnet werden. Die repräsentativen Spektren in Abbildung 6.9 zeigen wiederum eine etwa viermal so große Verstärkung für die Polarisation entlang der Achse im Vergleich zur senkrechten Polarisation. Außerdem liegt die Verstärkung für die senkrechte Polarisationsrichtung in derselben Größenordnung wie die des Substrats.

6.4.3 Abschätzung der experimentellen Verstärkungsfaktoren

Zur Abschätzung der experimentell erreichten Verstärkungsfaktoren existiert bisher keine einheitliche und vor allem widerspruchsfreie Methode [202]. In Anlehnung an Cai [202, 224] wurde der Verstärkungsfaktor f für die gezeigten Spektren nach folgender Formel berechnet:

$$f = \frac{1}{I_{RS}^{single}} \frac{I_{SERS}}{N_C v t} \quad (6.1)$$

mit der im vorhergehenden Abschnitt bestimmten Intensität unter Nicht-SERS-Bedingungen I_{RS}^{single} für ein einzelnes Molekül pro Sekunde und der gemessenen SERS-Intensität I_{SERS} , die ebenso wie die Referenzmessung mit der Anzahl der angeregten Moleküle im Laserspot und der notwendigen Zeitdauer zur Aufnahme des Spektrums normiert werden muss. Zwar sind sowohl die gemessene Ramanintensität, die Zeitdauer, in der sich das Signal akkumulierte, als auch die Ausdehnung des Laserspots experimentell zugänglich; nicht zugänglich aber ist im Allgemeinen die Anzahl der angeregten Moleküle. Eine zuverlässige Schätzung der Verstärkung lässt sich bilden, sofern es sich um das Ramanspektrum eines einzelnen Moleküls handelt, das z. B. durch einen statistischen Nachweis [7, 206] oder durch ein „Blinken“ [225, 226] als ein solches identifiziert werden kann. Für konventionelle SERS-Messungen jedoch, hat man mehr oder weniger beliebige Annahmen bezüglich der Anzahl von auf der Oberfläche haftenden Moleküle zu treffen. Dabei ist die tatsächliche Anzahl adsorbierter Moleküle vom Material des Substrats, der Einwirkzeit und der Konzentration der Lösung abhängig [227]. Deshalb werden in diesem Abschnitt eine obere und eine untere Grenze für mögliche Verstärkungsfaktoren vorgestellt, die auf zwei verschiedenen dieser Annahmen beruhen.

	Abb. 5.9: Mapping, 50 nm Ag		Abb. 5.11: Linescan, 40 nm Ag	
	Substrat	Struktur + Substrat	Substrat	Struktur + Substrat
obere Schranke	$1.4 \cdot 10^5$	$8.4 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^5$	$5.2 \cdot 10^5$
untere Schranke	160	1000	230	600

Tabelle 6.2: Verstärkungsfaktoren für die repräsentativen Spektren an verschiedenen Substraten aus Mapping bzw. Linescan. Die Berechnungsweise dieser Verstärkungsfaktoren entspricht derjenigen, die von Le Ru [202] für SERS-Substrate vorgeschlagen wurde.

Für die obere Schranke des Verstärkungsfaktors nehmen wir an, dass genau so viele Moleküle auf der Substratoberfläche haften, wie sich im Mittel pro Flächeneinheit in der verdünnten Lösung befinden. Eine beliebige Fläche durch diese Lösung schneidet pro Flächeneinheit durchschnittlich $N^{(2/3)}$ Moleküle, für die 10^{-5} -molaren Lösung beispielsweise 331 Moleküle pro μm^2 . Die Flächenbelegung für die untere Schranke ergibt sich durch die Annahme einer Monolage von Farbstoffmolekülen auf dem Substrat [202, 208]. Bei einer Größe des Moleküls von 3.51 nm^2 [227] befinden sich etwa 680 000 Moleküle im $2.4 \mu\text{m}^2$ großen Laserspot, für die obere Schranke sind es etwa 800 Moleküle. Bei der Berechnung der bestrahlten Fläche wird zwischen unstrukturiertem und vorstrukturiertem Substrat kein Unterschied gemacht, da die geometrisch sichtbare Fläche bzw. die durch Silber aktivierte Fläche vergleichbar groß ist. Moleküle, die in den abgeschatteten Regionen adsorbiert sind und demzufolge nicht zum Signal beitragen, werden ebenfalls vernachlässigt.

In der Tabelle 6.2 finden sich die entsprechenden oberen und unteren Schranken der Verstärkungsfaktoren für die repräsentativen Spektren. Nimmt man die Monolage als realistische Abschätzung für den mittleren Verstärkungsfaktor, so zeigt schon das unstrukturierte, aber mit einer rauen Silberfläche versehene Substrat eine vergleichbar gute SERS-Wirkung wie periodische Anordnungen planarer Goldstrukturen [208].

Die plasmonisch aktiven Dimerantennen bedecken 5% der Substratoberfläche.¹² Unter Annahme einer gleichmäßigen Bedeckung mit Molekülen lässt sich aus einer einfachen Verhältnisgleichung:

$$f_{\text{str+sub}} = \frac{A_{\text{sub}}}{A_{\text{str+sub}}} \cdot f_{\text{sub}} + \frac{A_{\text{str}}}{A_{\text{str+sub}}} \cdot f_{\text{str}}$$

der Flächen A und Verstärkungsfaktoren f für Substrat (sub) und vorstrukturiertes Substrat (str+sub) der Verstärkungsfaktor der plasmonischen Dimerantennen abschätzen. Mit

¹²Der Wert wurde mithilfe eines Bildbearbeitungsprogramms aus REM-Aufnahmen wie in Abbildung 6.3 (b) bestimmt.

$f_{\text{str+sub}} \approx 4 \cdot f_{\text{sub}}$ folgt für die parallele Lichtanregung als untere Grenze ein Verstärkungsfaktor von

$$f_{\text{str}} = 1.2 \cdot 10^4 .$$

Geht man davon aus, dass sich im Falle der Dimerstrukturen dieses Signal wiederum in der Hotspotregion der Antennen konzentriert, sind in diesem Bereich sogar weitaus höhere Verstärkungsfaktoren realisiert. Unter Annahme der gleichen Bedeckung mit Farbstoffmolekülen liegt der hier erzielte Verstärkungsfaktor in derselben Größenordnung wie derjenige von planaren, plasmonisch gekoppelten Goldantennen [194]. Allerdings wurde das entsprechende Array von Antennen in seinem resonanten Verhalten auf die Anregungswellenlänge und die Ramanbande bei 1620 cm^{-1} angepasst.

6.5 Fazit von Kapitel 6

Das abschließende Kapitel 6 stellte als plasmonische Anwendung basierend auf der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS) an Dimerantennen vor. Solche freistehenden plasmonischen Dimerantennen weisen eine für große Verstärkungen optimale Geometrie auf. Nach der EBID-Vorstrukturierung wurden die aus dem EBID-Metamaterial bestehenden Strukturen durch eine Beschichtung mit Silber plasmonisch aktiviert. Durch diese Silber-Beschichtung können in zukünftigen spektroskopischen Anwendungen außerdem die plasmonischen Eigenschaften des SERS-Substrats auf die Erfordernisse des oder der Analyten angepasst werden.

Die Ramanmessungen an den plasmonischen Dimerantennen zeigten Verstärkungsfaktoren, die mit denjenigen von planaren, lithografisch hergestellten SERS-Substraten vergleichbar waren. Für eine Lichtanregung parallel zur Dimerachse wurde als untere Schranke ein Verstärkungsfaktor von $1.2 \cdot 10^4$ für die Dimerantennen berechnet. Da dieser Faktor die gemittelte Verstärkung über die gesamte Dimerstruktur angibt, ist im Bereich des Hotspots ein Verstärkungsfaktor größer als $1.2 \cdot 10^4$ realistisch. Schon diese Konzeptstudie, ohne optimierte Silberbeschichtung und ohne Anpassung an das Resonanzverhalten des Analyten, liefert ein vielversprechendes Verstärkungsverhalten und zeigt die Vorteile dreidimensionaler gegenüber zweidimensionaler Strukturierung auf.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Dissertation untersucht die besonderen plasmonischen Eigenschaften von metallhaltigen Strukturen im Nanometerbereich und gliedert sich dabei in zwei große Teilbereiche. Der erste Teilbereich untersucht theoretische Aspekte der Plasmonik an einem Modellsystem; der zweite experimentelle Teilbereich beschäftigt sich mit der Herstellung und Modifikation, der optischen Untersuchung sowie einer Anwendung von metallhaltigen Nanostrukturen im Rahmen der Plasmonik. In diesem letzten Kapitel sollen die Themengebiete dieser Arbeit kurz dargestellt werden, mit dem Ziel die Resultate zu diskutieren und diese hinsichtlich ihres Potentials für zukünftige Forschungen zu charakterisieren.

Theoretischer Teil In der aktuellen Forschungsliteratur werden eine Vielzahl von plasmonischen Nanostrukturen sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht; Nanoshells nehmen dabei eine wichtige Rolle ein. Das entsprechende Streuproblem ist analytisch lösbar; Nanoshells zeigen eine mit ihrem Aspektverhältnis durchstimmbare Resonanzstruktur und sie sind experimentell herstellbar. Das Kapitel 3 behandelt die ersten zwei dieser wichtigen Aspekte und untersucht dreidimensionale Nanoshells analytisch sowie zweidimensionale zylindrische Nanoshell-Dimere numerisch. Neben der Bestätigung des spektralen Verhaltens von Nanoshells wird insbesondere die Natur der Hochenergie-Resonanz in Silber-Nanoshells hinterfragt. Entscheidend für ihre Erklärung ist, dass die übliche Beschränkung auf dielektrische Kerne aufgehoben und zusätzlich die Resonanzstruktur bimetallischer Shells untersucht wird. Obwohl in bimetallischen Nanoshells eine völlig andere Resonanzstruktur auftritt, bleibt die Hochenergiemode, lokalisiert an der Stelle der verschwindenden Permittivität, erhalten.

Zu ihrer Deutung wird ein einfaches physikalisches Bild herangezogen. Nach diesem entspricht die antisymmetrische Hochenergiemode einer photoangeregten Volumenresonanz, welche durch die besondere Nanoshell-Geometrie ermöglicht wird. Die Indizien, bestätigt durch das Beispiel einer Gold-Nanoshell, sprechen für dieses Bild, welches die symmetrischen Moden als verstärkte Oberflächenmoden einbezieht. Ebenso unterstützen frühere experimentelle sowie theoretische Untersuchungen an dünnen Filmen diese Auffassung. Allerdings kann der

Anregungsmechanismus longitudinaler Oszillationen durch transversale ebene Wellen bisher nicht vollständig geklärt werden. Zukünftige theoretische Untersuchungen von Nanoshells sollten sich daher auf den Mechanismus der Anregung von Volumenmoden konzentrieren. Dabei könnte beispielsweise untersucht werden, welche Anregungen in welcher Symmetrie bei der Platzierung eines Dipol- oder Quadrupolstrahlers innerhalb oder außerhalb der Nanoshell angeregt werden. Desweiteren ist die numerische Modellierung sowie die experimentelle Realisierung einer Anregung plasmonischer Moden durch Elektronenbeschuss von großem Interesse, da dieser die Anregung sowohl von Volumen- als auch von Oberflächenmoden ermöglicht [228].

Im numerischen Abschnitt des Kapitels 3 wird die Dimergeometrie aufgrund ihrer optimalen Eigenschaften für SERS-Anwendungen untersucht. Die zylindrischen Nanoshell-Dimere zeigten erwartungsgemäß ein spektrales Verhalten analog zu dreidimensionalen Nanoshells sowie den Punkt maximaler Feldverstärkung im Dimerzwischenraum, den sogenannten Hotspot¹. Zusätzlich ermöglichen Nanoshells eine Anpassung ihrer Resonanzstruktur an den oder die Analyten durch Änderung ihres Aspektverhältnisses. Damit stellen Dimerstrukturen mit metallischen oder dielektrischen Kernen sowie variablen metallischen Schichtdicken ein anpassungsfähiges Substrat für SERS dar. Neben den Aspekten der praktischen Anwendbarkeit bestätigt der numerische Abschnitt die Erkenntnisse aus den analytischen Berechnungen und liefert mit den Oberflächendarstellungen des elektrischen Feldes sowie der Ladungen zusätzlich eine bildhafte Darstellung einer Volumenanregung: Durch die Ladungstrennung zwischen innerer und äußerer Oberfläche der Shell kommt es zu einer charakteristischen Feldverstärkung im Volumen der Silbershells. Diese wird sichtbar in sogenannten „Shining Shells“, wohingegen alle Oberflächenmoden eine Feldüberhöhung an den Oberflächen außerhalb des Metalls zeigen.

Experimenteller Teil Der experimentelle Teil der vorliegenden Dissertation basiert auf dem Verfahren der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung (EBID) zur Nanostrukturherstellung. In Kapitel 4 wird dieses Verfahren auf Vor- und Nachteile sowie sein Potential zur Herstellung dreidimensionaler Nanostrukturen untersucht. Durch die Aufspaltung eines metallorganischen Vorläufermediums zur Abscheidung enthalten die Strukturen neben dem gewünschten Metall erhebliche Anteile an Kohlenstoff. Dieser Kohlenstoff bildet eine Matrix, in welche die metallischen Nanopartikel eingebettet sind, was das EBID-Komposit zu einem Metamaterial macht. Aufgrund des an der Oberfläche fehlenden freien Elektronengases ist eine plasmonische Aktivität des EBID-Metamaterials nicht zu erwarten. Um EBID-Nanostrukturen plasmonisch nutzbar zu machen, wurde eine Niedrigtemperatur-Ozonbehandlung entwickelt, die neben der vollständigen Entfernung des Kohlenstoffs eine im Wesentlichen erhaltene Form der Nanostrukturen garantiert. Bei einer Temperatur von nur 175 °C, weit unterhalb des Schmelzpunktes für massives Gold, wird das Zusammenspiel zwischen der Oxidation des einbettenden

¹Hotspots sind für die enormen beobachteten Verstärkungsfaktoren in SERS verantwortlich.

Kohlenstoffs und der Beweglichkeit des Goldes optimal und es bilden sich multikristalline, reine Gold-Nanostrukturen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass der erhebliche Volumenanteil von etwa 50 – 70 % an Kohlenstoff ohne die in der Literatur beobachtete Porosität und ohne Kollaps der Nanostrukturen entfernt werden kann. Diese bemerkenswert hohe Diffusivität von Gold in der Kohlenstoffmatrix bei niedrigen Temperaturen entspricht derjenigen beim Clusterwachstum. In Anlehnung an die entsprechende Literatur zur Diffusion von Gold auf Kohlenstoffoberflächen werden in Kapitel 4 Ostwald-Reifung und Koaleszenz als die treibenden Mechanismen zur Umordnung vorgeschlagen.

Ein erheblicher Vorteil der in dieser Arbeit vorgestellten elektronenstrahlinduzierten Abscheidung ist ihre Präzision und Flexibilität für die dreidimensionale Strukturherstellung. EBID ist das einzige Verfahren, welches nahezu beliebige dreidimensionale Formen mit strukturellen Details kleiner als 50 nm ermöglicht. Um diese Vorteile in nano-optischen Anwendungen nutzen zu können, ist es unerlässlich die bisher unbekannt optischen Parameter, ausgedrückt durch die komplexe effektive Permittivität, des EBID-Materials zu bestimmen. Das 5. Kapitel nähert sich deshalb über analytische Mie-Rechnungen zu metallischen Streuern in der Kohlenstoffmatrix einer effektiven Permittivität mithilfe von Materialmischmodellen. Im Vergleich mit experimentell bestimmten Spektren von regelmäßig angeordneten EBID-Säulen, fiel die Wahl auf das Materialmischmodell nach Maxwell Garnett, das eine erste näherungsweise Beschreibung der optischen Antwort des Metamaterials gestattet. Zukünftige optische Messungen von Anordnungen von EBID-Strukturen sollen diese erste Permittivität für verschiedene Geometrien verifizieren, präzisieren und auf einen größeren Wellenlängenbereich ausweiten. Parallel dazu könnte mithilfe alternativer Modellierungsansätze, wie beispielsweise Finite-Elemente-Rechnungen, der Methode der finiten Zeitschritte oder der Fourier-Modal-Methode, diese effektive Permittivität genutzt und für komplexere Nanostrukturen bestätigt werden. Ebenso können solche numerische Untersuchung die Natur der gitterassoziierten Resonanzen aufklären².

Sind mit einer belastbaren Permittivität die Grundlagen für nano-optische Anwendungen von EBID-Strukturen gelegt, so werden insbesondere chirale Nanostrukturen im Fokus der weiteren Forschungen stehen. Beispiele zu einem Meta-Metamaterial bestehend aus regelmäßig angeordneten Helizes können in Kapitel 5 erstmals eine optische Aktivität chiraler Nanostrukturen im sichtbaren Bereich nachweisen, bemerkenswerterweise sogar für linear polarisiertes Licht. Besser angepasst an die Helix-Geometrie ist jedoch zirkular polarisiertes Licht, das im Mittelpunkt zukünftiger Untersuchungen zu den Helizes stehen wird.

Nach den optischen Eigenschaften des EBID-Metamaterials beschäftigt sich das Kapitel 6 beispielhaft mit einer spektroskopischen Anwendung von EBID-Strukturen. Die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS) ist zwar das meistuntersuchte plasmonische Phänomen, doch immer noch fehlt es an SERS-Substraten, welche eine große Signalverstärkung mit

²Berechnungen mit FDTD erlauben beispielsweise das Vernachlässigen derjenigen \mathbf{k} -Vektoren, die außerhalb des Messkegels liegen und können so die Messgrößen direkt reproduzieren.

der für standardisierte Nachweismethoden nötigen Reproduzierbarkeit kombinieren können. Die hier vorgestellten Dimerantennen, welche per EBID deponiert wurden, sind in dieser Hinsicht ideal. Eine vergrößerte Anregbarkeit entlang der Dimerachse ist kombiniert mit dem für intensive SERS-Signale notwendigen Hotspot. Der Hotspot, der frei auf dem Substrat stehenden Antennen, ist nicht durch bindende Proteine besetzt, sondern kann einen beliebigen Analyten enthalten. Insbesondere die Reproduzierbarkeit der Strukturen ist bemerkenswert, allerdings müssen diese aufgrund der Kompositstruktur des EBID-Materials durch die Bedampfung mit Silber plasmonisch aktiviert werden. Wie auch bei der Strukturmodifikation durch die Ozonbehandlung bleibt dabei die funktionelle Form im Wesentlichen erhalten. Trotzdem verschlechtert die Wärmestrahlung durch den thermischen Verdampfungsprozess die Qualität des Hotspots. Polarisationsabhängige Ramanmessungen zeigen dennoch intensive von der Polarisation abhängige SERS-Verstärkungen, die zu einem Verstärkungsfaktor von mindestens 10^4 für Polarisation entlang der Dimerachse führen.

Zukünftige Substrate für SERS-Anwendungen könnten in einem modifizierten Verdampfer beschichtet werden, um die wärmebedingte Verformung zu minimieren. Außerdem kann bei bekannten optischen Parametern die Dimerkonfiguration numerisch modelliert und ihr Resonanzspektrum über die Silberschichtdicke an die Erfordernisse des Analyten angepasst werden.

Gegenwärtige und zukünftige Forschungen loten neben der Spektroskopie eine Vielzahl weiterer Anwendungen modifizierter und unmodifizierter EBID-Nanostrukturen aus [127]. Bisher unbeachtet bietet dabei insbesondere der Forschungsbereich der Metamaterialien ein ideales Feld für die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung. Schließlich ermöglicht diese als einzige Nanostrukturierungsmethode die flexible Herstellung dreidimensionaler Strukturen im sub-50-nm-Bereich, die gleichzeitig aus einem optisch hochinteressanten Metamaterial bestehen.

Literaturverzeichnis

- [1] ZIA, R. ; SCHULLER, J. A. ; CHANDRAN, A. ; BRONGERSMA, M. L.: Plasmonics: the next chip-scale technology. In: *Mater. Today* 9 (2006), Nr. 7 – 8, S. 20 – 27
- [2] MOFFLER, M. D.: Plasmonics - Communication by radio-waves as found in elasmobranchii and teleostii fishes. In: *Hydrobiologia* 40 (1972), Nr. 1, S. 131
- [3] SCHULLER, J. A. ; BARNARD, E. S. ; CAI, W. ; JUN, Y. C. ; WHITE, J. S. ; BRONGERSMA, M. L.: Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. In: *Nat. Mater.* 9 (2010), Nr. 3, S. 193 – 204
- [4] MAIER, S. ; BRONGERSMA, M. ; KIK, P. ; MELTZER, S. ; REQUICHA, A. ; ATWATER, H.: Plasmonics - A route to nanoscale optical devices. In: *Adv. Mater.* 13 (2001), Nr. 19, S. 1501 – 1505
- [5] MAIER, S. ; ATWATER, H.: Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. In: *J. Appl. Phys.* 98 (2005), Nr. 1, S. 011101
- [6] KNEIPP, K. ; KNEIPP, H. ; MOSKOVITS, M.: *Surface-Enhanced Raman Scattering*. Springer, 2006
- [7] KNEIPP, K. ; WANG, Y. ; KNEIPP, H. ; PERELMAN, L. ; ITZKAN, I. ; DASARI, R. ; FELD, M.: Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), Nr. 9, S. 1667 – 1670
- [8] HEINZELMANN, H. ; POHL, D. W.: Scanning near-field optical microscopy. In: *Appl. Phys. A* 59 (1994), Nr. 2, S. 89 – 101
- [9] HARTSCHUH, A. ; SANCHEZ, E. ; XIE, X. ; NOVOTNY, L.: High-resolution near-field Raman microscopy of single-walled carbon nanotubes. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), Nr. 9, S. 095503
- [10] ATWATER, H. A. ; POLMAN, A.: Plasmonics for improved photovoltaic devices. In: *Nat. Mater.* 9 (2010), Nr. 3, S. 205 – 213

- [11] NITZAN, A. ; BRUS, L. E.: Theoretical-model for enhanced photochemistry on rough surfaces. In: *J. Chem. Phys.* 75 (1981), Nr. 5, S. 2205 – 2214
- [12] SIMON, H. J. ; MITCHELL, D. E. ; WATSON, J. G.: Optical second-harmonic generation with surface plasmons in silver films. In: *Phys. Rev. Lett.* 33 (1974), Nr. 26, S. 1531 – 1534
- [13] MOSKOVITS, M.: Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. In: *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005), Nr. 6-7, S. 485 – 496
- [14] KÖHLER, M.: *Nanotechnologie: Eine Einführung in die Nanostrukturtechnik*. Kap. Herstellungsverfahren für Nanostrukturen, S. 100 –159, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, 2005
- [15] SHALAEV, V. ; CAI, W. ; CHETTIAR, U. ; YUAN, H. ; SARYCHEV, A. ; DRACHEV, V. ; KILDISHEV, A.: Negative index of refraction in optical metamaterials. In: *Opt. Lett.* 30 (2005), Nr. 24, S. 3356 – 3358
- [16] LINDEN, S. ; ENKRICH, C. ; WEGENER, M. ; ZHOU, J. ; KOSCHNY, T. ; SOUKOULIS, C.: Magnetic response of metamaterials at 100 terahertz. In: *Science* 306 (2004), Nr. 5700, S. 1351 – 1353
- [17] GANSEL, J. K. ; THIEL, M. ; RILL, M. S. ; DECKER, M. ; BADE, K. ; SAILE, V. ; FREYMAN, G. v. ; LINDEN, S. ; WEGENER, M.: Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer. In: *Science* 325 (2009), S. 1513 – 1515
- [18] JACKSON, J.: *Classical Electrodynamics, 2nd edition*. Chichester, Sussex, UK : Wiley, 1975
- [19] LANDAU, L. ; LIFSCHITZ, E.: *Lehrbuch der theoretischen Physik*. Bd. 8: *Elektrodynamik der Kontinua*. Berlin : Akademie-Verlag, 1974
- [20] STRATTON, J.: *Electromagnetic Theory*. New York : McGraw-Hill, 1941
- [21] BOHREN, C. F. ; HUFFMAN, D. R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, 1983
- [22] KREIBIG, U. ; VOLLMER, M.: *Springer Series in Material Science*. Bd. 25: *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 2005
- [23] MAIER, S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007
- [24] RYDER, L. H.: *Quantum Field Theory*. Cambridge University Press, 1996

- [25] LEUCHS, G. ; VILLAR, A. S. ; SANCHEZ-SOTO, L. L.: The quantum vacuum at the foundations of classical electrodynamics. In: *Appl. Phys. B* 100 (2010), Nr. 1, Sp. Iss. SI, S. 9 – 13
- [26] PINCHUK, A. ; PLESSEN, G. von ; KREIBIG, U.: Influence of interband electronic transitions on the optical absorption in metallic nanoparticles. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004), Nr. 22, S. 3133 – 3139
- [27] TOMPKINS, H. G. ; MCGAHAN, W. A.: *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide*. John Wiley & Sons, 1999
- [28] JOHNSON, P. ; CHRISTIE, R.: Optical constants of the noble metals. In: *Phys. Rev. B* 6 (1972), S. 4370 – 4379
- [29] ABAJO, F. J. Garcia de: Nonlocal effects in the plasmons of strongly interacting nanoparticles, dimers, and waveguides. In: *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), Nr. 46, S. 17983 – 17987
- [30] OUBRE, C. ; NORDLANDER, P.: Finite-difference time-domain studies of the optical properties of nanoshell dimers. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 10042 – 10051
- [31] BARBER, D. J. ; FREESTONE, I. C.: An investigation of the origin of the color of the lycurgus cup by analytical transmission electron-microscopy. In: *Archaeometry* 32 (1990), S. 33 – 45
- [32] VESELAGO, V. G.: Electrodynamics of substances with simultaneously negative values of sigma and mu. In: *Sov. Phys. Uspekhi* 10 (1968), Nr. 4, S. 509
- [33] SMITH, D. ; PADILLA, W. ; VIER, D. ; NEMAT-NASSER, S. ; SCHULTZ, S.: Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Nr. 18, S. 4184 – 4187
- [34] PENDRY, J.: Negative refraction makes a perfect lens. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), Nr. 18, S. 3966 – 3969
- [35] CAI, W. ; SHALAEV, V.: *Optical Metamaterials*. Springer, 2010
- [36] DECKER, M. ; KLEIN, M. W. ; WEGENER, M. ; LINDEN, S.: Circular dichroism of planar chiral magnetic metamaterials. In: *Opt. Lett.* 32 (2007), Nr. 7, S. 856 – 858
- [37] FANG, N. ; LEE, H. ; SUN, C. ; ZHANG, X.: Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens. In: *Science* 308 (2005), Nr. 5721, S. 534 – 537
- [38] LIU, Z. ; LEE, H. ; XIONG, Y. ; SUN, C. ; ZHANG, X.: Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects. In: *Science* 315 (2007), Nr. 5819, S. 1686

- [39] PENDRY, J. ; SCHURIG, D. ; SMITH, D.: Controlling electromagnetic fields. In: *Science* 312 (2006), Nr. 5781, S. 1780 – 1782
- [40] SCHURIG, D. ; MOCK, J. J. ; JUSTICE, B. J. ; CUMMER, S. A. ; PENDRY, J. B. ; STARR, A. F. ; SMITH, D. R.: Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies. In: *Science* 314 (2006), Nr. 5801, S. 977 – 980
- [41] MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Ann. Phys.* 25 (1908), S. 377 – 445
- [42] KREIBIG, U.: Hundert Jahre Mie-Theorie. Optische Eigenschaften von Nanopartikeln. In: *Physik in unserer Zeit* 39 (2008), Nr. 6, S. 281 – 287
- [43] XU, Y.-L.: Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: asymmetry parameter. In: *Phys. Lett. A* 249 (1998), Nr. 1-2, S. 30 – 36
- [44] ADEN, A. L. ; KERKER, M.: Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres. In: *Appl. Phys.* 22 (1951), Nr. 10, S. 1242 – 1246
- [45] ASANO, S. ; YAMAMOTO, G.: Light-scattering by a spheroidal particle. In: *Appl. Opt.* 14 (1975), Nr. 1, S. 29 – 49
- [46] KURTZ, V. ; SALIB, S.: Scattering and absorption of electromagnetic-radiation by spheroidally shaped particles - Computation of the scattering properties. In: *J. Imaging Sci. Technol.* 37 (1993), Nr. 1, S. 43 – 60
- [47] WRIEDT, T.: A review of elastic light scattering theories. In: *Part. Part. Syst. Char.* 15 (1998), Nr. 2, S. 67 – 74
- [48] RINGLER, M.: *GMM_FIELD - GMM-Erweiterung zur Berechnung des Nahfeldes*. 2007. – URL http://moritz-ringler.name/dissertation/GMM_FIELD.tar.bz2
- [49] XU, Y.-L. ; GUSTAFSON, B.: *GMM - A Generalized Multi-Particle Mie-Solver*. 2001. – URL <http://diogenes.iwt.uni-bremen.de/vt/laser/codes/shu.zip>
- [50] WRIEDT, T.: *Online-Informationportal zur Lichtstreuung*. 2010. – URL <http://www.scattport.org/>
- [51] BALANIS, C.: *Antenna theory. Analysis and design*. London, UK : Harper & Row, 1982. – ISBN 0 06 040458 2
- [52] BARNARD, E. S. ; WHITE, J. S. ; CHANDRAN, A. ; BRONGERSMA, M. L.: Spectral properties of plasmonic resonator antennas. In: *Opt. Express* 16 (2008), Nr. 21, S. 16529 – 16537

- [53] ROGOBETE, L. ; KAMINSKI, F. ; AGIO, M. ; SANDOGHDAR, V.: Design of plasmonic nanoantennae for enhancing spontaneous emission. In: *Opt. Lett.* 32 (2007), Nr. 12, S. 1623 – 1625
- [54] RINGLER, M. ; SCHWEMER, A. ; WUNDERLICH, M. ; NICHTL, A. ; KUERZINGER, K. ; KLAR, T. A. ; FELDMANN, J.: Shaping emission spectra of fluorescent molecules with single plasmonic nanoresonators. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), Nr. 20, S. 203002
- [55] FISCHER, H. ; MARTIN, O. J. F.: Engineering the optical response of plasmonic nanoantennas. In: *Opt. Express* 16 (2008), Nr. 12, S. 9144 – 9154
- [56] OZBAY, E.: Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. In: *Science* 311 (2006), S. 189 – 193
- [57] STEINMANN, W.: Optical plasma resonances in solids. In: *Phys. Stat. Sol.* 28 (1968), S. 437 – 462
- [58] RAETHER, H.: *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*. Springer, 1980
- [59] FRÖHLICH, H. ; PELZER, H.: Plasma oscillations and energy loss of charged particles in solids. In: *Proc. Phys. Soc.* A68 (1954), S. 525 – 529
- [60] PRODAN, E. ; RADLOFF, C. ; HALAS, N. ; NORDLANDER, P.: A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures. In: *Science* 302 (2003), Nr. 419, S. 419 – 422
- [61] HALAS, N.: Playing with plasmons. Tuning the optical resonant properties of metallic nanoshells. In: *MRS Bull.* 30 (2005), Nr. 5, S. 362 – 367
- [62] JACKSON, J. ; WESTCOTT, S. ; HIRSCH, L. ; WEST, J. ; HALAS, N.: Controlling the surface enhanced Raman effect via the nanoshell geometry. In: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), Nr. 2, S. 257 – 259
- [63] RASCHKE, G. ; BROGL, S. ; SUSHA, A. ; ROGACH, A. ; KLAR, T. ; FELDMANN, J. ; FIERES, B. ; PETKOV, N. ; BEIN, T. ; NICHTL, A. ; KURZINGER, K.: Gold nanoshells improve single nanoparticle molecular sensors. In: *Nano Lett.* 4 (2004), Nr. 10, S. 1853 – 1857
- [64] TAM, F. ; MORAN, C. ; HALAS, N.: Geometrical parameters controlling sensitivity of nanoshell plasmon resonances to changes in dielectric environment. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), Nr. 45, S. 17290 – 17294

- [65] HIRSCH, L. ; STAFFORD, R. ; BANKSON, J. ; SERSHEN, S. ; RIVERA, B. ; PRICE, R. ; HAZLE, J. ; HALAS, N. ; WEST, J.: Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. In: *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 100 (2003), Nr. 23, S. 13549 – 13554
- [66] LOO, C. ; LOWERY, A. ; HALAS, N. ; WEST, J. ; DREZEK, R.: Immunotargeted nanoshells for integrated cancer imaging and therapy. In: *Nano Lett.* 5 (2005), Nr. 4, S. 709 – 711
- [67] HAO, F. ; NORDLANDER, P.: Efficient dielectric function for FDTD simulation of the optical properties of silver and gold nanoparticles. In: *Chem. Phys. Lett.* 446 (2007), S. 115 – 118
- [68] PRODAN, E. ; NORDLANDER, P.: Plasmon hybridization in spherical nanoparticles. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), Nr. 11, S. 5444 – 5454
- [69] PRODAN, E. ; NORDLANDER, P.: Structural tunability of the plasmon resonances in metallic nanoshells. In: *Nano Lett.* 3 (2003), Nr. 4, S. 543 – 547
- [70] PRODAN, E. ; NORDLANDER, P. ; HALAS, N.: Electronic structure and optical properties of gold nanoshells. In: *Nano Lett.* 3 (2003), Nr. 10, S. 1411 – 1415
- [71] ZULOAGA, J. ; PRODAN, E. ; NORDLANDER, P.: Quantum description of the plasmon resonances of a nanoparticle dimer. In: *Nano Lett.* 9 (2009), Nr. 2, S. 887 – 891
- [72] LAMBIN, P. ; LUCAS, A. ; VIGNERON, J.-P.: Polarization waves and van der Waals cohesion of C₆₀ fullerite. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), Nr. 3, S. 1794 – 1803
- [73] LUNDQVIST, S. ; LUNDQVIST, S. (Hrsg.) ; MARCH, N. (Hrsg.): *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. New York : Plenum Press, 1983
- [74] HAO, F. ; LARSSON, E. M. ; ALI, T. A. ; SUTHERLAND, D. S. ; NORDLANDER, P.: Shedding light on dark plasmons in gold nanorings. In: *Chem. Phys. Lett.* 458 (2008), Nr. 4-6, S. 262 – 266
- [75] NORDLANDER, P. ; OUBRE, C. ; PRODAN, E. ; LI, K. ; STOCKMAN, M.: Plasmon hybridization in nanoparticle dimers. In: *Nano Lett.* 4 (2004), Nr. 5, S. 899 – 903
- [76] BRANDL, D. ; OUBRE, C. ; NORDLANDER, P.: Plasmon hybridization in nanoshell dimers. In: *J. Chem. Phys.* 123 (2005), Nr. 2, S. 024701
- [77] NORDLANDER, P. ; PRODAN, E.: Plasmon hybridization in nanoparticles near metallic surfaces. In: *Nano Lett.* 4 (2004), Nr. 11, S. 2209 – 2213

- [78] LE, F. ; LWIN, N. Z. ; HALAS, N. J. ; NORDLANDER, P.: Plasmonic interactions between a metallic nanoshell and a thin metallic film. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Nr. 16, S. 165410
- [79] DUTTA, C. M. ; ALI, T. A. ; BRANDL, D. W. ; PARK, T.-H. ; NORDLANDER, P.: Plasmonic properties of a metallic torus. In: *J. Chem. Phys.* 129 (2008), Nr. 8, S. 084706
- [80] HAO, F. ; NEHL, C. L. ; HAFNER, J. H. ; NORDLANDER, P.: Plasmon resonances of a gold nanostar. In: *Nano Lett.* 7 (2007), Nr. 3, S. 729 – 732
- [81] PARK, T.-H. ; NORDLANDER, P.: On the nature of the bonding and antibonding metallic film and nanoshell plasmons. In: *Chem. Phys. Lett.* 472 (2009), Nr. 4-6, S. 228 – 231
- [82] HÖFLICH, K. ; GÖSELE, U. ; CHRISTIANSEN, S.: Are volume plasmons excitable by classical light? In: *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009), S. 087404
- [83] WEAVER, J.: Optical Properties of Rh, Pd, Ir and Pt. In: *Phys. Rev. B* 11 (1975), Nr. 4, S. 1416 – 1425
- [84] MENDLOWITZ, H.: Optical constants of aluminium. In: *Proc. Phys. Soc.* 75 (1960), Nr. 5, S. 664 – 670
- [85] SCULLY, S. W. J. ; EMMONS, E. D. ; GHARAIBEH, M. F. ; PHANEUF, R. A. ; KILCOYNE, A. L. D. ; SCHLACHTER, A. S. ; SCHIPPERS, S. ; MÜLLER, A. ; CHAKRABORTY, H. S. ; MADJET, M. E. ; ROST, J. M.: Photoexcitation of a volume plasmon in C₆₀ Ions. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), S. 065503
- [86] KOROL, A. V. ; SOLOV'YOV, A. V.: Comment on “Photoexcitation of a volume plasmon in C-60 ions”. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), Nr. 17, S. 179601
- [87] SCULLY, S. W. J. ; EMMONS, E. D. ; GHARAIBEH, M. F. ; PHANEUF, R. A. ; KILCOYNE, A. L. D. ; SCHLACHTER, A. S. ; SCHIPPERS, S. ; MUELLER, A. ; CHAKRABORTY, H. S. ; MADJET, M. E. ; ROST, J. M.: Comment on “Photoexcitation of a volume plasmon in C-60 ions” - Reply. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), Nr. 17, S. 065503
- [88] SUKHAREV, M. ; SUNG, J. ; SPEARS, K. ; SEIDEMAN, T.: Optical properties of metal nanoparticles with no center of inversion symmetry: observation of volume plasmons. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), S. 184302
- [89] XIA, C. ; YIN, C. ; KRESIN, V. V.: Photoabsorption by volume plasmon in metal nanoclusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), Nr. 156802, S. 156802
- [90] HÖFLICH, K. ; GÖSELE, U. ; CHRISTIANSEN, S.: Comment on “Are volume plasmons excitable by classical light?” Reply. In: *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), Nr. 14, S. 149702

- [91] KLIEWER, K. ; FUCHS, R.: Collective electron motion in a metallic slab. In: *Phys. Rev.* 153 (1967), Nr. 2, S. 498 – 512
- [92] LINDAU, I. ; NILSSON, P.: Experimental evidence for excitation of longitudinal plasmons by photons. In: *Phys. Lett. A* 31 (1970), Nr. 7, S. 352 – 353
- [93] FERREL, R. A.: Predicted radiation of plasma oscillations in metal films. In: *Phys. Rev.* 111 (1958), Nr. 5, S. 1214 – 1222
- [94] HENRARD, L. ; VANDENBEM, C. ; LAMBIN, P. ; LUCAS, A. A.: Comment on “Are volume plasmons excitable by classical light?”. In: *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), Nr. 14, S. 149701
- [95] HÖFLICH, K. ; GÖSELE, U. ; CHRISTIANSEN, S.: Near-field investigations of nanoshell cylinder dimers. In: *J. Chem. Phys.* 131 (2009), Nr. 16, S. 164704
- [96] XU, H. ; AIZPURUA, J. ; KÄLL, M. ; APELL, P.: Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering. In: *Phys. Rev. E* 62 (2000), Nr. 3, S. 4318 – 4324
- [97] COMSOL MULTIPHYSICS: *Kommerzielles Softwarepaket für Finite-Elemente-Modellierung.* – URL <http://www.comsol.de/>
- [98] VERMOLEN, F.: *Introduction into Finite Elements.* Dec. 2008. – Lecture Notes
- [99] JIN, J.: *The Finite Element Method in Electromagnetics.* John Wiley & Sons, 2002
- [100] TSUKERMAN, I.: *Computational Methods for Nanoscale Applications: Particles, Plasmons, and Waves.* Springer, 2007 (Nanostructure Science and Technology Series)
- [101] TAFLOVE, A. ; HAGNESS, S.: *Computational Electrodynamics: the Finite-Difference Time-Domain Methods.* Boston : Artech House, 2000
- [102] CANGELLARIS, A. C. ; WRIGHT, D. B.: Analysis of the numerical error caused by the stair-stepped approximation of a conducting boundary in FDTD simulations of electromagnetic phenomena. In: *IEEE Trans. Antennas Propag.* 39 (1991), Nr. 10, S. 1518 – 1525
- [103] NIEGEMANN, J. ; BUSCH, K.: Time-stepping and convergence characteristics of the discontinuous Galerkin time-domain approach for the Maxwell equations. In: *AIP Conf. Proc.: Proceedings of the International Conference ICTOPON-2009* 1147 (2009), Nr. 1, S. 22 – 29
- [104] NIEGEMANN, J. ; KOENIG, M. ; STANNIGEL, K. ; BUSCH, K.: Higher-order time-domain methods for the analysis of nano-phonic systems. In: *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.* 7 (2009), Nr. 1, S. 2 – 11

- [105] STANNIGEL, K. ; KOENIG, M. ; NIEGEMANN, J. ; BUSCH, K.: Discontinuous Galerkin time-domain computations of metallic nanostructures. In: *Opt. Express* 17 (2009), Nr. 17, S. 14934 – 14947
- [106] HAO, E. ; SCHATZ, G.: Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), Nr. 1, S. 357 – 366
- [107] KOTTMANN, J. P. ; MARTIN, O. J. F.: Plasmon resonant coupling in metallic nanowires. In: *Opt. Express* 8 (2001), Nr. 12, S. 655 – 663
- [108] FANO, U.: Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. In: *Phys. Rev.* 124 (1961), Nr. 6, S. 1866
- [109] BACHELIER, G. ; RUSSIER-ANTOINE, I. ; BENICHO, E. ; JONIN, C. ; DEL FATTI, N. ; VALLÉE, F. ; BREVET, P.-F.: Fano profiles induced by near-field coupling in heterogeneous dimers of gold and silver nanoparticles. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), Nr. 19, S. 197401
- [110] ZHANG, S. ; GENOV, D. A. ; WANG, Y. ; LIU, M. ; ZHANG, X.: Plasmon-induced transparency in metamaterials. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), Nr. 4, S. 047401
- [111] FLEISCHHAUER, M. ; IMAMOGLU, A. ; MARANGOS, J. P.: Electromagnetically induced transparency: Optics in coherent media. In: *Rev. Mod. Phys.* 77 (2005), Nr. 2, S. 633 – 673
- [112] MORRISS, R. ; COLLINS, L.: Optical properties of multilayer colloids. In: *J. Chem. Phys.* 41 (1964), Nr. 11, S. 3357 – 3363
- [113] SINZIG, J. ; RADTKE, U. ; QUINTEN, M. ; KREIBIG, U.: Binary clusters: homogeneous alloys and nucleus-shell structures. In: *Z. Phys. D* 26 (1993), S. 242 – 245
- [114] SINZIG, J. ; QUINTEN, M.: Scattering and absorption by spherical multilayer particles. In: *Appl. Phys. A* 58 (1994), S. 157 – 162
- [115] MOSKOVITS, M. ; SRNOVÁ-ŠLOUFOVÁ, I. ; VLČKOVÁ, B.: Bimetallic Ag-Au nanoparticles: extracting meaningful optical constants from the surface-plasmon extinction spectrum. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), Nr. 23, S. 10435 – 10445
- [116] KING, H.: Electron beam lithography. In: *Microelectron. J.* 1 (1967), Nr. 1, S. 28 – 30
- [117] ROBINSON, A.: Microelectronics - Lithographic technologies progress. In: *Science* 189 (1975), Nr. 4202, S. 540 – 542
- [118] SELIGER, R. ; FLEMING, W.: Abstracts from the Symposium Proceedings. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 10 (1973), Nr. 6, S. 1127 – 1132

- [119] ORLOFF, J. H. ; SWANSON, L. W.: Study of a field-ionization source for microprobe applications. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975), Nr. 6, S. 1209 – 1213
- [120] BROERS, A.: Resolution limits for electron-beam lithography. In: *IBM J. Res. Dev.* 32 (1988), Nr. 4, S. 502 – 513
- [121] BROERS, A. ; HOOLE, A. ; RYAN, J.: Electron beam lithography – Resolution limits. In: *Microelectron. Eng.* 32 (1996), Nr. 1-4, S. 131 – 142
- [122] MATSUI, S. ; KOJIMA, Y. ; OCHIAI, Y.: High-resolution focused ion beam lithography. In: *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988), Nr. 10, S. 868 – 870
- [123] GIERAK, J. ; SEPTIER, A. ; VIEU, C.: Design and realization of a very high-resolution FIB nanofabrication instrument. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 427 (1999), Nr. 1-2, S. 91 – 98
- [124] LIU, N. ; GUO, H. ; FU, L. ; KAISER, S. ; SCHWEIZER, H. ; GIESSEN, H.: Three-dimensional photonic metamaterials at optical frequencies. In: *Nat. Mater.* 7 (2008), S. 31 – 37
- [125] KAWATA, S. ; SUN, H. ; TANAKA, T. ; TAKADA, K.: Finer features for functional microdevices - Micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption. In: *Nature* 412 (2001), Nr. 6848, S. 697 – 698
- [126] HOFFMANN, P. ; UTKE, I. ; PERENTES, A. ; BRET, T. ; SANTSCHI, C. ; APOSTOLOPOULOS, V.: Comparison of fabrication methods of sub-100nm nano-optical structures and devices. In: *Proc. of SPIE* 5925 (2005), S. 592506
- [127] UTKE, I. ; HOFFMANN, P. ; MELNGAILIS, J.: Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 26 (2008), Nr. 4, S. 1197 – 1276
- [128] DORP, W. van ; SOMEREN, B. van ; HAGEN, C. ; KRUIT, P.: Approaching the resolution limit of nanometer-scale electron beam-induced deposition. In: *Nano Lett.* 5 (2005), Nr. 7, S. 1303 – 1307
- [129] SILVIS-CIVIDJIAN, N. ; HAGEN, C. ; KRUIT, P.: Spatial resolution limits in electron-beam-induced deposition. In: *J. Appl. Phys.* 98 (2005), Nr. 8, S. 084905
- [130] DORP, W. F. van ; HAGEN, C. W. ; CROZIER, P. A. ; KRUIT, P.: Growth behavior near the ultimate resolution of nanometer-scale focused electron beam-induced deposition. In: *Nanotechnology* 19 (2008), Nr. 22, S. 225305

- [131] BROERS, A. N. ; MOLZEN, W. W. ; CUOMO, J. J. ; WITTELS, N. D.: Electron-beam fabrication of 80-Å metal structures. In: *Appl. Phys. Lett.* 29 (1976), Nr. 9, S. 596 – 598
- [132] MATSUI, S. ; MORI, K.: New selective deposition technology by electron beam induced surface reaction. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984), S. L706 – L708
- [133] MATSUI, S. ; MORI, K.: New selective deposition technology by electron-beam induced surface reaction. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 4 (1986), Nr. 1, S. 299 – 304
- [134] KOOPS, H. W. P. ; WEIEL, R. ; KERN, D. P. ; BAUM, T. H.: High-resolution electron-beam induced deposition. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 6 (1988), Nr. 1, S. 477 – 481
- [135] RANDOLPH, S. ; FOWLKES, J. ; RACK, P.: Focused, nanoscale electron-beam-induced deposition and etching. In: *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 31 (2006), Nr. 3, S. 55 – 89
- [136] RACK, P. D. ; FOWLKES, J. D. ; RANDOLPH, S. J.: In situ probing of the growth and morphology in electron-beam-induced deposited nanostructures. In: *Nanotechnology* 18 (2007), S. 465602
- [137] SMITH, D. A. ; FOWLKES, J. D. ; RACK, P. D.: A nanoscale three-dimensional Monte Carlo simulation of electron-beam-induced deposition with gas dynamics. In: *Nanotechnology* 18 (2007), S. 265308
- [138] SMITH, D. A. ; FOWLKES, J. D. ; RACK, P. D.: Understanding the kinetics and nanoscale morphology of electron-beam-induced deposition via a three-dimensional Monte Carlo simulation: The effects of the precursor molecule and the deposited material. In: *Small* 4 (2008), Nr. 9, S. 1382 – 1389
- [139] HOYLE, P. ; CLEAVER, J. ; AHMED, H.: Electron beam induced deposition from W(CO)₆ at 2 to 20 keV and its applications. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996), Nr. 2, S. 662 – 673
- [140] FISCHER, M. ; WANZENBOECK, H. ; GOTTSBACHNER, J. ; MULLER, S. ; BREZNA, W. ; SCHRAMBOECK, M. ; BERTAGNOLLI, E.: Direct-write deposition with a focused electron beam. In: *Microelectron. Eng.* 83 (2006), Nr. 4-9, S. 784 – 787
- [141] FOWLKES, J. ; RANDOLPH, S. ; RACK, P.: Growth and simulation of high-aspect ratio nanopillars by primary and secondary electron-induced deposition. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005), Nr. 6, S. 2825 – 2832
- [142] UTKE, I. ; FRIEDLI, V. ; PURRUCKER, M. ; MICHLER, J.: Resolution in focused electron- and ion-beam induced processing. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 25 (2007), Nr. 6, S. 2219 – 2223

- [143] PLANK, H. ; GSPAN, C. ; DIENSTLEDER, M. ; KOTHLEITNER, G. ; HOFER, F.: The influence of beam defocus on volume growth rates for electron beam induced platinum deposition. In: *Nanotechnology* 19 (2008), S. 485302
- [144] BEAULIEU, D. ; DING, Y. ; WANG, Z. L. ; LACKEY, W. J.: Influence of process variables on electron beam chemical vapor deposition of platinum. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005), Nr. 5, S. 2151 – 2159
- [145] HERSTELLERINFORMATION: *FEI xT Nova NanoLab 600*
- [146] WNUK, J. D. ; GORHAM, J. M. ; ROSENBERG, S. G. ; DORP, W. F. van ; MADEY, T. E. ; HAGEN, C. W. ; FAIRBROTHER, D. H.: Electron induced surface reactions of the organometallic precursor trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV). In: *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), Nr. 6, S. 2487 – 2496
- [147] WNUK, J. D. ; GORHAM, J. M. ; ROSENBERG, S. G. ; DORP, W. F. van ; MADEY, T. E. ; HAGEN, C. W. ; FAIRBROTHER, D. H.: Electron beam irradiation of dimethyl-(acetylacetonate) gold(III) adsorbed onto solid substrates. In: *J. Appl. Phys.* 107 (2010), Nr. 5, S. 054301
- [148] FRIEDLI, V. ; HOFFMANN, S. ; MICHLER, J. ; UTKE, I.: *Applied Scanning Probe Methods*. Bd. 8 –10. Kap. 7 – AFM sensors in scanning electron and ion microscopes: tools for nanomechanics, nanoanalytics, and nanofabrication, S. 247 – 287, Springer, 2008
- [149] GABUREAC, M. ; BERNAU, L. ; UTKE, I. ; BOERO, G.: Granular Co–C nano-Hall sensors by focused-beam-induced deposition. In: *Nanotechnology* 21 (2010), Nr. 11, S. 115503
- [150] GRAELLS, S. ; ALCUBILLA, R. ; BADENES, G. ; QUIDANT, R.: Growth of plasmonic gold nanostructures by electron beam induced deposition. In: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), S. 121112
- [151] BOTMAN, A. ; MULDER, J. J. L. ; WEEMAES, R. ; MENTIK, S.: Purification of platinum and gold structures after electron-beam-induced deposition. In: *Nanotechnology* 17 (2006), S. 3779 – 3785
- [152] UTKE, I. ; LUISIER, A. ; HOFFMANN, P. ; LAUB, D. ; BUFFAT, P. A.: Focused-electron-beam-induced deposition of freestanding three-dimensional nanostructures of pure coalesced copper crystals. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), Nr. 17, S. 3245 – 3247
- [153] RANDOLPH, S. J. ; FOWLKES, J. D. ; RACK, P. D.: Effects of heat generation during electron-beam-induced deposition of nanostructures. In: *J. Appl. Phys.* 97 (2005), Nr. 12, S. 124312

- [154] CORDOBA, R. ; SESE, J. ; DE TERESA, J. M. ; IBARRA, M. R.: High-purity cobalt nanostructures grown by focused-electron-beam-induced deposition at low current. In: *Microelectron. Eng.* 87 (2010), Nr. 5-8, S. 1550 – 1553
- [155] EMPA: *European Project "FIBLYS" Review Meeting, Thun - WP9*. Mai 2010
- [156] KOOPS, H. W. P. ; KRETZ, J. ; RUDOLPH, M. ; WEBER, M. ; DAHM, G. ; LEE, K. L.: Characterization and application of materials grown by electron-beam-induced deposition. In: *Jpn. J. of Appl. Phys.* 33 (1994), Nr. 12B, S. 7099 – 7107
- [157] BOTMAN, A. ; MULDER, J. J. L. ; HAGEN, C. W.: Creating pure nanostructures from electron-beam-induced deposition using purification techniques: a technology perspective. In: *Nanotechnology* 20 (2009), S. 17pp
- [158] BERNAU, L. ; GABUREAC, M. ; UTKE, I.: Variation of the metallic content of focused electron beam induced deposition of cobalt. In: *arXiv* (2010), S. 1002.2156v1
- [159] MIYAZOE, H. ; UTKE, I. ; KIKUCHI, H. ; KIRIU, S. ; FRIEDLI, V. ; MICHLER, J. ; TERASHIMA, K.: Improving the metallic content of focused electron beam-induced deposits by a scanning electron microscope integrated hydrogen-argon microplasma generator. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 28 (2010), Nr. 4, S. 744 – 750
- [160] FOLCH, A. ; TEJADA, J. ; PETERS, C. H. ; WRIGHTON, M. S.: Electron beam deposition of gold nanostructures in a reactive environment. In: *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995), Nr. 16, S. 2080 – 2082
- [161] MØLHAVE, K. ; MADSEN, D. N. ; RASMUSSEN, A. M. ; CARLSSON, A. ; APPEL, C. C. ; BRORSON, M. ; JACOBSEN, C. J. H. ; BØGGILD, P.: Solid gold nanostructures fabricated by electron beam deposition. In: *Nano Lett.* 3 (2003), Nr. 11, S. 1499 – 1503
- [162] MØLHAVE, K. ; MADSEN, D. N. ; DOHN, S. ; BOGGILD, P.: Constructing, connecting and soldering nanostructures by environmental electron beam deposition. In: *Nanotechnology* 15 (2004), Nr. 8, S. 1047 – 1053
- [163] UTKE, I. ; HOFFMANN, P. ; DWIR, B. ; LEIFER, K. ; KAPON, E. ; DOPPELT, P.: Focused electron beam induced deposition of gold. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000), Nr. 6, S. 3168 – 3171
- [164] ZHANG, S. ; PARK, Y.-S. ; LI, J. ; LU, X. ; ZHANG, W. ; ZHANG, X.: Negative refractive index in chiral metamaterials. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), S. 023901
- [165] BRET, T. ; MAURON, S. ; UTKE, I. ; HOFFMANN, P.: Characterization of focused electron beam induced carbon deposits from organic precursors. In: *Microelectron. Eng.* 78-79 (2005), Nr. Sp. Iss. SI, S. 300 – 306

- [166] ANGUS, J. C. ; JANSEN, F.: Dense “diamondlike” hydrocarbons as random covalent networks. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988), Nr. 3, S. 1778 – 1782
- [167] BUFFAT, P. ; BOREL, J.-P.: Size effect on the melting temperature of gold particles. In: *Phys. Rev. A* 13 (1976), Nr. 6, S. 2287 – 2298
- [168] LISTVAN, M. A.: Direct observations of small gold clusters and in situ cluster growth by STEM. In: *J. Mol. Cat* 20 (1983), S. 265 – 278
- [169] LEWIS, L. J. ; JENSEN, P. ; COMBE, N. ; BARRAT, J. L.: Diffusion of gold nanoclusters on graphite. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), Nr. 23, S. 16084 – 16090
- [170] JOSE-YACAMAN, M. ; GUTIERREZ-WING, C. ; MIKI, M. ; YANG, D. ; PIYAKIS, K. ; SACHER, E.: Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), Nr. 19, S. 9703 – 9711
- [171] BOWKER, M.: Surface science - The going rate for catalysts. In: *Nat. Mater.* 1 (2002), Nr. 4, S. 205 – 206
- [172] SCHMIDT, V. ; WITTEMANN, J. V. ; GÖSELE, U.: Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires. In: *Chem. Rev.* 110 (2010), Nr. 1, S. 361 – 388
- [173] HANNON, J. ; KODAMBAKA, S. ; ROSS, F. ; TROMP, R.: The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires. In: *Nature* 440 (2006), Nr. 7080, S. 69 – 71
- [174] GRANQVIST, C. G. ; BUHRMAN, R. A.: Size distributions for supported metal-catalysts - Coalescence growth versus ostwald ripening. In: *J. Catal.* 42 (1976), Nr. 3, S. 477 – 479
- [175] DATYE, A. ; XU, Q. ; KHARAS, K. ; MCCARTY, J.: Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism? In: *Catal. Today* 111 (2006), Nr. 1-2, S. 59 – 67
- [176] FRABBONI, S. ; GAZZADI, G. C. ; SPESSOT, A.: TEM study of annealed Pt nanostructures grown by electron beam-induced deposition. In: *Physica E* 37 (2007), Nr. 1-2, S. 265 – 269
- [177] GARNETT, J. C. M.: Colours in metal glasses and in metallic films. In: *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 203 (1904), S. 385 – 420
- [178] HÖFLICH, K. ; YANG, R. B. ; BERGER, A. ; LEUCHS, G. ; CHRISTIANSEN, S.: The direct writing of plasmonic gold nanostructures via electron beam induced deposition. In: *submitted* (2010)

- [179] LI, L. F.: New formulation of the Fourier modal method for crossed surface-relief gratings. In: *J. Opt. Soc. Am. A: Optics, Image Science, and Vision* 14 (1997), Nr. 10, S. 2758 – 2767
- [180] SMITH, D. ; VIER, D. ; KOSCHNY, T. ; SOUKOULIS, C.: Electromagnetic parameter retrieval from inhomogeneous metamaterials. In: *Phys. Rev. E* 71 (2005), Nr. 3, Part 2, S. 036617
- [181] CHOY, T. C. ; AL., J. B. et (Hrsg.): *Effective Medium Theory – Principles and Applications*. Oxford University Press, 1999
- [182] BRUGGEMAN, D.: Calculation of various physics constants in heterogenous substances – Dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances. In: *Ann. Phys.* 24 (1935), Nr. 7, S. 636 – 664
- [183] SAVVIDES, N.: Optical-constants and associated functions of metastable diamond-like amorphous-carbon films in the energy-range 0.5-7.3 eV. In: *J. Appl. Phys.* 59 (1986), Nr. 12, S. 4133 – 4145
- [184] SCHNAITER, M. ; MUTSCHKE, H. ; DORSCHNER, J. ; HENNING, T. ; SALAMA, F.: Matrix-isolated nano-sized carbon grains as an analog for the 217.5 nanometer feature carrier. In: *Astrophys. J.* 498 (1998), Nr. 1, S. 486
- [185] LORENZ, L.: Ueber die Refraktionsconstante. In: *Ann. Phys.* 247 (1880), Nr. 9, S. 70 – 103
- [186] GARNETT, J. C. M.: Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions - II. In: *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 205 (1906), S. 237 – 288
- [187] KREIBIG, U. ; ALTHOFF, A. ; PRESSMANN, H.: Veiling of optical single-particle properties in many-particle systems by effective medium and clustering effects. In: *Surf. Sci.* 106 (1981), Nr. 1-3, S. 308 – 317
- [188] ZUBKO, V. ; MENNELLA, V. ; COLANGELI, L. ; BUSSOLETTI, E.: Optical constants of cosmic carbon analogue grains – 1. Simulation of clustering by a modified continuous distribution of ellipsoids. In: *Mon. Not. R. Astron. Soc. Lett.* 282 (1996), Nr. 4, S. 1321 – 1329
- [189] LEDERER, F.: *Theoretische Optik*. 2002/2003. – Kursvorlesung
- [190] WIKIPEDIA: *Hertzscher Dipol*. – Version vom 12. September 2010
- [191] WIKIPEDIA: *Dipolantenne*. – Version vom 15. September 2010
- [192] HECHT, E.: *Optik – 4., überarbeitete Auflage*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2005

- [193] HERSTELLERINFORMATION: *Zeiss LD Epiplan, 20x / 0.40 HD DIC 442845*
- [194] PETSCHULAT, J. ; CIALLA, D. ; JANUNTS, N. ; ROCKSTUHL, C. ; HUEBNER, U. ; MOELLER, R. ; SCHNEIDEWIND, H. ; MATTHEIS, R. ; POPP, J. ; TUENNERMANN, A. ; LEDERER, F. ; PERTSCH, T.: Doubly resonant optical nanoantenna arrays for polarization resolved measurements of surface-enhanced Raman scattering. In: *Opt. Express* 18 (2010), Nr. 5, S. 4184 – 4197
- [195] ROCKSTUHL, C. ; LEDERER, F. ; ETRICH, C. ; ZENTGRAF, T. ; KUHL, J. ; GIESSEN, H.: On the reinterpretation of resonances in split-ring-resonators at normal incidence. In: *Opt. Express* 14 (2006), Nr. 19, S. 8827 – 8836
- [196] KNEIPP, K. ; KNEIPP, H. ; ITZKAN, I. ; DASARI, R. ; FELD, M.: Surface-enhanced Raman scattering and biophysics. In: *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002), Nr. 18, S. R597 – R624
- [197] FLEISCHMANN, M. ; HENDRA, P. ; MCQUILLAN, A.: Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. In: *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974), Nr. 2, S. 163 – 166
- [198] JEANMAIRE, D. ; DYNE, R. van: Surface raman electrochemistry part i. Heterocyclic, aromatic and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. In: *J. Electroanal. Chem.* 84 (1977), S. 1 – 20
- [199] ALBRECHT, M. G. ; CREIGHTON, J. A.: Anomalously intense raman spectra of pyridine at a silver electrode. In: *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977), S. 5215
- [200] MOSKOVITS, M.: Surface-enhanced spectroscopy. In: *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985), Nr. 3, S. 783 – 826
- [201] STÖCKLE, R. ; SUH, Y. ; DECKERT, V. ; ZENOBI, R.: Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. In: *Chem. Phys. Lett.* 318 (2000), S. 131 – 136
- [202] LE RU, E. C. ; BLACKIE, E. ; MEYER, M. ; ETCHEGOIN, P. G.: Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), Nr. 37, S. 13794 – 13803
- [203] KNEIPP, K. ; KNEIPP, H. ; ITZKAN, I. ; DASARI, R. ; FELD, M.: Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy. In: *Chem. Rev.* 99 (1999), S. 2957 – 2975
- [204] EMORY, S. ; NIE, S.: Near-field surface-enhanced Raman spectroscopy on single silver nanoparticles. In: *Anal. Chem.* 69 (1997), Nr. 14, S. 2631 – 2635
- [205] NIE, S. ; EMORY, S.: Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. In: *Science* 275 (1997), Nr. 5303, S. 1102 – 1106

- [206] KNEIPP, K. ; KNEIPP, H. ; ITZKAN, I. ; DASARI, R. ; FELD, M.: Surface-enhanced non-linear Raman scattering at the single-molecule level. In: *Chem. Phys.* 247 (1999), Nr. 1, S. 155 – 162
- [207] KO, H. ; SINGAMANANI, S. ; TSUKRUK, V. V.: Nanostructured surfaces and assemblies as SERS media. In: *Small* 4 (2008), Nr. 10, S. 1576 – 1599
- [208] CIALLA, D. ; HUEBNER, U. ; SCHNEIDEWIND, H. ; MOELLER, R. ; POPP, J.: Probing innovative microfabricated substrates for their reproducible SERS activity. In: *Chem. Phys. Chem.* 9 (2008), Nr. 5, S. 758 – 762
- [209] SAUER, G. ; BREHM, G. ; SCHNEIDER, S. ; GRAENER, H. ; SEIFERT, G. ; NIELSCH, K. ; CHOI, J. ; GORING, P. ; GÖSELE, U. ; MICLEA, P. ; WEHRSPORN, R.: In situ surface-enhanced Raman spectroscopy of monodisperse silver nanowire arrays. In: *J. Appl. Phys.* 97 (2005), Nr. 2, S. 024308
- [210] WANG, H. ; LEVIN, C. ; HALAS, N.: Nanosphere arrays with controlled sub-10-nm gaps as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates. In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), Nr. 43, S. 14992 – 14993
- [211] TALLEY, C. ; JACKSON, J. ; OUBRE, C. ; GRADY, N. ; HOLLARS, C. ; LANE, S. ; HUSER, T. ; NORDLANDER, P. ; HALAS, N.: Surface-enhanced Raman scattering from individual Au nanoparticles and nanoparticle dimer substrates. In: *Nano Lett.* 5 (2005), Nr. 8, S. 1569 – 1574
- [212] SMEKAL, A.: Zur Quantentheorie der Dispersion. In: *Naturwiss.* 43 (1923), S. 873 – 875
- [213] SMEKAL, A.: Zur Quantentheorie der Streuung und Dispersion. In: *Zeitschrift für Physik* 32 (1925), S. 241 – 244
- [214] RAMAN, C. ; KRISHNAN, K.: A new type of secondary radiation. In: *Nature* 121 (1928), S. 501 – 502
- [215] FERRARO, J. R. ; NAKAMOTO, K. ; BROWN, C. W.: *Introductory Raman Spectroscopy; 2nd ed.* San Diego, CA : Elsevier, 2002
- [216] PERSSON, B. N. J. ; ZHAO, K. ; ZHANG, Z.: Chemical contribution to surface-enhanced Raman scattering. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), Nr. 20, S. 207401
- [217] LE RU, E. C. ; ETCHEGOIN, P. G.: Comment on “Chemical contribution to surface-enhanced Raman scattering”. In: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), Nr. 19, S. 199701
- [218] MOSKOVITS, M.: Surface-roughness and enhanced intensity of Raman-scattering by molecules adsorbed on metals. In: *J. Chem. Phys.* 69 (1978), Nr. 9, S. 4159 – 4161

- [219] JENSEN, T. ; KELLY, K. ; LAZARIDES, A. ; SCHATZ, G.: Electrodynamics of noble metal nanoparticles and nanoparticle clusters. In: *J. Cluster Sci.* 10 (1999), Nr. 2, S. 295 – 317
- [220] RINGLER, M.: *Plasmonische Nahfeldresonatoren aus zwei biokonjugierten Goldnanopartikeln*, Ludwig-Maximilians-Universität München, Dissertation, 2008
- [221] SMYTHE, E. J. ; CUBUKCU, E. ; CAPASSO, F.: Optical properties of surface plasmon resonances of coupled metallic nanorods. In: *Opt. Express* 15 (2007), Nr. 12, S. 7439 – 7447
- [222] WATANABE, T. ; PETTINGER, B.: Surface-enhanced Raman-scattering from crystal violet adsorbed on a silver electrode. In: *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982), Nr. 6, S. 501 – 507
- [223] SCHNEIDER, S. ; BREHM, G. ; FREUNSCHT, P.: Comparison of surface-enhanced Raman and hyper-Raman spectra of the triphenylmethane dyes crystal violet and malachite green. In: *Phys. Status Solidi B* 189 (1995), Nr. 1, S. 37 – 42
- [224] CAI, W. ; REN, B. ; LI, X. ; SHE, C. ; LIU, F. ; CAI, X. ; TIAN, Z.: Investigation of surface-enhanced Raman scattering from platinum electrodes using a confocal Raman microscope: dependence of surface roughening pretreatment. In: *Surf. Sci.* 406 (1998), Nr. 1 – 3, S. 9 – 22
- [225] WANG, Z. ; ROTHBERG, L.: Origins of blinking in single-molecule Raman spectroscopy. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), Nr. 8, S. 3387 – 3391
- [226] EMORY, S. ; JENSEN, R. ; WENDA, T. ; HAN, M. ; NIE, S.: Re-examining the origins of spectral blinking in single-molecule and single-nanoparticle SERS. In: *Faraday Discuss.* 132 (2006), S. 249 – 259
- [227] IQBAL, M. J. ; ASHIQ, M. N.: Thermodynamics and kinetics of adsorption of dyes from aqueous media onto alumina. In: *J. Chem. Soc. Pak.* 32 (2010), Nr. 4, S. 419 – 428
- [228] NELAYAH, J. ; KOZIAK, M. ; STEPHAN, O. ; ABAJO, F. J. Garcia de ; TENCE, M. ; HENRARD, L. ; TAVERNA, D. ; PASTORIZA-SANTOS, I. ; LIZ-MARZAN, L. M. ; COLLIEX, C.: Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. In: *Nat. Phys.* 3 (2007), Nr. 5, S. 348 – 353

Abbildungsverzeichnis

1.1	Übersicht verschiedener Technologien	2
2.1	Permittivität von Dielektrikum und Metall nach dem Oszillatormodell	8
2.2	Darstellung der Permittivitäten von Gold und Silber.	11
2.3	Skintiefen von Gold und Silber	12
2.4	Lykurgos-Becher	13
2.5	Schematische Darstellung der Extinktion	15
2.6	Lokalisiertes Oberflächenplasmon einer Silberkugel	20
2.7	Schematische Darstellung eines propagierenden Oberflächenplasmons	22
2.8	Dispersionsrelation für propagierende Oberflächenmoden	22
3.1	Veranschaulichung der Plasmon-Hybridisierung	28
3.2	Mie-Spektren von Silber-Nanoshells mit unterschiedlichen Kernmaterialien	29
3.3	Plasmonenanregung in einer Nanoshell-Geometrie	31
3.4	Dispersion von Oberflächenplasmonen im dünnen Film	33
3.5	Mie-Spektren einer Goldshell	34
3.6	Mie-Spektren für Nanoshells aus Drude-Silber mit Vakuumkern	36
3.7	Schematische Darstellung der zweidimensionalen Nanoshell-Geometrie	39
3.8	Vergleich Mie – FEM in 2D und 3D	40
3.9	Elektrische Spitzenwerte von Zylinderdimeren mit dielektrischem Kern	41
3.10	Fern- und Nahfeld eines (40,50) - Zylinderdimers	41
3.11	Visualisierung der Plasmaresonanzen eines Silber-Zylinderdimers	42
3.12	Schema der Plasmonanregung in der Zylindergeometrie	43
3.13	Visualisierung der Hochenergiesonanzen eines Zylinderdimers	43
3.14	Elektrische Spitzenwerte von Zylinderdimeren mit Gold-Kern	45
3.15	Fern- und Nahfeld eines (42,50) - Zylinderdimers	45
3.16	Plasmonresonanzen eines Zylinderdimers mit Goldkern und Silberhülle	47
4.1	Schematische Darstellung des EBID Prozesses	51
4.2	Depositionsergebnisse auf der Oberfläche von Deposit und Substrat	51
4.3	Verwendetes Zweistrahlgerät FEI xT Nova NanoLab 600	53

4.4	Potential des EBID-Prozesses	55
4.5	REM-Aufnahmen der Modellstrukturen	58
4.6	TEM-Aufnahmen von EBID Nanostrukturen	58
4.7	TEM-Aufnahme der Modellstrukturen nach Ozonmodifikation	62
4.8	TEM Aufnahmen nach „kälterer“ und „kalter“ Oxidation	63
5.1	Regelmäßige Anordnung von EBID Nadeln	67
5.2	Mie-Spektren für Goldkugeln in Luft	69
5.3	Mie-Spektren von Goldkugeln im Medium	70
5.4	Vergleich von Maxwell Garnett mit Bruggeman	73
5.5	Spektren unendlich langer Zylinder für diverse effektive Medien	74
5.6	Abstrahlcharakteristiken von Dipolstrahlern	75
5.7	Messung in Transmission	77
5.8	Messung in Reflexion	78
5.9	Spektraler Einfluss der Gitterkonstanten	80
5.10	Die vollständigen Spektren der drei Standardarrays und ihre Anpassung	82
5.11	Gitterabhängigkeit der beiden Dips im Hellfeld-Spektrum	83
5.12	Helizes im quadratischen Gitter	84
5.13	polarisationsabhängige Transmission von EBID-Helizes	85
6.1	Energielevel-Diagramm zur nichtresonanten Ramanstreuung	89
6.2	SERS-optimierte EBID-Strukturen	91
6.3	Silber-Beschichtung vorstrukturierter Substrate	93
6.4	Ramansystem und Strahlengang	94
6.5	Referenzspektren Kristallviolett	95
6.6	Ramanspektren für 5 nm dicke Silberbeschichtung	97
6.7	Ramanspektren für 50 nm dicke Silberbeschichtung	98
6.8	Vergleich der Topografie mit Raman Mapping	99
6.9	Ramanspektren für 40 nm dicke Silberbeschichtung	99

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Die vorliegende Dissertation wurde zwischen August 2007 und September 2010 in der zweiten experimentellen Abteilung des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik in Halle angefertigt.

Mein größter Dank gilt Dr. Silke Christiansen, die mich im vollen Vertrauen auf meine Arbeitsfähigkeit, trotz Kind, eingestellt und mir jeden erdenklichen Freiraum gelassen hat. Ihre Energie und Begeisterungsfähigkeit sind unerreicht; Unterhaltungen mit ihr sind stets inspirierend.

Gern würde ich Prof. Ulrich Gösele danken; für seine umfassende Unterstützung und das uneingeschränkte Vertrauen, das er in mich gesetzt hatte. Stattdessen danke ich Prof. Gerd Leuchs vom Max-Planck-Institut für die Physik des Lichts in Erlangen ganz herzlich dafür, dass er meine Betreuung nach dem Tod von Prof. Gösele übernahm. Seine Besonnenheit und zuversichtliche Gelassenheit waren mir eine große Hilfe.

Außerdem möchte ich den zahlreichen Kollegen danken, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen. Die Atmosphäre am MPI in Halle war stets von Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft geprägt. Ich danke Dr. Wilfried Erfurth für die Möglichkeit, das Zweistrahlinstrument von FEI zu nutzen, sowie Dr. Horst Blumtritt und Norbert Schammelt für die Einweisung und Hilfe am Gerät. Dr. Andreas Berger danke ich für die Hilfe am Transmissionselektronenmikroskop und die schönen Aufnahmen der Gitterebenen sowie für die EDX-Messungen. Zutiefst dankbar bin ich Dr. Volker Schmidt, der zuverlässig und kompetent meine Entwürfe überarbeitet hat sowie als kritischer Diskussionspartner unersetzlich war. Dr. Michael Becker danke ich für die ausführlichen Raman-Messungen und die stete Bereitschaft, mich von der Arbeit abzulenken. Dr. Peter Werner danke ich dafür, dass er immer ein offenes Ohr für mich hatte.

Bei Ren Bin Yang möchte ich mich für die uneingeschränkte Hilfsbereitschaft bedanken, mit der er zahllose Proben durch die ALD-Anlage geschleust hat. Genauso bin ich Nadine Geyer und Jörg Witteman zu Dank verpflichtet, deren Fähigkeiten es mir erspart haben, die Bedienung einer Bedampfungsanlage erlernen zu müssen. Mehr noch danke ich Nadine für ihre Freundschaft. Hilmar Straube danke ich für die aufgefüllten Teekannen und seine Hilmar'sche Weltsicht. Allen weiteren Doktoranden, insbesondere der Mittagstisch-Besetzung, danke ich für die Einblicke in die Halbleiter- und Außenwelt.

Abschließend möchte ich ganz besonders der Ultra Optics Gruppe von Prof. Pertsch am IAP der Friedrich-Schiller-Universität in Jena danken. Dr. Norik Janunts gab mir die Gelegenheit zu umfassenden optischen Messungen am dortigen, von ihm betreuten, mikroskopischen Aufbau. Für die vielen hilfreichen Gespräche und lehrreichen Diskussionen danke ich Jörg Petschulat vom IAP und ich freue mich auf die weitere Zusammenarbeit.

Ich danke meinem Mann Wilfried für seine Geduld und meinem Sohn Richard für seine unbändige Fröhlichkeit.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit ist in vorliegender oder ähnlicher Form bei keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines Doktorgrades eingereicht worden.

Halle, den 6. Oktober 2010

Katja Höflich

Lebenslauf

Name: Katja Höflich (geb. Ehrhold)
Geburtsdatum: 17.07.1981
Geburtsort: Nordhausen
Akademischer Grad: Diplom-Physikerin
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Werdegang

Aug. 1988 – Jun. 1992 Besuch der Käthe-Kollwitz-Grundschule in Nordhausen
Aug. 1992 – Jun. 2000 Schülerin des Herder-Gymnasiums Nordhausen
Jun. 2000 Abitur, Notendurchschnitt 1.0
Okt. 2000 – Okt. 2005 Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Studienrichtung Physik Diplom
Okt. 2005 Diplom Physik, Gesamtnote „sehr gut“
Thema: Quantenelektrodynamik in starken äußeren Feldern;
Betreuer: Prof. Dr. Andreas Wipf
Nov. 2005 – Sept. 2006 Elternzeit mit meinem Sohn Richard
Okt. 2006 – Jun. 2007 Lehrbeauftragte an der Fachhochschule Nordhausen für
Übungen in der Grundausbildung Physik
Aug. 2007 – Sept. 2010 Dissertation am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphy-
sik, Halle (Saale)
Thema: Plasmonische Eigenschaften von metallhaltigen Na-
nostrukturen; Betreuer: Prof. Dr. Ulrich Gösele, Prof. Dr.
Gerd Leuchs (ab Nov. 2009)

Halle, den 6. Oktober 2010

Liste der Publikationen

Themenkreis der Dissertation

1. HÖFLICH, K.; GÖSELE, U. & CHRISTIANSEN, S.: Are Volume Plasmons Excitable by Classical Light? In: *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009), 087404
2. HÖFLICH, K.; GÖSELE, U. & CHRISTIANSEN, S.: Near-field Investigations of Nanoshell Cylinder Dimers In: *J. Chem. Phys.* 131 (2009), 164704
3. HÖFLICH, K.; GÖSELE, U. & CHRISTIANSEN, S.: Comment on „Are Volume Plasmons Excitable by Classical Light?“ Reply. In: *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), 149702
4. HÖFLICH, K.; YANG, R. B.; BERGER, A.; LEUCHS, G. & CHRISTIANSEN, S.: The Direct Writing of Plasmonic Gold Nanostructures via Electron Beam Induced Deposition. *Akzeptiert zur Veröffentlichung in Adv. Mater.*
5. HÖFLICH, K.; BECKER, M. & CHRISTIANSEN, S.: Silver-Coated Dimer Antenna Structures Optimized for Surface Enhanced Raman Scattering. *In Bearbeitung*

Weitere Veröffentlichungen

1. CHRISTIANSEN, S. H.; CHOU, J. W.; BECKER, M.; SIVAKOV, V. A.; EHRHOLD, K.; BERGER, A.; CHOU, W. C.; CHUU, D. S. & GÖSELE, U.: Fluorescence signals of core-shell quantum dots enhanced by single crystalline gold caps on silicon nanowires. In: *Nanotechnology* 20 (2009), 165301/1-9
2. CHRISTIANSEN, S. H., HÖFLICH, K., BECKER, M., SIVAKOV, V. A., STELZNER, T. & GEIGER, R.: Spektroskopie an der Oberfläche. In: *Physik Journal* 8, (2009), 70–71
3. SIVAKOV, V. A.; HÖFLICH, K.; BECKER, M.; BERGER, A.; STELZNER, TH.; ELMERS, K.-E.; PORE, V.; RITALA, M. & CHRISTIANSEN, S.: Silver Coated Platinum Core-Shell Nanostructures on Etched Si Nanowires: Atomic Layer Deposition (ALD) Processing and Application in SERS. In: *Chem. Phys. Chem.* 11 (2010), 1995 — 2000

4. HÄRTLING, TH.; HÖFLICH, K.; DUBAVIK, A.; GAPONIK N.; CHRISTIANSEN, S.; EICHMÜLLER, A. & ENG L.: Volume Plasmon Modes in Ag@Au Core-Shell Metal Nanoparticles. *In Bearbeitung*

Patentanmeldung

CHRISTIANSEN, S.; HÖFLICH, K. & STELZNER, TH.: Verfahren zur Herstellung von optisch aktiven Nanostrukturen *Deutsches Patent- und Markenamt* B82B 3/00 (11.09.2009)

Vorträge

1. EHRHOLD, K.; CHRISTIANSEN, S. & GÖSELE, U.: Plasmonic Properties of Bimetal Nanoshell Cylinders and Spheres. In: *Proceedings of Comsol Conference 2008*, Hannover, Deutschland, 04. – 06.11.2008.
2. EHRHOLD, K.; GÖSELE, U. & CHRISTIANSEN, S.: Photoexcitation of Volume Plasmons in Metallic Nanoshells. *Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Dresden, Deutschland, 23. - 27.03.2009.
3. EHRHOLD, K.; GÖSELE, U. & CHRISTIANSEN, S.: Photoexcitation of Volume Plasmons in Metallic Nanostructures. *eingeladender Vortrag*, Institut für Angewandte Photophysik, Technische Universität Dresden, Deutschland, 28.01.2010.
4. HÖFLICH, K.; YANG, R. B.; BERGER, A.; LEUCHS, G. & CHRISTIANSEN, S.: Plasmonic Nano Structures via Electron Beam Induced Deposition. *Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Regensburg, Deutschland, 21. - 26.03.2010.
5. HÖFLICH, K.; YANG, R. B.; BERGER, A.; JANUNTS, N.; BECKER, M.; PERTSCH, TH.; LEUCHS, G. & CHRISTIANSEN, S.: Plasmonic Nano Structures via Electron Beam Induced Deposition – Fabrication, optical measurements and purification of gold containing nanostructures *2010 MRS Spring Meeting*, San Francisco, USA, 05. – 09.04.2010.
6. HÖFLICH, K.; YANG, R. B.; BERGER, A.; JANUNTS, N.; BECKER, M.; PERTSCH, TH.; LEUCHS, G. & CHRISTIANSEN, S.: Plasmonic Nano Structures via Electron Beam Induced Deposition – Fabrication, optical measurements and purification of gold containing nanostructures. *eingeladender Vortrag*, Abteilung Werkstoff- und Nanomechanik, EMPA Thun, Schweiz, 30.04.2010.
7. HÖFLICH, K.; YANG, R. B.; BERGER, A.; BECKER, M.; LEUCHS, G. & CHRISTIANSEN, S.: Electron Beam Induced Deposition – A Versatile Tool for Plasmonics? *FEBIP Workshop 2010*, Albany, USA, 15./16.07.2010

Zu kurz

Kaum, dass auf diese Welt du kamst,
zur Schule gingst, die Gattin nahmst,
dir Kinder, Geld und Gut erwarbst –
schon liegst du unten, weil du starbst.

Heinz Erhardt