

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen

Gesamtfakultät

der Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Christian Huck

aus Weinheim

Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.2015

Nanoantennenverstärkte Infrarotspektroskopie

Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci
Prof. Dr. Joachim P. Spatz

Nanoantennenverstärkte Infrarotspektroskopie

Die Anregung von Plasmon-Polaritonen in länglichen metallischen Nanostrukturen kann dazu genutzt werden elektromagnetische Strahlung in Bereichen mit einer deutlich kleineren Ausdehnung als die verwendete Wellenlänge zu konzentrieren. Werden Moleküle in diese so genannten *Hot-Spots* gebracht, so werden deren IR-Schwingungsbanden verstärkt angeregt, falls die Energie beider Anregungen übereinstimmt. Dieser Effekt wird als oberflächenverstärkte Infrarotabsorption (SEIRA) bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Strategien untersucht, mit dem Ziel möglichst kleine Molekülmengen nachzuweisen. Durch die Verwendung zweier gekoppelter Nanoantennen mit einer Lücke im Nanometerbereich konnten ca. 10 000 Moleküle nachgewiesen und charakterisiert werden. In einem weiteren Experiment wurden freistehende Nanostrukturen untersucht, die nur partiell mit dem Substrat verbunden sind. Mit Hilfe dieses Ansatzes konnte die Verstärkung der Schwingungsbanden um eine Größenordnung vergrößert werden, was hauptsächlich auf eine erhöhte Nahfeldintensität durch Ausbildung stehender Wellen zwischen den Nanoantennen und dem verwendeten Substrat zurückgeführt wurde. Des Weiteren erwiesen sich inverse Nanostrukturen als ein vielversprechendes SEIRA-Substrat. Die plasmonischen Resonanzen dieser Strukturen wurden mit denen von Nanoantennen verglichen, was eine bemerkenswerte Übereinstimmung, in Einklang mit dem Babinet'schen Prinzip, ergab. Ein Vergleich der SEIRA-Signale zeigte ein deutlich größeres Signal der inversen Strukturen bei identischer Adsorbatkonzentration.

Nanoantenna enhanced infrared spectroscopy

The excitation of plasmon polaritons in elongated metallic nanostructures can be used to confine electromagnetic radiation to areas with sub-wavelength extension. By placing molecules in these so-called hot-spots, the vibrational bands of these molecules will be enhanced, if the energy of both excitations is similar. This effect is referred to as surface-enhanced infrared absorption (SEIRA). In this work, several strategies have been studied, with the aim to detect an amount of molecules as small as possible. By using two coupled nanoantennas, separated by a gap in the nanometer range, the detection and characterization of only 10 000 molecules was demonstrated. In another experiment, free-standing nanostructures, which are only partially connected to the substrate, were studied. It was shown that by using this approach, the enhancement can be increased by an additional order of magnitude, which was attributed to an increased near-field intensity as a result of standing waves between the nanoantennas and the substrate. Furthermore, it was shown that inverse nanostructures represent a promising SEIRA substrate. Their plasmonic resonances were compared to those of ordinary nanoantennas, revealing a remarkable agreement, which is in accordance with Babinet's principle. A comparison of SEIRA signals showed a significantly larger signal of inverse structures for the same adsorbate density.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Maxwell-Gleichungen und Ausbreitung elektromagnetischer Wellen	5
2.2	Dielektrische Funktion im Drude-Sommerfeld Modell	7
2.2.1	Dielektrische Funktion von Gold	9
2.3	Dielektrische Funktion von organischen Molekülen	11
2.3.1	Lorentz-Oszillator	11
2.3.1.1	Dielektrische Funktion von Oktadekanthiol . . .	13
2.3.1.2	Dielektrische Funktion von CBP	14
2.4	Plasmon-Polaritonen	15
2.5	Lokalisierte Oberflächenplasmonen	18
2.5.1	Ideale Antenne	19
2.5.2	Reale Antenne	20
2.5.3	Modell zur Beschreibung der LSPR-Linienform	20
2.5.4	Einfluss des umgebenden Mediums	22
2.5.5	Nahfeldverstärkung	24
2.5.6	Wechselwirkung in Nanoantennen-Arrays	25
2.6	Finite-Difference Time-Domain Simulationen	26
2.6.1	Grundlagen	27
2.6.2	Diskretisierung von Raum und Zeit	28
2.6.2.1	Yee-Zelle	28
2.6.3	Randbedingungen	29
2.6.4	Konvergenz	31
2.6.5	Simulation von Streu- und Absorptionsquerschnitten . .	32
2.7	Schwingungsspektroskopie	34
2.7.1	IR-aktive Schwingungsbanden	34
2.7.2	Oberflächenverstärkte Schwingungsspektroskopie	35
2.7.2.1	Linienform	35
2.7.2.2	Verstärkungsfaktor	36
2.7.3	Experimenteller Aufbau	38
2.7.3.1	FTIR-Spektroskopie	38
2.8	Herstellung von Nanostrukturen mittels Elektronenstrahlithografie	42

3 Nanoantennen-Dimere als Substrat für die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie	45
3.1 Grundlagen	45
3.1.1 Longitudinale Kopplung	46
3.1.2 Transversale Kopplung	47
3.2 Präparation von Nanoantennen-Dimeren mit nanoskaligen Lücken	47
3.3 Optische Eigenschaften der Dimere	49
3.4 Präparation und Charakterisierung der CBP-Schicht	51
3.5 Antennenverstärkte Molekülsignale	53
3.5.1 Berechnung des Verstärkungsfaktors	55
3.5.1.1 Basislinienkorrektur	55
3.5.1.2 Effekt der relativen Bandenposition	58
3.5.1.3 Ursprung des Signals	60
3.5.1.4 Verstärkungsfaktor	62
3.5.2 Verschiebung der plasmonischen Resonanzfrequenz	64
3.5.3 Veränderung der CBP-Schicht	65
4 Freistehende Nanoantennen	69
4.1 Präparation freistehender Nanostrukturen	70
4.1.1 Probenlayout	71
4.2 Optische Eigenschaften	73
4.2.1 Transmissionsgeometrie	73
4.2.2 Reflexionsgeometrie	75
4.2.2.1 Reflexion an der Oberseite	75
4.2.2.2 Reflexion an der Unterseite	76
4.2.3 Modell zur Beschreibung der optischen Eigenschaften	77
4.2.4 Effektiver Brechungsindex	80
4.3 Nahfeldverteilung	82
4.3.1 Einfluss der Podesthöhe	83
4.4 Antennenverstärkte Signale	85
4.4.1 Verstärkte phononische Signale der natürlichen Oxidschicht	85
4.4.2 Verstärkte Schwingungsbanden einer Monolage Oktadekanthiol	87
4.4.2.1 Präparation der Oktadekanthiol-Monolage	87
4.4.2.2 IR-Messung	88
5 Einfluss der Porosität auf die plasmonischen Eigenschaften von Nanoantennen	93
5.1 Grundlagen	94
5.1.1 Bruggeman-Modell	94
5.2 Probenpräparation	95
5.2.1 Elektrochemische Präparation glatter Nanoantennen	95

5.2.2	Elektrochemische Präparation poröser Nanoantennen . . .	96
5.3	Plasmonische Eigenschaften und SEIRA-Verstärkung	97
5.3.1	Resonanzposition	97
5.3.2	Extinktionsquerschnitt und Halbwertsbreite	99
5.3.3	Nahfeldverstärkung	100
5.3.4	SEIRA-Signalstärke	102
6	Einfluss von Streuung und Absorption auf den SEIRA Effekt	105
6.1	Absorptions- und Streuverhalten von Nanoantennen	106
6.1.1	Bestimmung von Streuung und Absorption in der quasi- statischen Näherung	106
6.1.2	Bestimmung von Streuung und Absorption anhand von FDTD-Simulationen	107
6.2	Untersuchungen des SEIRA-Signals mittels FDTD-Simulationen	109
6.2.1	Einfluss von Streuung und Absorption auf SEIRA-Signale	109
6.2.2	Einfluss der Oszillatorstärke auf den SEIRA-Effekt . . .	113
6.3	Experimentelle Untersuchungen des SEIRA-Signals	116
7	Inverse Nanostrukturen	121
7.1	Babinetsches Prinzip	121
7.2	Präparation von Nanoschlitzten mittels Elektronenstrahlithografie unter Verwendung eines Positivlacks	123
7.3	Optische Eigenschaften	125
7.3.1	IR-Messungen	125
7.3.2	Nahfeldverteilung	127
7.3.3	SEIRA Messungen	129
7.3.4	Einfluss der Schlitzbreite auf die SEIRA-Signalstärke . .	132
7.3.5	Kopplungseffekte in Nanoschlitz-Arrays	136
8	Zusammenfassung und Ausblick	141
	Literaturverzeichnis	147
A	Anhang	165
A.1	Optische Eigenschaften der verwendeten Substrate	165
A.1.1	Calciumfluorid	165
A.1.2	Silizium	165
A.1.3	Diamant	166
A.2	Strahlengang des verwendeten IR-Mikroskops	168
A.3	CBP-Stabilität	168
A.4	Charakterisierung einzelner Nanoschlitzte	168
A.5	Weitere Präparationsmethoden zur Herstellung von Nanoschlitzten	172
A.5.1	Präparation mittels fokussiertem Ionenstrahl-Ätzen . . .	172

Inhaltsverzeichnis

A.5.2	Optische Eigenschaften	173
A.5.3	Einfluss der Größe des Goldsubstrates	174
A.5.4	Präparation mittels Elektronenstrahlithografie unter Verwendung eines Negativlacks	175
A.5.5	Optische Eigenschaften	176
A.5.5.1	SEIRA Messungen	178
A.5.5.2	Verstärkungsfaktor	178
Publikationsliste		180
Abkürzungsverzeichnis		183
Abbildungsverzeichnis		184
Tabellenverzeichnis		187
Index		188
Danksagung		191

1 Einleitung

Die faszinierenden optischen Eigenschaften von Edelmetall-Nanopartikeln wecken seit je her das Interesse der Menschheit. So entsteht beispielsweise das Rubinrot in vielen Fenstern von Kathedralen durch Anregung von Oberflächenplasmonen in Goldnanopartikeln, welche durch die Reduktion von Metallionen während der Glasherstellung gebildet werden [1]. Obwohl diese Eigenschaften seit Jahrhunderten bekannt sind und genutzt werden, wurde das wissenschaftliche Verständnis erst in jüngster Vergangenheit entwickelt, angefangen mit der Entwicklung der klassischen Theorie elektromagnetischer Strahlung. Einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis der durch Metallnanopartikel ausgelösten optischen Phänomene lieferte GUSTAV MIE im Jahre 1908 mit der nach ihm benannten Mie-Theorie [2], die die elastische Streuung von elektromagnetischer Strahlung an sphärischen Partikeln mit Dimensionen im Subwellenlängenbereich beschreibt.

In den vergangenen Jahrzehnten wuchs das Interesse an metallischen Nanopartikeln und deren kollektiven Ladungsträgeroszillationen, welche unter dem Namen Plasmon bekannt sind, stark an. Dies ist unter anderem auf die enormen Fortschritte der Herstellungsmethoden zurückzuführen. Seitdem eine gezielte und immer ausgefeiltere Kontrolle der Geometrie von Nanopartikeln im Bereich von wenigen Nanometern möglich ist, hat sich eine Vielzahl von Anwendungen herauskristallisiert, die auf der Nutzung von Nanopartikeln beruhen. Beispielsweise werden plasmonische Anregungen zur Erzeugung von Wasserdampf und damit zur Destillation von Wasser verwendet [3] oder können genutzt werden um die Effektivität der photokatalytischen Aufspaltung von Wasser zu verbessern [4]. Ferner werden sie eingesetzt um chemische Reaktionen nachzuweisen [5], die Effizienz von Solarzellen zu steigern [6] und finden sogar Anwendung in der Krebstherapie [7].

Ein weiteres breites Anwendungsgebiet ist die Nutzung von Nanopartikeln in der Sensorik, wo sie beispielsweise in der Raman-Streuung und der Infrarot (IR)-Spektroskopie eingesetzt werden. Sowohl die Raman-Streuung als auch die IR-Spektroskopie eignen sich hervorragend zur markierungsfreien Bestimmung von Art und chemischer Zusammensetzung eines Materials, da die charakteristischen Energien der Vibrationsbanden einzelnen Strukturgruppen zugeordnet werden können. Jedoch sind beide Methoden mit dem Nachteil eines sehr kleinen Wirkungsquerschnitts ($\sim 10^{-30} \text{ cm}^2$ und $\sim 10^{-20} \text{ cm}^2$) behaftet, was den Nachweis kleiner Mengen einer Substanz erschwert oder sogar unmöglich macht.

1 Einleitung

Diese Einschränkung kann mit Hilfe von Nanopartikeln umgangen werden, indem die extrem hohen elektromagnetischen Felder in der Nähe der metallischen Oberflächen ausgenutzt werden. Bringt man Moleküle in diese so genannten *Hot-Spots*, so können die Signale der Schwingungsbanden um mehrere Größenordnungen verstärkt werden, was als oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) und oberflächenverstärkte Infrarot-Absorption (SEIRA) bezeichnet wird. Da für die Raman-Spektroskopie meist Anregungswellenlängen im sichtbaren Spektralbereich genutzt werden, eignen sich hier Nanopartikel mit einer Ausdehnung im Bereich von 100 nm, die ihre Resonanzen genau in diesem Bereich zeigen. Durch die Verwendung solcher Nanopartikel konnten die Raman-Signale um acht Größenordnungen [8] und mehr verstärkt werden und so sogar einzelne Moleküle nachgewiesen werden [9, 10]. Für SEIRA werden häufig längliche Nanopartikel mit einer Länge von ca. 1 – 3 μm eingesetzt, die in Analogie zu Radioantennen als Nanoantennen bezeichnet werden. Mittels SEIRA ist es zwar noch nicht gelungen einzelne Moleküle nachzuweisen, jedoch wurden Verstärkungsfaktoren von mehreren Hunderttausend nachgewiesen [11, 12]. Dies macht die Methode interessant für diverse Anwendungsgebiete, wie zum Beispiel der Nachweis von medizinisch relevanten Molekülen [13] oder der Detektion von Gift- und Sprengstoffen [14]. In den letzten Jahren wurden viele Strategien entwickelt um die Sensitivität von Plasmon-basierten Sensoren zu verbessern. Eine dieser Strategien ist die Nutzung von gekoppelten Nanopartikeln die durch eine wenige Nanometer große Lücke voneinander getrennt sind [15, 16]. Theoretische Berechnungen sagen voraus, dass die Amplitude des elektromagnetischen Feldes innerhalb einer solchen Lücke mehrere Größenordnungen stärker sein kann, als die, die durch eine einzelne Nanostruktur entsteht [17]. Da die Signalstärke in der oberflächenverstärkten Sensorik mit der Nahfeldintensität (SEIRA) [18] oder sogar mit der quadrierten Nahfeldintensität (SERS) [19, 20] ansteigt, versprechen diese Berechnungen eine erheblichen Verbesserung der Sensitivität. Experimentell bestätigt wurde dieses Konzept bereits für SERS [21, 22] und die oberflächenverstärkte Fluoreszenz [23]. In Kapitel 3 dieser Arbeit wird experimentell untersucht, inwieweit die SEIRA-Verstärkung durch diesen Effekt profitieren kann.

Ein weiterer Faktor, der zur Optimierung von SEIRA-Signalen genutzt werden kann ist das zugrunde liegende Substrat. Es ist bekannt, dass Substrate mit einem hohen Brechungsindex, wie beispielsweise Silizium oder Zinksulfid, zu einer verringerten Extinktion, einer kleineren Nahfeldamplitude und einer rotverschobenen, verbreiterten plasmonischen Resonanz führen, verglichen mit identischen Nanostrukturen, die auf einem Substrat mit geringerem Brechungsindex präpariert wurden [24–26]. Moderne Fabrikationsmethoden machen es möglich die vorteilhaften chemischen Eigenschaften, die beispielsweise Silizium zeigt, mit den Vorteilen eines Substrates mit geringem Brechungsindex zu kombinieren. In Kapitel 4 wird gezeigt, wie sich die ungewünschten Substrateigenschaften durch reaktives Ionenätzen verringern lassen und wie sich durch eine gezielte Anordnung

von Substrat und Nanostruktur ein hoher Substratbrechungsindex und die damit verbundene hohe Reflexivität ausnutzen lassen, um die Nahfeldintensität von Nanostrukturen sogar zu vergrößern.

In den Kapiteln 5 und 6 wird der Einfluss der Oberflächenmorphologie sowie der Geometrie einer Nanoantenne untersucht. Anhand des Durchmessers kann das Streu- und Absorptionsverhalten einer Nanoantenne stark beeinflusst werden. Es soll gezeigt werden, welchen Einfluss dies auf die plasmonischen Eigenschaften sowie auf die SEIRA-Signalstärke und Linienform hat. Außerdem werden die Eigenschaften poröser Nanostrukturen untersucht, und die plasmonischen Eigenschaften mit Hilfe der Effektiv-Medien-Theorie beschrieben.

Das letzte Experiment, welches in dieser Arbeit vorgestellt wird, beschäftigt sich mit so genannten inversen Nanostrukturen, welche anstelle von massiven Nanopartikeln aus Löchern identischer Geometrie, die sich in einem ausgedehnten Goldfilm befinden, bestehen. Obwohl seit der Einführung des Babinetischen Prinzips im Jahre 1837 bekannt ist, dass das Beugungsbild einer inversen Struktur identisch mit dem der massiven Struktur ist, beruhen nahezu alle bisher durchgeführten SEIRA-Experimente auf der Nutzung von massiven Nanopartikeln. In Kapitel 7 dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass inverse Strukturen eine sehr gut geeignete Plattform für LSPR-basierte Sensoren darstellen. Neben einem ausgiebigen Vergleich zwischen normalen und inversen Nanostrukturen soll gezeigt werden, wie sich die Eigenschaften inverser Nanostrukturen hinsichtlich eines möglichst hohen SEIRA-Signals optimieren lassen.

Im nun folgenden Kapitel 2 sollen die zum Verständnis dieser Arbeit nötigen theoretischen Grundlagen eingeführt werden. Neben der Wechselwirkung von Licht mit Materie werden die Eigenschaften von propagierenden und lokalisierten Oberflächenplasmonen diskutiert. Des Weiteren soll der experimentelle Aufbau vorgestellt und eine Einführung in die verwendete Simulationstechnik gegeben werden.

1 Einleitung

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die physikalischen Grundlagen beschrieben, auf denen die vorliegende Arbeit aufgebaut ist. Dabei liegt der Fokus auf den für alle Kapitel relevanten Grundlagen. Sachverhalte, die lediglich zum Verständnis einzelner Kapitel benötigt werden, werden separat in den jeweiligen Kapiteln erläutert. Anschließend wird eine kurze Einführung in die *Finite-Difference Time-Domain* (FDTD) Methode gegeben, welche in der vorliegenden Arbeit genutzt wurde um experimentelle Ergebnisse zu bestätigen und zu untermauern. Abgeschlossen wird das Kapitel mit der Vorstellung des verwendeten experimentellen Aufbaus sowie der eingesetzten Methode zur Nanostrukturierung von Proben. Auf eine vollständige theoretische Herleitung der Formeln wird mit dem Hinweis auf bekannte Lehrbücher [27–32] sowie einschlägige Diplom- [33–37] und Doktorarbeiten [13, 38–41] bewusst verzichtet.

2.1 Maxwell-Gleichungen und Ausbreitung elektromagnetischer Wellen

Die Wechselwirkung von Metallen mit elektromagnetischen Feldern lässt sich im Rahmen einer klassischen Betrachtung mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen beschreiben. Selbst metallische Nanostrukturen mit einer Größe im Bereich von wenigen Nanometern, wie in dieser Arbeit verwendet, lassen sich ohne Zuhilfenahme der Quantenmechanik beschreiben. Nichtsdestotrotz tritt aufgrund der starken Frequenzabhängigkeit der optischen Eigenschaften eine Vielzahl, oft unerwarteter, optischer Phänomene auf [27]. Als Ausgangspunkt der Beschreibung eignen sich daher die makroskopischen Maxwell-Gleichungen[29]:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{\text{ext}} \quad (2.1.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.1.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.1.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j}_{\text{ext}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (2.1.4)$$

Die Gleichungen verbinden die vier makroskopischen Felder \vec{D} (dielektrische Verschiebung), \vec{E} (elektrische Feldstärke), \vec{H} (magnetische Feldstärke) und \vec{B}

2 Grundlagen

(magnetische Flussdichte) mit den externen Ladungs- und Stromdichten ρ_{ext} sowie \vec{j}_{ext} . Des Weiteren sind die vier makroskopischen Felder im einfachsten Fall eines nicht magnetischen linearen isotropen Mediums über die elektrische- (ε_0) und magnetische Feldkonstante (μ_0) sowie über die Hintergrundpolarisierbarkeit ε_∞ miteinander verbunden:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \vec{E}, \quad (2.1.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}. \quad (2.1.6)$$

Wendet man den Rotationsoperator auf Gleichung 2.1.3 an und setzt die Maxwell-Gleichungen ineinander ein, so erhält man

$$\Delta \vec{E} = \frac{1}{c_0^2} \left(\varepsilon_\infty \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right), \quad (2.1.7)$$

wobei $\sigma = \vec{j}/\vec{E}$ die elektrische Leitfähigkeit und c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit bezeichnet. Diese Form der Wellengleichung wird Telegraphengleichung genannt und lässt sich mit dem Ansatz einer ebenen Welle $\vec{E}(x,t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)}$ lösen. Daraus erhält man die Dispersionsrelation für elektromagnetische Wellen

$$|\vec{k}|^2 = \frac{\omega^2}{c_0^2} \left(\varepsilon_\infty + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right) = \frac{\omega^2}{c_0^2} \varepsilon(\omega) \quad (2.1.8)$$

mit der dielektrischen Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}, \quad (2.1.9)$$

welche sich in einen Realteil $\varepsilon'(\omega)$ und einen Imaginärteil $\varepsilon''(\omega)$ aufteilen lässt und eine Materialeigenschaft darstellt. Mit Hilfe der dielektrischen Funktion lässt sich die Wechselwirkung von Licht mit Materie vollständig beschreiben. Sie ist über die beiden Gleichungen

$$n^2 = \frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon'}{2} \quad \text{und} \quad \kappa^2 = \frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon'}{2} \quad (2.1.10)$$

mit dem komplexen Brechungsindex $\hat{n} = n + i\kappa$ verknüpft. κ wird oft als Extinktionskoeffizient bezeichnet und beschreibt die optische Absorption von elektromagnetischen Wellen, die sich in einem Medium ausbreiten. Dies lässt sich veranschaulichen, indem man die Dispersionsrelation 2.1.8 in den Ansatz der ebenen Welle einsetzt, was zu

$$\vec{E}(x,t) = \vec{E}_0 e^{i\left(n \frac{\omega}{c_0} x - \omega t\right)} e^{-\kappa \frac{\omega}{c_0} x} \quad (2.1.11)$$

2.2 Dielektrische Funktion im Drude-Sommerfeld Modell

führt. Hier lässt sich leicht erkennen, dass sich das elektrische Feld als eine ebene Welle, welche durch die erste Exponentialfunktion dargestellt wird, ausbreitet und durch die zweite Exponentialfunktion in Abhängigkeit vom Extinktionskoeffizient gedämpft wird. Setzt man den Exponenten gleich eins und löst nach x auf, so erhält man die charakteristische Eindringtiefe

$$\delta_{\text{skin}} = \frac{c_0}{\kappa\omega}, \quad (2.1.12)$$

bei welcher das elektrische Feld auf den Wert $1/e$ abgeklungen ist. Durch quadrieren von Gleichung 2.1.11 erhält man die Abhängigkeit der Intensität I vom Ort, die auch als Lambert-Beersches Gesetz bekannt ist:

$$I(x) = I_0 e^{-2\kappa \frac{\omega}{c_0} x} = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (2.1.13)$$

Der Absorptionskoeffizient α ist dabei über die Relation $\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c_0}$ mit dem Extinktionskoeffizient verbunden. Man erkennt, dass der Imaginärteil ε'' der dielektrischen Funktion den Absorptionsanteil innerhalb eines Materials bestimmt, wohingegen der Realteil des Brechungsindex n , welcher die Verringerung der Phasengeschwindigkeit der fortschreitenden Welle durch die Polarisierbarkeit des Materials quantifiziert, für $|\varepsilon'| \gg |\varepsilon''|$ hauptsächlich durch den Realteil ε' gegeben ist.

2.2 Dielektrische Funktion im Drude-Sommerfeld Modell

Das nach dem deutschen Physiker PAUL DRUDE benannte Drude-Modell [42] ist eine klassische Beschreibung des Ladungstransports durch freie Ladungsträger in Festkörpern. Grundannahme des Modells sind frei bewegliche Leitungselektronen, die an Gitterionen, Phononen und anderen Elektronen stoßen. Das Modell berücksichtigt dabei keine Details des Gitterpotentials oder der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, sondern nimmt an, dass diese durch die effektive Elektronenmasse m_{eff} zumindest teilweise berücksichtigt werden [27]. Die Elektronen oszillieren als Reaktion auf ein externes elektrisches Feld, wobei ihre Bewegung durch Stöße, mit einer charakteristischen Relaxationsrate $\omega_\tau = 1/\tau$, gedämpft wird. τ wird Relaxationszeit genannt und hat bei Zimmertemperatur typische Werte im Bereich von 10^{-14} s. Dieses System lässt sich durch eine einfache Bewegungsgleichung der Elektronen mit der Elementarladung e beschreiben:

$$m_{\text{eff}} \ddot{\vec{x}} = -m_{\text{eff}} \omega_\tau \dot{\vec{x}} - e \vec{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.2.1)$$

2 Grundlagen

Unter der Annahme eines externen elektrischen Wechselfeldes $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ hat die Differentialgleichung folgende Lösung:

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m_{\text{eff}}(\omega^2 + i\omega\tau)} \vec{E}(t) . \quad (2.2.2)$$

Daraus lässt sich die Stromdichte

$$\vec{j} = -Ne\dot{\vec{x}} = \frac{Ne^2}{m_{\text{eff}}(\omega\tau - i\omega)} \vec{E}(t) \quad (2.2.3)$$

berechnen. Ein Vergleich mit dem ohmschen Gesetz $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ ergibt die dynamische Leitfähigkeit

$$\sigma(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega\tau - i\omega} \quad (2.2.4)$$

mit der Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_{\text{eff}}}} . \quad (2.2.5)$$

Setzt man die dynamische Leitfähigkeit in Gleichung 2.1.9 ein, so erhält man die dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega\tau} . \quad (2.2.6)$$

Der Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion ist gegeben durch

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega\tau^2} \quad \text{sowie} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \omega\tau}{\omega^3 + \omega\omega\tau^2} . \quad (2.2.7)$$

Es ist hilfreich, die verschiedenen Frequenzbereiche genauer zu betrachten. Für Frequenzen nahe der Plasmafrequenz ω_p gilt für typische Metalle $\omega \gg \omega\tau$, was zu einem verschwindendem Imaginärteil ε'' führt. In diesem Bereich ist $\varepsilon(\omega)$ daher überwiegend real und nimmt die Form

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.2.8)$$

an, welches die dielektrische Funktion des ungedämpften Elektronengases darstellt. In diesem Bereich stellt das Drude-Modell für Edelmetalle allerdings keine gute Näherung mehr dar, da die dielektrische Funktion durch das Einsetzen von Interbandübergängen verändert wird. Für Alkalimetalle ist das Drude-Modell

2.2 Dielektrische Funktion im Drude-Sommerfeld Modell

aber bis hin zu hohen Frequenzen im ultravioletten Spektralbereich anwendbar. Im Bereich sehr kleiner Frequenzen ($\omega \ll \omega_\tau$) gilt $\varepsilon'' \gg \varepsilon'$, was zu einem in etwa gleich großen Real- und Imaginärteil des Brechungsindex führt:

$$n \approx \kappa = \sqrt{\frac{\varepsilon''}{2}}. \quad (2.2.9)$$

In diesem Bereich absorbieren Metalle hauptsächlich, wobei der Absorptionskoeffizient α nach Gleichung 2.1.13 gegeben ist durch

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\omega_p^2\omega}{c^2\omega_\tau}}. \quad (2.2.10)$$

Im infraroten Spektralbereich $\omega_\tau < \omega < \omega_p$ nimmt der Realteil der dielektrischen Funktion ε' sehr große negative Werte an. In diesem Fall kann die dielektrische Konstante vernachlässigt werden und wird typischerweise auf den Wert $\varepsilon_\infty = 1$ festgesetzt. Die dielektrische Funktion kann somit allein durch Plasmafrequenz und Relaxationsrate beschrieben werden.

2.2.1 Dielektrische Funktion von Gold

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit hauptsächlich Nanostrukturen aus Gold hergestellt und deren optischen Eigenschaften untersucht wurden, soll hier näher auf die dielektrische Funktion dieses Metalls eingegangen werden.

Eine gängige Methode zur Bestimmung der dielektrischen Funktion im IR-Spektralbereich ist die Ellipsometrie [43, 44], welche genutzt wurde um einen Goldfilm, der im Rahmen der Arbeit präpariert wurde, zu charakterisieren [45]. Die aus der Messung extrahierte dielektrische Funktion ist in Abbildung 2.1 zusammen mit Literaturdaten des sichtbaren Spektralbereichs gezeigt. An die IR-Messdaten wurde das Drude-Modell *angefittet*, wobei die Hintergrundpolarisierbarkeit $\varepsilon_\infty = 1$ gesetzt wurde, da sie aufgrund der großen negativen Werte des Realteils vernachlässigt werden kann. Als Ergebnis des *Fits* erhält man $\omega_p = 65\,522 \pm 33 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_\tau = 653 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Die *Fitparameter* hängen stark vom *Fitbereich* ab, welcher hier auf $1\,000 \text{ cm}^{-1}$ bis $5\,500 \text{ cm}^{-1}$ festgelegt wurde. Des Weiteren hat die kristalline Qualität des Goldfilms ebenfalls einen großen Einfluss auf Streurate und Plasmafrequenz [43], was dazu führt, dass in der Literatur stark variierende Werte zu finden sind. Wechselt man vom IR in den sichtbaren Spektralbereich, so wird deutlich, dass das Modell des freien Elektronengases seine Gültigkeit verliert. Grund dafür ist das Einsetzen von Interbandübergängen, was zu einer erhöhten Absorption und damit zu einem erhöhten Imaginärteil der dielektrischen Funktion führt. Bei Gold verliert das Drude-Modell seine Gültigkeit bereits im Grenzbereich zwischen dem nahinfraroten und dem sichtbaren Spektralbereich. Bei Silber, welches ebenfalls häufig

2 Grundlagen

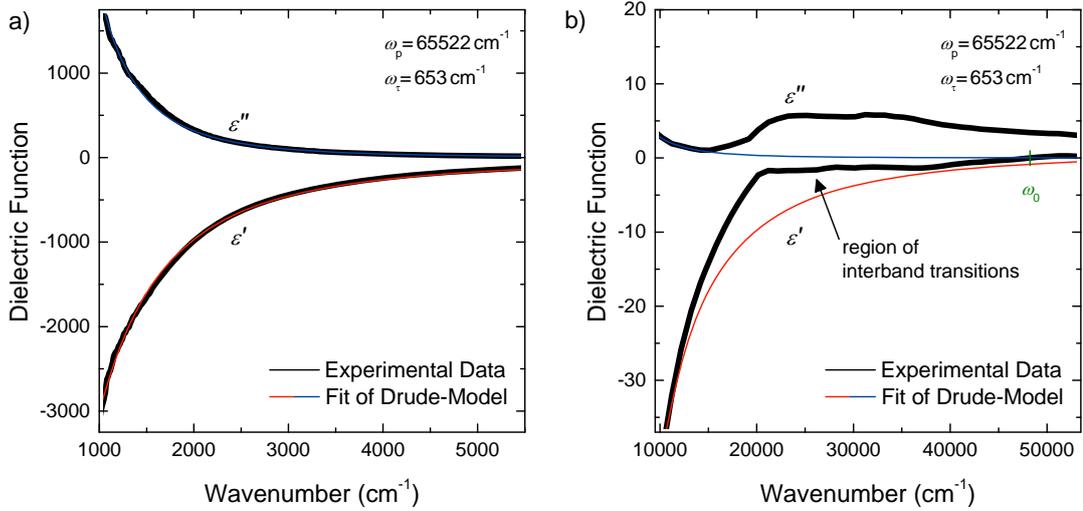


Abbildung 2.1: Dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ (Gleichung 2.2.6) im Drude-Modell (ϵ' rot und ϵ'' blau) *gefittet* an Messdaten (schwarz) von Gold im infraroten (a) und sichtbaren (b) Spektralbereich. Die Messung im IR-Spektralbereich wurde an einer Probe, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angefertigt wurde, durchgeführt [45]. Die Messdaten des sichtbaren Spektralbereichs stammen aus Referenz [46]. Interbandübergänge, welche in (b) gekennzeichnet sind, limitieren die Gültigkeit des Modells für hohe Frequenzen. Die Werte der *Fitparameter* ω_p und ω_τ sowie durch Nulldurchgang des Realteils der dielektrischen Funktion ω_0 sind gekennzeichnet.

zur Herstellung von Nanostrukturen benutzt wird, ist der Gültigkeitsbereich etwas größer. Am besten geeignet ist Drude-Modell für die Beschreibung von Alkalimetallen, wo es bis in den ultravioletten Bereich des Spektrums angewendet werden kann.

Bei Gold wird der Realteil der dielektrischen Funktion ab einer Frequenz von $\omega_0 \approx 48000 \text{ cm}^{-1}$ positiv, was dazu führt, dass sich elektromagnetische Wellen im Metall ausbreiten können und damit die Transparenz von Gold im ultravioletten Spektralbereich erklärt.

Ein großer Vorteil des Drude-Modells ist die Tatsache, dass es sich aufgrund der Einfachheit leicht in numerische Simulationsverfahren, wie zum Beispiel die in der Arbeit verwendete FDTD-Methode (siehe Abschnitt 2.6), implementieren lässt. Aus diesem Grund und aufgrund der guten Beschreibung der dielektrischen Funktion im verwendeten Spektralbereich, wurde das Drude-Modell als Grundlage von allen in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen verwendet.

2.3 Dielektrische Funktion von organischen Molekülen

Nachdem im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, wie sich die dielektrische Funktion von Metallen modellieren lässt, soll im Folgenden gezeigt werden, welches Modell verwendet werden kann, um die dielektrische Funktion von organischen Molekülen, und damit einhergehend die Schwingungsbanden im *Fingerprint*-Bereich¹, zu beschreiben.

2.3.1 Lorentz-Oszillator

Das Modell des Lorentz-Oszillators kann als Erweiterung des Drude-Modells angesehen werden, in der die Differentialgleichung 2.2.1 um einen weiteren Term erweitert wird. Modellhaft kann man sich vorstellen, dass die Elektronen mit Federn am Atomkern befestigt sind und zu Schwingungen angeregt werden. Die Differentialgleichung lautet daher

$$m \cdot \ddot{\vec{x}} = -m\omega_0^2 \cdot \vec{x} - m\gamma \cdot \dot{\vec{x}} - e\vec{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.3.1)$$

und beschreibt damit einen getriebenen gedämpften harmonischen Oszillator mit der Masse des Elektrons m , der Dämpfung γ und der Eigenfrequenz des ungedämpften harmonischen Oszillators ω_0 . Die stationäre Lösung dieser Bewegungsgleichung lautet

$$\vec{x}(t) = -\frac{e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \vec{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.3.2)$$

Daraus lässt sich mit Hilfe der Clausius-Mossotti-Gleichung

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} = \frac{N_V}{3\varepsilon_0} \alpha, \quad (2.3.3)$$

die mikroskopische Polarisierbarkeit

$$\alpha = \frac{\vec{P}}{\vec{E}} = \frac{-e\vec{x}(t)}{\vec{E}} \quad (2.3.4)$$

in eine makroskopische dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{N_V e^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_{\text{res}}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \varepsilon_\infty + \frac{\Omega^2}{\omega_{\text{res}}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.3.5)$$

¹Als *Fingerprint*-Bereich wird der Frequenzbereich zwischen 600 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} bezeichnet, da dieser Bereich ein für eine Substanz charakteristisches Spektrum zeigt und daher Anhaltspunkte zur Identifikation dieser Substanz gibt.

2 Grundlagen

umschreiben. Das Modell umfasst also die Hintergrundpolarisierbarkeit ε_∞ , welche einen vom Oszillator unabhängigen Hintergrund berücksichtigt, die Resonatorstärke Ω , die Dämpfung γ , sowie die Resonanzfrequenz ω_{res} , welche im Vergleich zur Eigenfrequenz ω_0 des ungedämpften harmonischen Oszillators verschoben ist. Real- und Imaginärteil ergeben sich zu

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Omega^2 (\omega_{\text{res}}^2 - \omega^2)}{(\omega_{\text{res}}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (2.3.6)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\Omega^2 \gamma \omega}{(\omega_{\text{res}}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.3.7)$$

und sind in Abbildung 2.2 beispielhaft dargestellt. Der Imaginärteil geht für Frequenzen, die deutlich weiter von der Resonanzfrequenz ω_{res} entfernt sind als die Dämpfung γ , gegen null, was zu einer verschwindenden Absorption des Materials führt. Für Frequenzen nahe der Resonanzfrequenz zeigt der Imaginärteil eine Lorentz-Kurve und nimmt seinen Maximalwert bei ω_{res} an. Der Realteil nimmt für kleine Frequenzen den Grenzwert $\varepsilon'(\omega \rightarrow 0) = \varepsilon_\infty + \frac{\Omega^2}{\omega_{\text{res}}^2}$ und für sehr große Frequenzen den Grenzwert $\varepsilon'(\omega \rightarrow \infty) = \varepsilon_\infty$ an. Im Bereich der Resonanzfrequenz weist der Realteil eine starke Frequenzabhängigkeit auf. Er erreicht unterhalb der Resonanzfrequenz seinen Maximalwert und fällt dann rasch ab. Ist der Minimalwert des Realteils kleiner null, so spricht man von einem starken Oszillator. Ist der Realteil für alle Frequenzen positiv, so wird der Oszillator als schwach bezeichnet. Starke Oszillatoren treten typischerweise bei Ionenkristallen, wie zum Beispiel SiO_2 auf, wohingegen organische Moleküle meist schwache Oszillatoren aufweisen.

Neben dem Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ist in Abbildung 2.2 zusätzlich die Energieverlust-Funktion $\text{Im}(-1/\varepsilon(\omega))$ eingezeichnet, welche in der Spektroskopie ebenfalls häufig von Interesse ist. Das Maximum dieser Funktion liegt bei $\omega = \omega_{\text{res}} + \frac{\Omega^2}{2\varepsilon_\infty \omega_{\text{res}}}$ und ist damit im Vergleich zum Maximum des Imaginärteils der dielektrischen Funktion zu höheren Frequenzen verschoben. Für schwache Oszillatoren ist diese Verschiebung allerdings relativ klein, da sie von der quadrierten Oszillatorstärke abhängt. Die Energieverlust-Funktion wird in der IR-Spektroskopie zum Beispiel zur Erklärung von Reflexionsspektren benötigt [47].

Reale Materialien weisen häufig mehrere Anregungszustände auf, sodass die dielektrische Funktion als Summe mehrerer Lorentz-Oszillatoren beschrieben werden kann. Dies soll in den nächsten Abschnitten gezeigt werden, in denen die dielektrischen Funktionen von Oktadekanthiol (ODT) sowie 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) diskutiert werden. Beide Moleküle wurden für einen Großteil der durchgeführten Experimente verwendet.

2.3 Dielektrische Funktion von organischen Molekülen

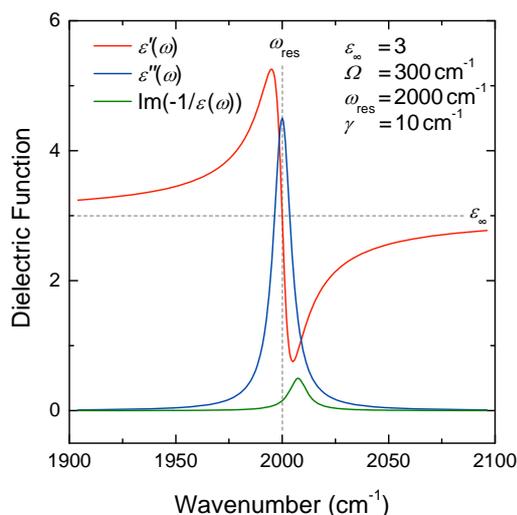


Abbildung 2.2: Frequenzgang des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion sowie die Energieverlust-Funktion des Lorentz-Oszillators. Die gewählten Parameter sind in der Abbildung angegeben. Da der Realteil der dielektrischen Funktion stets positiv ist handelt es sich um einen schwachen Oszillator.

2.3.1.1 Dielektrische Funktion von Oktadekanthiol

Zur Untersuchung der oberflächenverstärkten Infrarotspektroskopie (siehe Abschnitt 2.7.2) ist ODT ein hervorragend geeignetes Molekül, da es mehrere Vorteile vereint: Zum einen lässt es sich definiert auf Goldoberflächen aufbringen, da die Thiolgruppe² spezifisch an Gold bindet und dadurch eine selbstorganisierende Monolage bildet. Zum anderen zeigt das Molekül starke Schwingungsbanden im Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} . ODT besteht aus einer Thiolgruppe (SH), 17 Methylengruppe (CH_2) sowie einer Methylgruppe (CH_3).

Um die dielektrische Funktion des Moleküls zu bestimmen, wurde eine Monolage auf einen polykristallinen Goldfilm mit einer Dicke von $d > 200 \text{ nm}$ aufgebracht und mit Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) unter streifenförmigem Einfall mit einem Einfallswinkel von $\Theta = 80^\circ$ und p-polarisiertem Licht vermessen. Für Details zu dieser Technik sei der Leser zum Beispiel auf die Referenzen [48, 49] verwiesen. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 2.3a dargestellt. Zur Bestimmung der dielektrischen Funktion wurde mit Hilfe der kommerziell erhältlichen Software SCOUT [50] ein optisches Modell an die Messdaten angepasst. Bei der Modellierung wird die Transfer-Matrix-Methode angewendet um ein Spektrum, basierend auf der dielektrischen Funktion, zu errechnen. Um die optischen Parameter zu bestimmen werden diese variiert um die mittlere quadratische Abweichung zum gemessenen Spektrum zu minimieren. Für weitere Details sei der Leser auf [51] verwiesen. Das hier verwendete Modell besteht aus fünf Lorentz-Oszillatoren, welche den symmetrischen und asymmetrischen Streckenschwingungen der Methylgruppe sowie der Methylengruppe zugeordnet werden können. Der fünfte Lorentz-Oszillator wurde verwendet um die Fermi-

²Aufgrund der spezifischen Bindung der Thiolgruppe an Gold wird diese auch als Ankergruppe bezeichnet.

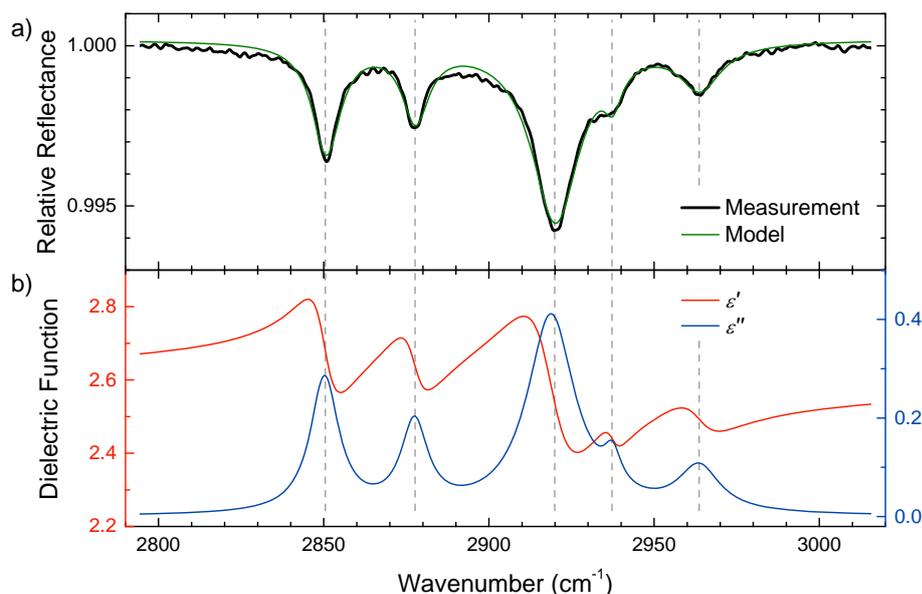


Abbildung 2.3: a) Infrarot-Spektrum einer auf Gold adsorbierten Monolage ODT, gemessen in IRRAS-Geometrie. An die Messung wurde ein Modell bestehend aus fünf Lorentz-Oszillatoren angepasst, welches in grün eingezeichnet ist. b) Die zum Modell gehörige dielektrische Funktion. Die zugehörigen Parameter sowie eine Zuordnung der Schwingungsbanden sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Die Resonanzfrequenzen der verwendeten Lorentz-Oszillatoren sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

resonanz³ zwischen der symmetrischen Streckerschwingung und einem Oberton der Biegeschwingung der Methylgruppe zu beschreiben [52]. Das Ergebnis der Modellierung ist in Abbildung 2.3b gezeigt. Das aus dem Modell berechnete Spektrum ist in Teil a) der Abbildung mit dem experimentell ermittelten Spektrum verglichen. Das Modell beschreibt das experimentelle Ergebnis sehr gut. Die Modellparameter sind zusammen mit der Zuordnung der Schwingungsbanden in Tabelle 2.1 angegeben.

2.3.1.2 Dielektrische Funktion von CBP

Ein weiteres Molekül, welches in der vorliegenden Arbeit viel verwendet wurde, ist 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP). Dieses, häufig in der organischen

³Als Fermiresonanz wird die Wechselwirkung einer Oberschwingung (oder Kombinationschwingung) mit einer Grundschiwingung, die die gleiche Resonanzfrequenz aufweist, bezeichnet. Durch die Kopplung entnimmt die Oberschwingung dabei der Grundschiwingung einen gewissen Energiebetrag, wodurch die Amplitude der Oberschwingung zunimmt, während die der Grundschiwingung abnimmt. Des Weiteren entfernen sich dadurch die beiden Resonanzfrequenzen voneinander. Eine weitere Voraussetzung für das Auftreten einer Fermiresonanz ist, dass beide Schwingungen derselben Symmetriegruppe angehören.

Tabelle 2.1: Zuordnung der ODT-Schwingungsbanden mit den dazugehörigen Lorentz-Oszillator-Parametern. Die Zuordnung der Frequenzen zu den Schwingungsbanden wurde aus Referenz [53] und [54] übernommen. Die aus den fünf Oszillatoren und einem dielektrischem Hintergrund von $\varepsilon_\infty = 2.6$ [54] zusammengesetzte dielektrische Funktion ist in Abbildung 2.3b dargestellt.

Schwingungsart und funktionelle Gruppe	Abkürzung	ω_{res} (cm ⁻¹)	Ω (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)
Symmetrische Streckschwingung CH ₂	$\nu(\text{CH}_2)_s$	2 850	91	10.6
Symmetrische Streckschwingung CH ₃	$\nu(\text{CH}_3)_s$	2 877	71	9.9
Asymmetrische Streckschwingung CH ₂	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	2 918	144	17.7
Fermiresonanz zwischen $\nu(\text{CH}_3)_s$ und $\delta(\text{CH}_3)$	FR	2 937	37	6.5
Asymmetrische Streckschwingung CH ₃	$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}}$	2 964	64	15.2

Elektronik eingesetzte Molekül, wird im Gegensatz zu ODT nicht durch die spezifische Bindung einer Ankergruppe an Gold aufgebracht, sondern verdampft. Diese Methode hat den Nachteil, dass nicht nur die Goldoberflächen bedeckt werden, sondern stattdessen die gesamte Probenoberfläche. Vorteilhaft ist, dass beliebige, sehr genau einstellbare, Schichtdicken präpariert werden können. Das Modell der dielektrischen Funktion (Abbildung 2.4) besteht aus 47 Brendel-Oszillatoren⁴ und wurde von T. GLASER angefertigt [51]. Es wurde im Rahmen der Arbeit adaptiert und in diversen Simulationen verwendet.

2.4 Plasmon-Polaritonen

Im bisher vernachlässigten Frequenzbereich $\omega > \omega_p$ kann sich elektromagnetische Strahlung im Metall ausbreiten. Wie bereits diskutiert, spielt in diesem Frequenzbereich die Dämpfung eine untergeordnete Rolle, sodass man als dielektrische Funktion Gleichung 2.2.8 annehmen kann. Setzt man diese in Gleichung 2.1.8 so

⁴Brendel-Oszillatoren berücksichtigen die inhomogene Linienverbreiterung, die sich aufgrund der Amorphizität des Materials und der damit verbundenen unterschiedlichen Bindungsparameter sowie Umgebungen der Moleküle, berücksichtigt.

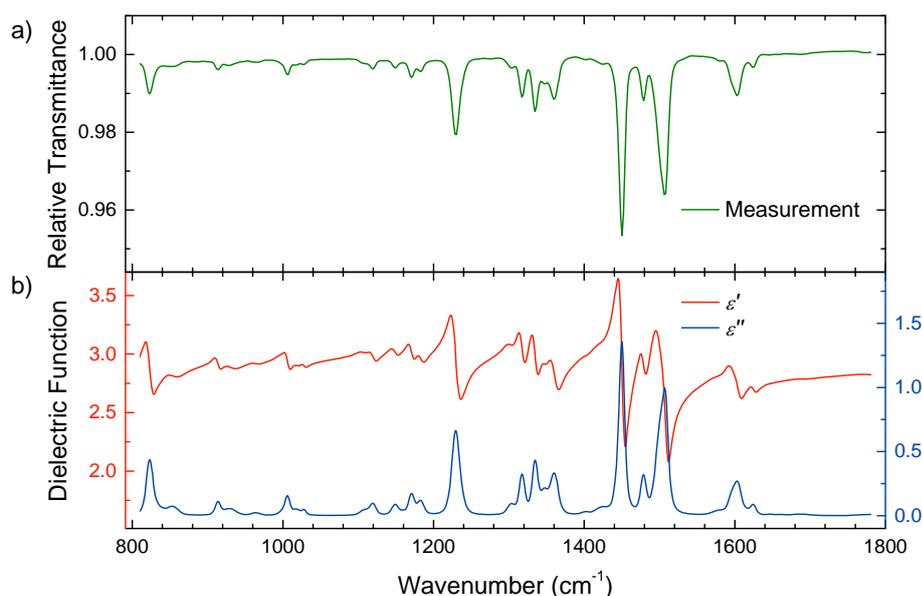


Abbildung 2.4: a) Relatives Transmissionsspektrum eines 68 nm dicken CBP-Films aufgebracht auf einem Silizium Substrat, sowie die dazugehörige dielektrische Funktion (b), entnommen aus [51].

erhält man die Dispersionsrelation

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{k^2 c_0^2}{\varepsilon_\infty}. \quad (2.4.1)$$

Diese Dispersionsrelation ist in Abbildung 2.5a für ein beliebiges freies Elektronengas in rot eingezeichnet. Abhängig von der Frequenz treten zwei vollkommen unterschiedliche Bereiche auf. Unterhalb der Plasmafrequenz wird k imaginär. Für diese Frequenzen ist eine Ausbreitung im Metall daher nicht möglich. Für Frequenzen $\omega > \omega_p$ ist die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen hingegen möglich. Diese werden als Volumenplasmon-Polaritonen (VPP) bezeichnet. Bei großen Wellenvektoren nähert sich die Dispersionsrelation der Lichtgeraden an und die Gruppengeschwindigkeit geht gegen den vom Isolator bekannten Wert $v_g = d\omega/dk = c_0/\sqrt{\varepsilon_\infty}$. Für kleine Wellenvektoren nähert sich die Dispersionsrelation immer weiter an die Plasmafrequenz an und die Gruppengeschwindigkeit geht gegen null.

Neben dem VPP ist eine weitere Anregung an der Oberfläche des Metalls möglich, die als Oberflächenplasmon-Polariton (SPP⁵) bezeichnet wird. Dabei handelt es sich um die Kopplung elektromagnetischer Felder an die Oszillationen der Leitungselektronen an der Oberfläche eines freien Elektronengases. Voraussetzung

⁵Die Abkürzung leitet sich vom englischen Begriff *surface plasmon polariton* ab.

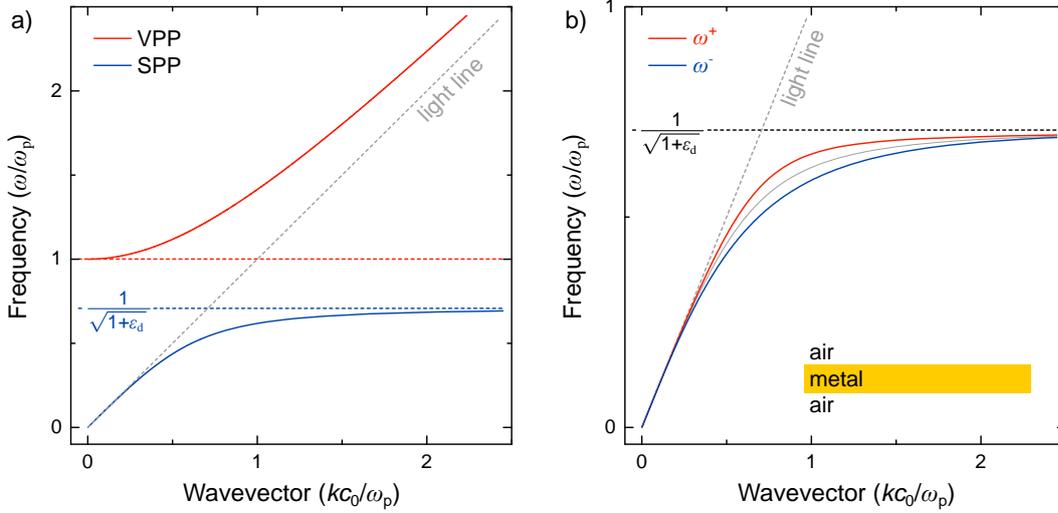


Abbildung 2.5: a) Dispersionsrelation des VPP sowie des SPP eines freien Elektronengases mit vernachlässigbarer Dämpfung. Ein VPP kann sich nur für Frequenzen oberhalb von ω_p ausbreiten, ein SPP nur für solche kleiner als $\omega_p/\sqrt{1+\epsilon_d}$. Die beiden Grenzfälle sind gestrichelt eingezeichnet. b) Dispersionsrelation der gekoppelten Moden eines SPP, welches sich auf einem 50 nm dicken Goldfilm ($\omega_p = 65\,000\text{ cm}^{-1}$), umgeben von Vakuum, ausbreitet. Für kleine Schichtdicken teilt sich die Dispersionsrelation in eine hochfrequente asymmetrische (ω^+) und eine niederfrequente symmetrischen Mode (ω^-) auf. Zum Vergleich ist die Dispersionsrelation für eine unendlich dicke Metallschicht in grau eingezeichnet.

für das Auftreten eines SPP ist eine Änderung des Vorzeichens des Realteils der dielektrischen Funktion an der Grenzfläche, wie zum Beispiel bei einem Übergang von einem Metall zu einem Dielektrikum. Das elektromagnetische Feld eines SPP an einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche lässt sich herleiten, indem man die Maxwell-Gleichungen in beiden Medien löst und die zugehörigen Randbedingungen, also die Kontinuität der tangentialen Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes, beachtet. An dieser Stelle wird nur das Ergebnis der Rechnung präsentiert, eine vollständige Herleitung ist in der gängigen Literatur [27, 55, 56] gegeben. Als Ergebnis erhält man die Dispersionsrelation

$$k = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\frac{\epsilon(\omega) \epsilon_d}{\epsilon(\omega) + \epsilon_d}}, \quad (2.4.2)$$

wobei ϵ_d die dielektrische Konstante des Dielektrikums bezeichnet. Die Dispersionsrelation ist ebenfalls in Abbildung 2.5a eingezeichnet. Im Gegensatz zum VPP nähert sich das SPP für kleine Wellenvektoren der Lichtgerade an und der Wellenvektor geht gegen unendlich für Frequenzen nahe der Oberflächenplasmon-

2 Grundlagen

Frequenz $\omega_{\text{SP}} = \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_d}$. Die Anregung eines SPP mit Licht ist nur unter bestimmten Bedingungen möglich. Auch wenn die Energie des einfallenden Photons im Bereich der Energie des SPP liegt, fehlt zur Anregung stets der nötige Impuls, was man daran erkennen kann, dass die Dispersionsrelation des SPP ständig unterhalb der Lichtgerade verläuft. Gängige Verfahren zur Anregung sind die Otto- [57] beziehungsweise Kretschmann- [58] Konfiguration, die beide die bei einer Totalreflexion entstehenden evaneszenten Wellen, sowie die Unterschiede in der Lichtgeschwindigkeit in zwei Dielektrika, als auch die Gitterkopplung, nutzen [59].

Bisher wurde das SPP auf einer unendlich dicken Metallschicht betrachtet. Für Metallschichten mit einer endlichen Dicke können auf den Grenzflächen beider Seiten SPPs propagieren. Ist die Dicke d der Metallschicht kleiner als die Abklinglänge des SPP, findet eine Wechselwirkung zwischen den beiden SPPs statt. Für den Spezialfall, dass auf beiden Seiten des Metalls das gleiche Dielektrikum (ε_d) vorhanden ist, bildet sich eine höherfrequente Mode (ω^+) sowie eine niederfrequente Mode (ω^-) aus. Bei der höherfrequenten Mode sind die tangentialen E -Feld Komponenten der beiden SPPs asymmetrisch bezüglich der Metallschicht, bei der niederfrequenten symmetrisch. Die Dispersionsrelation lautet in diesem Fall [27]

$$\tanh\left(\frac{k_1 d}{2}\right) = -\frac{k_2 \varepsilon(\omega)}{k_1 \varepsilon_d}, \quad (2.4.3)$$

$$\coth\left(\frac{k_1 d}{2}\right) = -\frac{k_2 \varepsilon(\omega)}{k_1 \varepsilon_d}, \quad (2.4.4)$$

mit

$$k_1 = k^2 - \left(\frac{\omega}{c_0}\right)^2 \varepsilon(\omega) \quad \text{und} \quad k_2 = k^2 - \left(\frac{\omega}{c_0}\right)^2. \quad (2.4.5)$$

Die beiden Zweige der Dispersionsrelation sind in Abbildung 2.5b für ein Schichtsystem bestehend aus Luft/Gold/Luft mit einer in dieser Arbeit typischen Golddicke von 50 nm dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die ungerade Mode stets höhere Frequenzen und die gerade Mode stets niedrigere Frequenzen als die des ungekoppelten SPP aufweist. Für große Wellenvektoren nähern sich beide Zweige der Dispersionsrelation des ungekoppelten SPP an.

2.5 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Im vorherigen Abschnitt wurden die SPP Anregungen vorgestellt, bei welchen es sich um propagierende, dispersive elektromagnetische Wellen, gekoppelt an das freie Elektronengas eines Metalls, handelt. Bei lokalisierten Oberflächen-

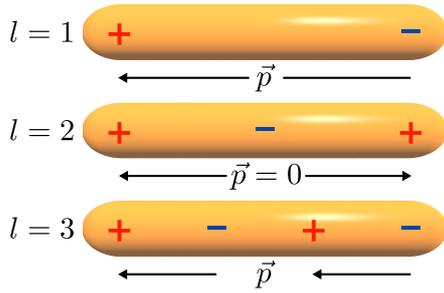


Abbildung 2.6: Ladungsträgerverteilung der drei ersten Moden ($l = 1 - 3$) einer Nanoantenne. Das sich aus der Ladungsträgerverteilung ergebende Dipolmoment \vec{p} ist mit Pfeilen eingezeichnet. Aufgrund der Symmetrie ist das Dipolmoment gerader Moden null.

plasmonresonanzen (LSPR) handelt es sich um nicht-propagierende Anregungen der Leitungselektronen metallischer Nanostrukturen. Die gekrümmte Oberfläche der Nanostruktur führt zu Rückstellkräften, die auf die Elektronen ausgeübt werden, welche wiederum zu einer Resonanz führen. Hierdurch treten statt einer kontinuierlichen Dispersionsrelation, wie im Falle des SPP und VPP, diskrete Resonanzen auf, welche stark von der Geometrie der verwendeten Nanostruktur abhängen können. Im Gegensatz zum SPP kann ein LSPR direkt an Licht koppeln.

2.5.1 Ideale Antenne

In diesem Abschnitt sollen stabförmige Nanostrukturen betrachtet werden, die aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Radioantennen als Nanoantennen bezeichnet werden. Betrachtet man eine ideale Antenne, die aus einem idealen Leiter besteht und deren Durchmesser d wesentlich kleiner ist als die Länge L , so erwartet man Antennenresonanzen, falls L einem Vielfachen der einfallenden Wellenlänge entspricht [38]:

$$L = \frac{\lambda_{\text{res}}}{2n_d} \cdot l, \quad l \in \mathbb{N}. \quad (2.5.1)$$

Dabei ist λ_{res}/n_d die einfallende Wellenlänge im Dielektrikum mit dem Brechungsindex n_d und l eine natürliche Zahl, die die Ordnung der Anregung bezeichnet. Die zu den ersten drei Moden zugehörige Ladungsträgerverteilung ist in Abbildung 2.6 zusammen mit dem resultierenden Dipolmoment \vec{p} gezeigt. Aufgrund der symmetrischen Ladungsträgeranordnung der Moden mit geradem l besitzen diese kein Dipolmoment, können daher nicht an Licht koppeln und werden deshalb als *dark modes* bezeichnet. Zur Anregung dieser Moden bedarf es einer Brechung der vorhandenen Symmetrie, was entweder durch eine asymmetrische Anregung [37] oder durch eine asymmetrische Geometrie der Antenne selbst möglich ist [60]. Moden mit ungeraden l weisen ein Dipolmoment auf, können somit an Licht koppeln und werden daher als *bright modes* bezeichnet. Gleichung 2.5.1 verdeutlicht außerdem, dass die dielektrische Umgebung einer Nanoantenne

2 Grundlagen

einen Einfluss auf deren Resonanzwellenlänge λ_{res} hat. So verschiebt sich λ_{res} bei konstantem L und größer werdendem n_d hin zu größeren Wellenlängen, was als Rotverschiebung bezeichnet wird.

2.5.2 Reale Antenne

Im Gegensatz zur soeben erläuterten idealen Antenne ergeben sich in realen Nanoantennen teils große Abweichungen von diesem Modell. Dies ist der Fall, da es sich bei den verwendeten Metallen, wie zum Beispiel Gold, um keine idealen Leiter handelt und das elektromagnetische Feld in die Antenne eindringen kann. Dadurch reagiert die Antenne nicht mehr auf die Wellenlänge des einfallenden Lichts, sondern auf eine stets kleinere effektive Wellenlänge λ_{eff} . Um diese effektive Wellenlänge zu beschreiben wurde von L. NOVOTNY ein analytisches Modell [61] eingeführt, welches λ_{eff} für zylinderförmige Antennen mit einem Radius $R \ll \lambda$ bestehend aus einem Metall, welches sich im Drude-Modell beschreiben lässt, angibt. Das Modell lässt sich in der Form

$$\lambda_{\text{eff}} = n_1 + n_2 \frac{\lambda_{\text{res}}}{\lambda_p} \quad (2.5.2)$$

schreiben, wobei n_1 und n_2 Koeffizienten mit der Dimension einer Länge sind, die von der Antennengeometrie als auch von der Hintergrundpolarisierbarkeit ε_∞ und der dielektrischen Konstante des umgebenden Mediums abhängen. Für eine genaue Behandlung der Parameter n_1 und n_2 sei der Leser auf [61] verwiesen. Gleichung 2.5.2 macht deutlich, dass bei der realen Antenne ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen der Antennenlänge L und der Resonanzfrequenz λ_{res} besteht. Die Parameter n_1 und n_2 können dabei aus Messdaten extrapoliert werden und die gewünschte Resonanzwellenlänge kann so durch Variation von L genau eingestellt werden.

2.5.3 Modell zur Beschreibung der LSPR-Linienform

In diesem Abschnitt soll ein Modell zur Beschreibung der LSPR-Linienform eingeführt werden, welches in ähnlicher Form bereits in Referenz [62] vorgestellt wurde. Ein wichtiger Punkt, der dabei berücksichtigt werden muss, sind die verschiedenen Dämpfungsmechanismen, die bei einer LSPR eine Rolle spielen. Neben der intrinsischen Dämpfung, die bereits im Drude-Modell berücksichtigt wurde, spielt die Strahlungsdämpfung eine große Rolle. Berücksichtigt man beide Dämpfungsmechanismen, so ergibt sich folgende Differentialgleichung

$$m \cdot \ddot{x} + \gamma \cdot \dot{x} + k \cdot x = -eE_0 e^{i\omega t} + \Gamma \cdot \ddot{x} \quad (2.5.3)$$

2.5 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Neben der intrinsischen Dämpfung, welche durch den Term $\gamma \cdot \dot{x}$ berücksichtigt wird, wirkt auf die Ladung eine zusätzliche Kraft $\Gamma \dot{x}$, die aufgrund der Emission von Strahlung entsteht. Γ wird auch als Larmor-Zeitparameter bezeichnet und ist wie folgt definiert:

$$\Gamma = V R n \frac{\omega_p^2}{6\pi c_0^3} \quad (2.5.4)$$

Neben den beiden Dämpfungstermen besteht die Differentialgleichung weiterhin aus der Rückstellkraft kx , welche linear zur Auslenkung ist, sowie der treibenden Kraft eines einfallenden harmonischen Feldes. Nimmt man als Lösung eine harmonische Schwingung für die Auslenkung x an, so erhält man [29]

$$x(\omega, t) = \frac{(-e/m) E_0}{(\omega_{\text{res}}^2 - \omega^2) + i \frac{\omega}{m} (\gamma + \omega^2 \Gamma)} e^{i\omega t} = x_0(\omega) e^{i\omega t}, \quad (2.5.5)$$

wobei $\omega_{\text{res}} = \sqrt{k/m}$ gilt. Daraus lässt sich die Energie ausrechnen, die vom Oszillator durch die verschiedenen Dämpfungsmechanismen absorbiert beziehungsweise gestreut wird, sowie die Nahfeld-Intensität und die Phase [62]

$$P_{\text{abs}}(\omega) = \omega^2 \gamma |x_0(\omega)|^2 = A \cdot \frac{\omega^2 \gamma}{(\omega_{\text{res}}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 (\gamma + \omega^2 \Gamma)^2} \quad (2.5.6)$$

$$P_{\text{scat}}(\omega) = \omega^4 \Gamma |x_0(\omega)|^2 = A \cdot \frac{\omega^4 \Gamma}{(\omega_{\text{res}}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 (\gamma + \omega^2 \Gamma)^2} \quad (2.5.7)$$

$$I_{\text{Nahfeld}}(\omega) \propto |x_0(\omega)|^2 = \frac{A}{(\omega_{\text{res}}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 (\gamma + \omega^2 \Gamma)^2} \quad (2.5.8)$$

$$\tan \Phi(\omega) = \frac{\text{Im}(x_0(\omega))}{\text{Re}(x_0(\omega))} = \frac{\omega (\gamma + \omega^2 \Gamma)}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (2.5.9)$$

Die Vorfaktoren wurden hier in einem weiteren Parameter, der Amplitude A , zusammengefasst. Im Modell ist A abhängig von der Plasmafrequenz des Metalls, dem Brechungsindex des umgebenden Mediums sowie vom Volumen der Nanoantenne. Aus den Gleichungen sieht man den Zusammenhang $P_{\text{scat}} \propto \omega^2 P_{\text{abs}} \propto \omega^4 I_{\text{Nahfeld}}$, was dazu führt, dass das spektrale Maximum der Streuung im Vergleich zur Absorption blauverschoben – und die maximale Absorption wiederum blauverschoben zur maximalen Nahfeld-Intensität, ist. Dieser Zusammenhang wurde bereits sowohl experimentell [63, 64] als auch mittels Simulationen [65, 66] bestätigt. In der Praxis kann dieses Modell genutzt werden, um experimentelle oder simulierte Streu-, Absorptions- oder Extinktionsquerschnitte zu beschreiben. Die Extinktion ergibt sich als Summe von Gleichung 2.5.6 und 2.5.7. Aus einem *Fit* an Messdaten kann so zum Beispiel das Verhältnis von Streuung und Absorption und die damit zusammenhängenden Parameter γ und Γ bestimmt werden.

2 Grundlagen

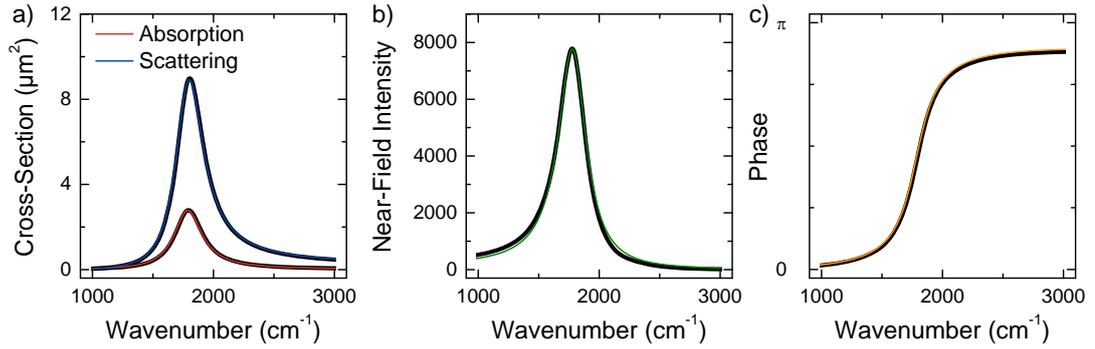


Abbildung 2.7: Streu- und Absorptionsquerschnitt (a), Nahfeldintensität (b) sowie Phase (c) einer Nanoantenne mit einer Länge von 2000 nm und einem Radius von 25 nm. In schwarz ist das simulierte Spektrum eingezeichnet, in Farbe der jeweilige *Fit* (Gleichungen 2.5.6 bis 2.5.9). Die gute Übereinstimmung zwischen Simulation und *Fit* rechtfertigt die Verwendung des eingeführten Modells zur Beschreibung einer LSPR.

Um die Anwendbarkeit des Modells zu demonstrieren wurden die Gleichungen 2.5.6 – 2.5.9 an simulierte Absorptions-, Streu- und Nahfeld-Spektren einer zylinderförmigen Nanoantenne mit einem Radius von 25 nm und einer Länge von 2000 nm simultan *gefittet*. Das Ergebnis des *Fits* ist in Abbildung 2.7 dargestellt und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den simulierten Daten. Wie erwartet ist die maximale Streuung bei einer etwas höheren Frequenz als die maximale Absorption und die maximale Nahfeld-Intensität. Die Phase weist den typischen Verlauf eines getriebenen gedämpften harmonischen Oszillators auf: Bei kleinen Frequenzen können die Elektronen der Anregung direkt folgen und schwingen in Phase, bei der Resonanzfrequenz tritt eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ auf und bei großen Frequenzen $\omega > \omega_{\text{res}}$ ist die Oszillation der Elektronen gegenphasig zum anregenden Licht.

2.5.4 Einfluss des umgebenden Mediums

Wie bereits in Gleichung 2.5.1 zu sehen war, hat der Brechungsindex des die Antenne umgebenden Materials einen Einfluss auf deren Resonanzfrequenz. Da experimentell ein Substrat, auf welchem die Nanostrukturen aufgebracht sind, unumgänglich ist, soll in diesem Abschnitt kurz darauf eingegangen werden, welche Auswirkungen die Anwesenheit eines Substrates mit sich bringt.

Da Nanostrukturen meist nicht vollständig mit demselben Dielektrikum umgeben sind, kann folgende einfache Näherung verwendet werden, um einen effektiven Brechungsindex zu errechnen [67]

$$n_{\text{eff}}^2 = \varepsilon_{\text{eff}} = x \cdot \varepsilon_1 + (1 - x) \varepsilon_2, \quad (2.5.10)$$

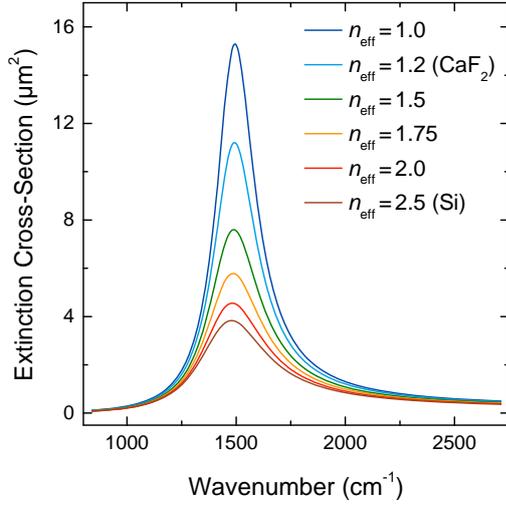


Abbildung 2.8: Einfluss des Substrat-Brechungsindex auf die Extinktion der Antennenresonanz. Die Extinktion wurde aus der Addition von Gleichung 2.5.6 und 2.5.7 berechnet. Die in dieser Arbeit häufig verwendeten Substrate Calciumfluorid (CaF_2) und Silizium (Si) sind gekennzeichnet. Eine Erhöhung des Brechungsindex hat eine Verringerung sowie eine Verbreiterung der Extinktion zur Folge.

wobei x den Volumenanteil angibt, der mit dem Dielektrikum mit der dielektrischen Konstante ε_1 gefüllt ist und $(1 - x)$ den Anteil der mit dem Dielektrikum der dielektrischen Konstante ε_2 gefüllt ist. Typischerweise ist der Halbraum unter der Nanostruktur mit einem Substrat gefüllt, wohingegen der Halbraum oberhalb der Nanostruktur aus Luft besteht. In diesem Fall vereinfacht sich Gleichung 2.5.10 zum arithmetischen Mittel [38, 68, 69]

$$n_{\text{eff}}^2 = \varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_{\text{Substrat}} + \varepsilon_{\text{Luft}}}{2} \approx \frac{\varepsilon_{\text{Substrat}} + 1}{2}. \quad (2.5.11)$$

Diese einfache Abschätzung resultiert stets in einem zu hohen effektiven Brechungsindex, da sie davon ausgeht, dass die Nanoantenne bis zur Hälfte in das Substrat eingebettet ist.

Neben der bereits diskutierten Rotverschiebung der Resonanzfrequenz durch das Substrat wurde experimentell eine Abnahme der Extinktion sowie eine Verbreiterung der Resonanz beobachtet [24, 25, 70, 71]. Dieses Verhalten ist bereits in den Formeln 2.5.6 - 2.5.9 enthalten, in denen sowohl der Larmor-Zeitparameter, als auch die Amplitude vom Brechungsindex des Substrates abhängen. Hält man alle anderen Parameter fest und variiert den effektiven Brechungsindex, so erhält man die in Abbildung 2.8 gezeigten Extinktionsquerschnitte. Die experimentell beobachtete Abnahme und Verbreiterung der Extinktion kann man in den berechneten Extinktionsquerschnitten deutlich erkennen. So hat zum Beispiel die Extinktion der Antenne auf einem Silizium-Substrat eine bereits dreimal geringere Extinktion als die gleiche Antenne auf einem Calciumfluorid-Substrat. Der Grund dafür liegt in den von der Antenne induzierten Ladungsträgern im Substrat, die mit höherem Brechungsindex und der damit verbundenen höheren Polarisierbarkeit zunehmen. Die induzierten Dipole schwächen das Antennenfeld

ab und verringern die Rückstellkräfte innerhalb der Nanoantenne.

Um die ungewollten Auswirkungen der Polarisierbarkeit des Substrats zu minimieren wurde in der vorliegenden Arbeit, wenn möglich, ein Substrat mit einem möglichst geringen Brechungsindex gewählt.

2.5.5 Nahfeldverstärkung

In Abbildung 2.7 wurde der simulierte Streu- und Absorptionsquerschnitt einer Nanoantenne gezeigt. Addiert man diese auf und normiert das Ergebnis auf die Querschnittsfläche $A \approx L \cdot d$ der verwendeten Nanoantenne, so stellt man fest, dass der Extinktionsquerschnitt bei der Resonanzfrequenz ca. 100-mal höher als der geometrische Querschnitt ist. Dies zeigt, dass die Nanoantenne Licht aufammelt und konzentriert. In Folge dessen erwartet man in der Nähe der Nanoantenne eine erhöhte Feldstärke verglichen mit der einfallenden Feldstärke. Abbildung 2.9 zeigt die simulierte Verteilung des Nahfeldes einer Nanoantenne bei deren Resonanzfrequenz. Die Feldstärke wurde auf die einfallende Feldstärke normiert und wird daher als Nahfeldverstärkung bezeichnet. Die Verteilung zeigt eine starke Felderhöhung an den beiden Enden der Nanoantenne, welche als *Hot-Spots* bezeichnet werden. Ein weiterer Grund für die erhöhte Nahfeldstärke liegt in der resonanten Anregung, die dazu führt, dass Energie in der Antenne über mehrere Schwingungsperioden hinweg gespeichert wird.

Um das Nahfeld weiter zu konzentrieren kann man sich den *lightning rod effect* [72, 73] zu Nutze machen, welcher besagt, dass an Spitzen und Kanten besonders hohe Feldstärken auftreten. Durch eine Verringerung des Radius der Nanoantennen kann so die Feldstärke erhöht werden. Dieses Konzept ist allerdings nicht für beliebig kleine Radien anwendbar, da zum einen der Streu- und Absorptionsquerschnitt mit dem Radius abnimmt und zum anderen bei kleinen Radien die Eindringtiefe δ_{skin} dazu führt, dass das elektromagnetische Feld die Nanoantenne durchdringen kann. Der optimale Radius einer Nanoantenne wird genauer in Kapitel 6 diskutiert.

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Nahfeldes wurde bereits in Abschnitt 2.5.3 diskutiert und betrifft die Frequenz mit der höchsten Nahfeld-Intensität. Diese ist im Vergleich zur Frequenz mit der höchsten Extinktion hin zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Diese Tatsache muss bei der Optimierung der Antennen stets berücksichtigt werden, da dem Nahfeld eine entscheidende Rolle bei nahezu allen Experimenten zukommt.

Experimentell ist die Nahfeldverteilung mit verschiedenen Methoden, wie zum Beispiel der Elektronenenergieverlustspektroskopie [74, 75] (EELS) oder der *Scattering Near-Field Optical Microscopy* [19, 63, 76] (SNOM) mit einer hohen örtlichen Auflösung zugänglich.

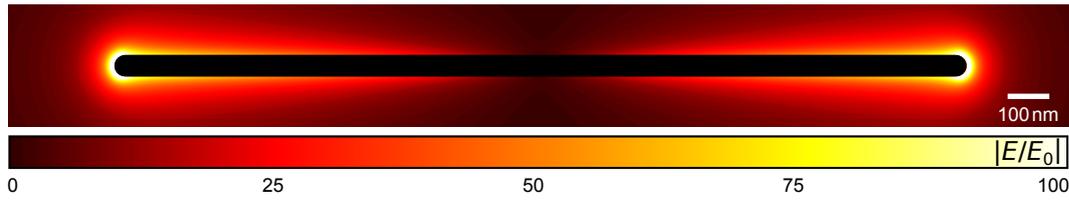


Abbildung 2.9: Berechnete Nahfeldverteilung einer zylindrischen Nanoantenne mit einer Länge von 2000 nm und einem Radius von 25 nm. Die Feldstärke wurde normiert auf die einfallende Feldstärke der elektromagnetischen Welle. Die zugehörige spektrale Verteilung ist in Abbildung 2.7b gezeigt.

2.5.6 Wechselwirkung in Nanoantennen-Arrays

Bisher wurden stets die Eigenschaften einer einzelnen Nanoantenne diskutiert. Experimentell ist es aber oft von Vorteil ein *Array*, bestehend aus zahlreichen Nanoantennen, zu verwenden, da dies zu einer Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses führt. Ein Antennen-*Array* besteht aus einer periodischen zweidimensionalen Anordnung von Antennen mit den Periodizitätskonstanten p_x und p_y . Dabei bezeichnet p_x die Periodizität in longitudinaler Richtung (entlang der langen Antennenachse) und p_y die selbige in transversaler Richtung (senkrecht zur langen Antennenachse). Ebenfalls gebräuchlich ist die Charakterisierung eines *Arrays* durch die Abstände d_x und d_y zwischen den Antennen. Diese hängen wie folgt mit der Periodizität zusammen:

$$d_x = p_x - L \quad \text{und} \quad d_y = p_y - w, \quad (2.5.12)$$

wobei L und w die Länge und Breite der Antenne angeben.

Im Vergleich zur einzelnen Nanoantenne ergeben sich im Wesentlichen drei Unterschiede, die beachtet werden müssen. Erstens zeigt sich eine inhomogene Verbreiterung der LSPR, da fertigungstechnisch bedingt kleine geometrische Abweichungen zwischen den einzelnen Antennen zu erwarten sind. Dadurch ergeben sich leichte Unterschiede in der Resonanzfrequenz, wodurch im gemittelten Spektrum eine Verbreiterung entsteht. Da die Präzision moderner Fertigungstechniken, wie zum Beispiel der Elektronenstrahlithografie (siehe Abschnitt 2.8), im Nanometerbereich liegt, spielt dieser Effekt eine immer kleiner werdende Rolle. Im Gegensatz zur inhomogenen Verbreiterung spielt die Wechselwirkung der Antennen eine entscheidende Rolle. Sie lässt sich in zwei Kategorien einteilen, nämlich die Nahfeld- und die Fernfeld-Wechselwirkung. Erstere tritt auf, wenn man einen oder beide Abstände $d_{x,y}$ so weit verringert, dass die Nahfelder zweier benachbarter Antennen überlappen. Eine genaue Betrachtung dieses Effekts ist in Kapitel 3.1 zu finden. An dieser Stelle soll noch kurz auf die Fernfeld-Wechselwirkung eingegangen werden. Diese kann als Interferenz zwischen den einzelnen Antennen verstanden werden, welche bei folgenden Wellenlängen besonders ausgeprägt ist

[12, 77]:

$$\lambda_{\text{kollektiv}} = \frac{n_{\text{Substrat}}}{\sqrt{\left(\frac{i}{p_x}\right)^2 + \left(\frac{j}{p_y}\right)^2}} i, j \in \mathbb{N}. \quad (2.5.13)$$

Betrachtet man die Periodizität in nur eine Richtung, so vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\lambda_{\text{kollektiv}} = \frac{n_{\text{Substrat}} \cdot p_{x,y}}{i} i \in \mathbb{N}. \quad (2.5.14)$$

i bezeichnet die Ordnung der sogenannten Gittermode. Diese treten also nach Gleichung 2.5.14 genau dann auf, wenn die Periodizität einem Vielfachen der Wellenlänge im Substrat entspricht. Für halbzahlige Werte von i tritt entsprechend destruktive Interferenz auf. Durch geeignete Wahl der Periodizität kann also die Nahfeldstärke erhöht [12, 78, 79], die Extinktion vergrößert und die Halbwertsbreite verringert werden [79–82].

2.6 Finite-Difference Time-Domain Simulationen

Die *Finite-Difference Time-Domain* (FDTD) Methode wurde erstmals im Jahre 1966 von K.S. YEE vorgestellt [83]. Es handelt sich dabei um eine numerische Methode zur Lösung der Maxwell-Gleichungen und stellt eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Lösung elektrodynamischer Probleme dar. Die Methode beruht auf der Diskretisierung eines Simulationsvolumens in ein dreidimensionales Gitter. Anschließend werden auf jedem dieser Gitterpunkte die zeitabhängigen Maxwell-Gleichungen iterativ gelöst, wobei die Zeit ebenfalls diskretisiert wird. Bei hinreichend guter Diskretisierung kann so eine beliebig genaue Lösung der Maxwell-Gleichungen berechnet werden. Da die Simulationen im Zeitbereich durchgeführt werden kann mit Hilfe einer Fourier-Transformation mit nur einer Simulation ein gesamtes Spektrum errechnet werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Simulationen wurden mit der kommerziell erhältlichen Software *FDTD-Solutions* der Firma *Lumerical* [84] durchgeführt. Da die FDTD-Methode einen erheblichen Rechenaufwand mit sich bringt wurden die Simulationen zum Großteil auf dem *bwGrid* [85] sowie dem *bwUniCluster* [86] durchgeführt, was eine in hohem Maße parallelisierte Berechnung ermöglicht und so die Rechenzeit erheblich reduziert. Bei beiden Systemen handelt es sich um Rechencluster, die vom Land Baden-Württemberg bereitgestellt werden.

2.6.1 Grundlagen

Wie bereits eingangs erwähnt, beruht die FDTD-Methode auf dem iterativen Lösen der zeitabhängigen Maxwell-Gleichungen. Für den Fall eines nicht dispersiven Mediums werden die Rekursionsgleichungen im Folgenden exemplarisch für das elektrische Feld hergeleitet. Ausgangspunkt sind die Maxwell-Gleichungen 2.1.3 und 2.1.4. Diese lassen sich mit Hilfe des ohmschen Gesetzes und unter der Annahme, dass die Zeitabhängigkeit der Felder durch $e^{-i\omega t}$ gegeben ist, umschreiben zu

$$\nabla \times \vec{H} = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.6.1)$$

mit der komplexen dielektrischen Funktion

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} . \quad (2.6.2)$$

An Gleichung 2.6.1 erkennt man, dass sich das zeitliche Verhalten des elektrischen Feldes aus der räumlichen Verteilung des magnetischen Feldes errechnen lässt. Gelöst wird diese Gleichung nun durch die Diskretisierung von Raum und Zeit, wodurch sich die Ableitungen durch Differenzenquotienten ausdrücken lassen. Damit lässt sich zum Beispiel für die x -Komponente des elektrischen Feldes folgender Zusammenhang herleiten

$$\varepsilon_0 \varepsilon_x \frac{E_x|_{x,y,z}^{t+1} - E_x|_{x,y,z}^t}{\Delta t} = \frac{H_z|_{x,y,z}^{t+0.5} - H_z|_{x,y-1,z}^{t+0.5}}{\Delta y} - \frac{H_y|_{x,y,z}^{t+0.5} - H_y|_{x,y,z-1}^{t+0.5}}{\Delta z} . \quad (2.6.3)$$

Die oberen Indizes bezeichnen den Zeitschritt, die unteren die Ortskoordinate der betrachteten Komponente. Das zukünftige elektrische Feld an der Position (x, y, z) lässt sich also mit Hilfe des elektrischen sowie des magnetischen Feldes an den benachbarten Positionen zur aktuellen Zeit berechnen. Magnetfelder werden immer bei halbzahligen Zeitschritten berechnet, elektrische Felder bei ganzzahligen Schritten. Dies ermöglicht es die Felder abwechselnd auszurechnen. Analog lassen sich Gleichungen für die anderen Komponenten des elektrischen Feldes, sowie für die Komponenten des magnetischen Feldes herleiten. Mit Hilfe dieser Gleichungen ist es möglich rekursiv alle zukünftigen Felder nach folgendem Schema zu berechnen.

$$E|^{t=0} \rightarrow H|^{t=1/2} \rightarrow E|^{t=1} \rightarrow H|^{t=3/2} \dots \quad (2.6.4)$$

Für den Fall eines dispersiven Materials, also einer frequenzabhängigen dielektrischen Funktion, müssen die Rekursionsgleichungen angepasst werden. Dafür muss die dielektrische Funktion als analytische Funktion vorliegen, was beispielsweise

durch einen *Fit* an Messdaten erreichen werden kann. Da die dielektrische Funktion im Frequenzraum vorliegt muss sie zuerst durch eine Fourier-Transformation in den Zeitbereich transformiert werden [87]. Die sich daraus ergebenden Gleichungen werden zum Beispiel in [87, 88] für verschiedene Modelle dispersiver Materialien, unter anderem das in dieser Arbeit verwendeten Drude- und Lorentz-Modell, hergeleitet.

2.6.2 Diskretisierung von Raum und Zeit

Wie bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert, müssen sowohl der Raum als auch die Zeit diskretisiert werden. Die Diskretisierung wird nach dem von K.S. YEE vorgeschlagenem Schema, der sogenannten Yee-Zelle durchgeführt.

2.6.2.1 Yee-Zelle

Bei einer FDTD-Simulation wird das gewählte Simulationsvolumen in kleine Würfel aufgeteilt, wobei in jedem dieser Würfel die elektrischen und magnetischen Felder berechnet werden. Anders als zunächst erwartet werden die Feldkomponenten aber nicht an identischen Positionen berechnet, sondern an verschiedenen Positionen innerhalb des Würfels. Dieses Schema, welches in Abbildung 2.10 gezeigt ist, nennt man Yee-Zelle. In dem Schema werden die elektrischen Feldkomponenten in der Mitte der jeweiligen Würfelkante berechnet und die magnetischen Felder in der Mitte der jeweiligen Würfelfläche. Betrachtet man Gleichung 2.6.3 so wird der Vorteil dieser Aufteilung deutlich: Zur Berechnung der x -Komponente des elektrischen Feldes werden die y - und z -Komponenten des Magnetfeldes benötigt. In der Yee-Zelle sind diese Komponenten die nächsten Nachbarn der zu berechnenden x -Komponente des elektrischen Feldes, sind also nur eine halbe anstatt eine ganze Gitterkonstante entfernt. Das in Gleichung 2.6.4 skizzierte Schema garantiert außerdem, dass die benötigten Komponenten des Magnetfeldes nur einen halben Zeitschritt alt sind. Damit kann die Genauigkeit des FDTD-Algorithmus ohne zusätzlichen Rechenaufwand deutlich verbessert werden.

Die Größe der Yee-Zellen ist ein entscheidender Parameter für die Genauigkeit einer Simulation. Da in jeder Yee-Zelle die Feldkomponenten berechnet werden müssen, steigt die Anzahl der zu berechnenden Komponenten mit der dritten Potenz der Gitterkonstante an. Es muss also ein geeigneter Kompromiss zwischen Rechenzeit und Genauigkeit gefunden werden. In der Praxis gibt es zwei Regeln, die beachtet werden sollten. Zum einen sollten sich innerhalb einer Wellenlänge mindestens 20 Yee-Zellen befinden, damit eine akkurate Fortpflanzung der elektromagnetischen Wellen berechnet werden kann, zum anderen sollte die kleinste Dimension der zu simulierenden Objekte mindestens fünf Yee-Zellen groß sein, um die elektromagnetischen Felder in diesen Bereichen berechnen zu können. Da typischerweise nur ein kleiner Teil des Simulationsvolumens Nanostrukturen

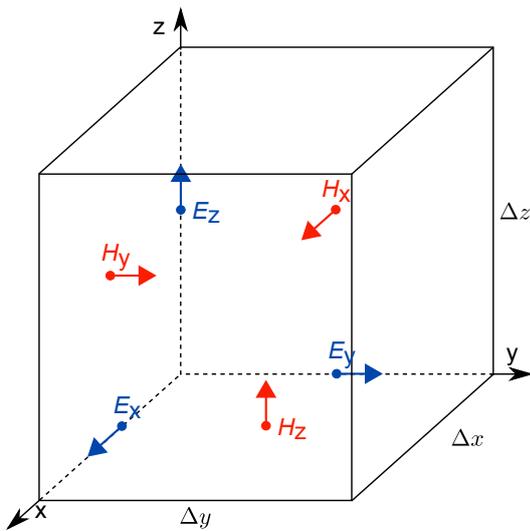


Abbildung 2.10: Die Diskretisierung des Raums in einer FDTD-Simulation geschieht nach dem von K.S. YEE vorgeschlagenem Schema, der sogenannten Yee-Zelle. Dabei werden die elektrischen Felder an den Mitten der Würfelkanten, die magnetischen Felder an den Mitten der Würfelflächen berechnet. Die Gitterkonstanten Δx , Δy , Δz sind entscheidend für die Genauigkeit der Simulationsergebnisse.

enthält können die Yee-Zellen in diesem Bereich verkleinert werden. Dies wird als *Subgridding* bezeichnet und wird standardmäßig in allen hier durchgeführten Simulationen angewendet.

2.6.3 Randbedingungen

Das in Yee-Zellen unterteilte Simulationsvolumen kann aufgrund von limitierten Rechenkapazitäten nicht unendlich ausgedehnt werden. Aus diesem Grund muss die Simulation auf ein kleines Volumen beschränkt werden, an dessen Rändern Randbedingungen eingeführt werden müssen. Prinzipiell stehen vier verschiedene Randbedingungen zur Wahl, von denen, je nach physikalischem Problem, eine ausgewählt werden muss. Im Folgenden sollen die zur Auswahl stehenden Randbedingungen zusammen mit dem jeweiligen Einsatzgebiet kurz vorgestellt werden.

Perfectly matched layers

Bei *perfectly matched layers* (PML) handelt es sich um die am häufigsten verwendete Randbedingung. Diese bestehen aus einem künstlichen Material, welches die einfallende elektromagnetische Strahlung absorbiert und dabei möglichst wenig Strahlung reflektiert. In der Praxis hängt der Anteil an Strahlung, welche reflektiert wird stark vom Einfallswinkel ab, sodass je nach Problemstellung eine Anpassung der PML-Eigenschaften sowie der Anzahl der verwendeten PML-Lagen nötig sein kann. Standardmäßig wurden in der vorliegenden Arbeit zwischen acht und zwölf PML-Lagen verwendet. Auf eine mathematische Beschreibung der Funktionsweise einer PML wird mit Hinweisen auf Literatur [89–92] verzichtet.

2 Grundlagen

PML-Randbedingungen werden eingesetzt, um die Eigenschaften einer einzelnen Struktur, wie zum Beispiel einer einzelnen Nanoantenne, zu bestimmen.

Periodische Randbedingungen

Periodische Randbedingungen werden eingesetzt, wenn die zu simulierende Struktur als auch das einfallende elektromagnetische Feld periodisch sind. Das Simulationsvolumen wird in diesem Fall periodisch fortgesetzt. Periodische Randbedingungen können in einer oder zwei Raumrichtungen verwendet werden. Eher unüblich ist der Einsatz periodischer Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen, da dies zwangsläufig zum Vorhandensein unendlich vieler Strahlungsquellen führt. Periodische Randbedingungen werden eingesetzt, um beispielsweise das Verhalten eines Nanoantennen-*Arrays* zu simulieren.

Bloch-Randbedingungen

Bloch Randbedingungen werden, ähnlich wie periodische Randbedingungen, eingesetzt wenn sowohl die zu simulierende Struktur als auch die elektromagnetischen Felder periodisch fortgesetzt werden können. Der Unterschied zu den periodischen Randbedingungen ist die Existenz einer Phasenverschiebung der elektromagnetischen Felder zwischen den einzelnen Perioden, der durch die Bloch Randbedingungen berücksichtigt wird.

Zum Einsatz kommen diese Randbedingungen zum Beispiel bei der Simulation eines Antennen-*Arrays* unter schrägem Lichteinfall.

Symmetrische Randbedingungen

Symmetrische Randbedingungen kommen zum Einsatz, wenn sowohl das Simulationsobjekt als auch die Strahlungsquelle dieselbe Symmetrieebene aufweisen. Dabei unterscheidet man zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Randbedingungen. Symmetrische Randbedingungen können verwendet werden wenn die elektrischen Felder ein spiegelsymmetrisches und die magnetischen Felder ein anti-spiegelsymmetrisches Verhalten aufweisen. Im umgekehrten Fall kommen antisymmetrische Randbedingungen zum Einsatz. Durch das Verwenden dieser Randbedingungen kann der Rechenaufwand um einen Faktor zwei, vier oder acht reduziert werden, wenn sie in eine, zwei, oder drei Raumrichtungen verwendet werden, da nur ein Teil des Simulationsvolumen berechnet werden muss. Sowohl bei einer einzelnen Nanoantenne als auch bei einem Antennen-*Array* können in transversaler Richtung symmetrische und in longitudinaler Richtung asymmetrische Randbedingungen eingesetzt und so der Rechenaufwand um einen Faktor vier reduziert werden. Verwendet man auf beiden Seiten einer Raumrichtung symmetrische oder asymmetrische Randbedingungen, so erhält man periodische Randbedingungen kombiniert mit einer Symmetrieebene.

Metallische Randbedingungen

Metallische Randbedingungen werden dazu genutzt, um perfekt reflektierende Grenzflächen zu erhalten. Dies führt dazu, dass keine Energie das Simulationsvolumen in diese Richtungen verlassen kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden metallischen Randbedingungen nicht eingesetzt und sind nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

Die Art der Randbedingung gibt an, wie die elektromagnetischen Felder an den Rändern des Simulationsvolumens berechnet werden. Außerdem sind sie entscheidend für die Größe des Simulationsvolumens. So gibt die Periodizität des Simulationsobjektes bei der Verwendung von periodischen oder Bloch-Randbedingungen direkt die Größe des Simulationsvolumens vor. Bei der Verwendung von PML Randbedingungen ist darauf zu achten, dass die PML mindestens eine Wellenlänge von dem zu simulierenden Objekt entfernt ist, da anderenfalls eine ungewollte Wechselwirkung zwischen PML und Simulationsobjekt die Genauigkeit der Simulation beeinflussen kann.

2.6.4 Konvergenz

In den vorherigen Abschnitten wurde diskutiert, wie man die zeitliche Entwicklung des elektromagnetischen Feldes berechnen kann. Es stellt sich nun die Frage, zu welchem Zeitpunkt eine Simulation konvergiert ist. Diese Frage lässt sich anhand einer Betrachtung des zeitlichen Verhaltens des elektrischen Feldes, welches in Abbildung 2.11 gezeigt ist, beantworten. Die Abbildung zeigt das elektrische Feld an einer Position innerhalb des Simulationsvolumens. Man erkennt, dass der elektromagnetische Impuls, welcher zu Beginn der Simulation injiziert wird, den ausgewählten Punkt nach ca. 30 fs erreicht. Nachdem der Impuls vollständig injiziert wurde, fängt die Feldstärke wieder an zu sinken und erreicht nach 3 000 fs einen Wert von ca. 10^{-6} (normiert auf die maximale einfallende Intensität). Aus diesem zeitlichen Verhalten lässt sich mit Hilfe einer Fourier-Transformation das Frequenzspektrum an diesem Punkt berechnen

$$\vec{E}(\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \vec{E}(t) dt. \quad (2.6.5)$$

Für das korrekte Frequenzspektrum wird also das zeitliche Verhalten für alle Zeiten benötigt. In der Praxis bedeutet dies, dass eine Simulation beendet wird, sobald das elektrische Feld für die gewünschte Genauigkeit hinreichend weit abgeklungen ist. Überprüft wird dies durch eine weitere Simulation mit beispielsweise doppelter Simulationszeit. Wenn die Unterschiede der beiden Simulationen vernachlässigbar gering sind, kann man die Simulation als konvergiert bezeichnen. Prinzipiell gilt, dass für eine höhere spektrale Auflösung eine längere

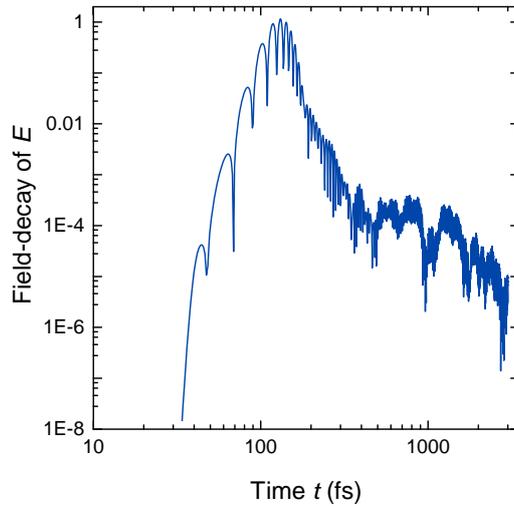


Abbildung 2.11: Typischer Zerfall des elektrischen Feldes während einer FDTD-Simulation. Nach ca. 100 fs endet die Injektion des elektromagnetischen Pulses und dieser fängt an zu zerfallen. Nach ca. 3000 fs ist nur noch ein millionstel des injizierten Feldes innerhalb des Simulationsvolumens und die Simulation kann beendet werden.

Simulationszeit nötig ist.

Ein weiterer, bisher vernachlässigter Punkt ist die Zeitdifferenz Δt zwischen zwei Zeitpunkten an denen die Felder berechnet werden. Die maximale Zeitdifferenz, bei der eine Simulation numerisch stabil ist, wird durch das COURANT-FRIEDRICHS-LEWY-Kriterium [93–95]

$$\Delta t \leq \frac{1}{c \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}}} \quad (2.6.6)$$

bestimmt. Grundlage dieses Kriteriums ist, dass in einer FDTD-Simulation eine Welle innerhalb eines Zeitschritts nur von einer Yee-Zelle zu ihrer nächsten Nachbar-Zelle propagieren kann. Durch dieses Kriterium ist die Anzahl der nötigen Iterationen direkt mit der Ortsauflösung verknüpft, was zur Folge hat, dass die Rechenzeit die für eine Simulation benötigt wird mit der vierten Potenz des Gitterabstandes ansteigt

$$t_{\text{Sim}} \propto \left(\frac{1}{\Delta x} \right)^4. \quad (2.6.7)$$

2.6.5 Simulation von Streu- und Absorptionsquerschnitten

Ein häufiges Einsatzgebiet von FDTD-Simulationen ist die Berechnung von Streu- und Absorptionsquerschnitten. Für diese Anwendung wird der Ansatz der *total-field scattered-field* (TFSF) Methode verwendet, welcher im Folgenden eingeführt wird.

Der Ansatz beruht auf der Teilung des Simulationsvolumens in zwei Bereiche.

Dabei wird die Linearität der Maxwell-Gleichungen ausgenutzt und die elektromagnetischen Felder in zwei Bestandteile zerlegt

$$\vec{E}_{\text{tot}} = \vec{E}_{\text{inc}} + \vec{E}_{\text{scat}} . \quad (2.6.8)$$

\vec{E}_{inc} bezeichnet dabei das von der Quelle einfallende elektromagnetische Feld bei leerem Simulationsvolumen. Es sei im Folgenden angenommen, dass \vec{E}_{inc} an jedem Ort und zu jeder Zeit bekannt ist (zum Beispiel durch eine Referenz-Simulation). \vec{E}_{scat} bezeichnet die gestreuten Felder, die durch Streuung der einfallenden Welle am Simulationsobjekt entstehen und \vec{E}_{tot} ist die Addition beider Felder. Der in Abschnitt 2.6.1 diskutierte FDTD-Algorithmus kann auf alle drei Felder ($\vec{E}_{\text{tot}}, \vec{E}_{\text{inc}}, \vec{E}_{\text{scat}}$) angewendet werden. Dies macht man sich zu Nutze und zerlegt das Simulationsvolumen in zwei Bereiche:

Total-field-Region

Der innere Bereich des Simulationsvolumens wird *total-field-Region* genannt. In diesem Bereich wird der FDTD-Algorithmus auf die Felder \vec{E}_{tot} angewendet. Der Bereich beinhaltet also alle auftretenden Felder. Außerdem muss in diesem Bereich die Struktur, an welcher man interessiert ist, platziert werden.

Scattered-field-Region

Der zweite Bereich, die so genannte *scattered-field-Region*, umschließt die *total-field-Region*. In diesem Bereich soll der FDTD-Algorithmus nur auf Streufelder \vec{E}_{scat} angewendet werden. Dies impliziert, dass in diesem Bereich keine Strahlungsquelle vorhanden ist. Umrandet wird dieser Bereich von den Randbedingungen welche in Abschnitt 2.6.3 diskutiert wurden.

Innerhalb der einzelnen Regionen können die elektromagnetischen Felder, wie in Abschnitt 2.6.1 beschrieben, berechnet werden. An den Grenzflächen zwischen den beiden Bereichen treten allerdings Probleme auf, da zum Berechnen von \vec{E}_{tot} nur totale Felder und zur Berechnung von \vec{E}_{scat} nur Streufelder verwendet werden dürfen. An den Randbereichen benötigt man aber die jeweiligen Werte aus der anderen Region. Dieses Konsistenzproblem lässt sich lösen, indem anhand von Gleichung 2.6.8 die benötigten Feldkomponenten berechnet werden [95]. Dazu ist die Kenntnis der Werte von \vec{E}_{inc} notwendig. In der verwendeten Implementierung der TFSF-Methode werden diese durch eine zweidimensionale Referenzsimulation berechnet, die den Rechenaufwand nur unerheblich vergrößert.

Der Streuquerschnitt eines Partikels kann nun berechnet werden, indem alle elektromagnetischen Felder, die die *total-field* Region verlassen, aufaddiert werden, der Absorptionsquerschnitt indem man eine virtuelle Box um das Simulationsobjekt herum legt und den Nettofluss durch diese Box aufzeichnet.

2.7 Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie ist eine Messmethode, die auf der Anregung von Schwingungen von Molekülen basiert. Neben der in dieser Arbeit verwendeten Infrarot-Spektroskopie gibt es noch weitere Methoden, die auf der Anregung von Molekülschwingungen beruhen, wie zum Beispiel die Raman-Spektroskopie oder die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie. Die Infrarot-Spektroskopie beruht dabei auf der direkten Absorption eines Photons, wohingegen die beiden anderen genannten Methoden auf der inelastischen Streuung eines Photons, beziehungsweise eines Elektrons beruhen. Alle drei Methoden haben gemeinsam, dass durch die Auswertung des gewonnenen Spektrums sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen getroffen werden können: Da das Schwingungsspektrum eines Moleküls von der Masse der beteiligten Atome sowie von der Bindungsstärke, der Bindungslänge und dem Bindungswinkel abhängt, lassen sich anhand des gewonnenen Spektrums Bindungsgruppen und ganze Moleküle identifizieren und Strukturveränderungen detektieren.

2.7.1 IR-aktive Schwingungsbanden

Damit elektromagnetische Strahlung mit einer Molekülschwingung wechselwirken kann, muss das Molekül eine bewegliche elektrische Ladung aufweisen. Für eine IR-aktive Schwingung, muss sich durch die Anregung das mit der Ladung verbundene Dipolmoment ändern. IR-Absorption elektromagnetische Strahlung entsprechender Frequenz tritt also genau dann auf, wenn man in einem Molekül ein Dipolmoment induzieren oder verändern kann. Zweiatomige Moleküle, die aus identischen Atomen aufgebaut sind können daher prinzipiell nicht zur Schwingung angeregt werden. Ebenso verhält es sich mit Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum verlaufen, da diese ebenfalls keine Änderung im Dipolmoment hervorrufen. Man nennt diese Schwingungen daher IR-inaktiv. In vielen Fällen sind IR-inaktive Schwingungsbanden Raman-aktiv, sodass durch die Kombination beider Methoden zusätzliche Informationen gewonnen werden können.

Ein Molekül, welches aus N Atomen besteht, besitzt $3N$ Freiheitsgrade. Zieht man die Translations- und Rotationsbewegungen ab, so verbleiben $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade⁶. In Abbildung 2.12 sind diese für ein beliebiges dreiatomiges Molekül (beispielsweise Wasser) dargestellt. Die Verschiebung der Atome sowie die dazugehörige Änderung des Dipolmoments sind in der Abbildung durch Pfeile gekennzeichnet. Die $3 \cdot 3 - 6 = 3$ möglichen Schwingungen sind die symmetrische Streckschwingung (auch Valenzschwingung genannt), die asymmetrische Streckschwingung und die Deformationsschwingung.

⁶Bei linearen Molekülen steht ein Schwingungsfreiheitsgrad mehr zur Verfügung, da eine Rotationsfreiheitsgrad weniger vorhanden ist.

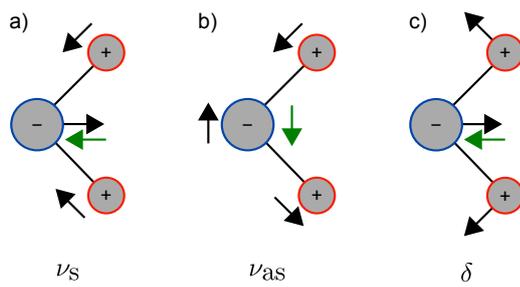


Abbildung 2.12: Mögliche Schwingungsformen eines gewinkelten dreiatomigen Moleküls. a) Symmetrische Streckschwingung, b) asymmetrische Streckschwingung und c) Deformationsschwingung. Die schwarzen Pfeile markieren die Bewegung des jeweiligen Atoms, die grünen kennzeichnen die Änderung des Dipolmoments.

2.7.2 Oberflächenverstärkte Schwingungsspektroskopie

Wie bereits erwähnt ist die IR-Spektroskopie ein hervorragend geeignetes Werkzeug zur chemischen Analyse und Identifikation von Substanzen. Allerdings macht der kleine Wirkungsquerschnitt der IR-Absorption, von ungefähr 10^{-20} cm^2 [96, 97], der damit viele Größenordnungen kleiner ist als die quadrierte Resonanzwellenlänge, eine Detektion von kleinen Molekülmengen oder gar einzelnen Molekülen unmöglich. Eine mögliche Lösung dieses Problems bietet die oberflächenverstärkte Infrarot-Absorption (SEIRA⁷), bei der die Kopplung zwischen Licht und Molekül unter Zuhilfenahme von metallischen Strukturen verstärkt wird. Dieser Effekt wurde bereits vor etwa 50 Jahren bei Untersuchungen von dünnen Molekülschichten auf rauen Metall-Insellfilmen gefunden [98, 99]. Dadurch konnten die Signale der untersuchten Molekülschichten um bis zu drei Größenordnungen verstärkt werden. Vor ungefähr zehn Jahren wurde gezeigt, dass sich dieser Effekt deutlich vergrößern lässt, indem man die Metall-Insellfilme durch Nanoantennen ersetzt [11, 100]. Voraussetzung für das Erzielen hoher Signalverstärkungen ist die resonante Kopplung zwischen Nanoantenne und Molekül, also eine Übereinstimmung der beiden Resonanzfrequenzen ω_{res} der Nanoantenne und ω_{vib} des Moleküls. Diese Voraussetzung lässt sich leicht erklären, indem man erneut Abbildung 2.7b betrachtet, in der die spektrale Verteilung der Nahfeldintensität einer Nanoantenne gezeigt ist. Bei resonanter Anregung der Nanoantenne ist die Nahfeldintensität in der Umgebung der Nanoantenne um mehrere Größenordnungen verstärkt, was zu einer fano-artigen Kopplung zwischen Molekül und Antenne führt.

2.7.2.1 Linienform

Verstärkte Molekülsignale lassen sich nicht mit dem in Abschnitt 2.3.1 diskutierten Lorentz-Modell beschreiben, da die Kopplung mit den Metallstrukturen zu einer asymmetrischen Linienform führt. Im Falle der Metallinsellfilme lässt sich die Linienform mit Hilfe der Effektiven-Medien-Theorie (EMT) beschreiben [101],

⁷Die Abkürzung leitet sich vom englischen Ausdruck *surface enhanced infrared absorption* ab.

2 Grundlagen

da die kleinen metallischen Nanopartikel aufgrund ihrer Größe hauptsächlich Licht absorbieren und der Streuquerschnitt, welcher mit der vierten Potenz des Partikeldurchmessers geht, vernachlässigbar klein ist. Im Gegensatz dazu ist die EMT unzureichend für die Beschreibung der Linienform einer Molekülschwingung gekoppelt mit einer Nanoantenne. Eine adäquate Beschreibung liefert die Theorie von UGO FANO, welche ursprünglich zur Beschreibung von inelastisch gestreuten Elektronen an Heliumatomen genutzt wurde. Die Theorie geht von einer Wechselwirkung einer diskreten Anregung mit einem breiten Kontinuum aus. Im Fall der Kopplung zwischen Molekül und Antenne ist die diskrete Anregung die des Moleküls, welche eine deutlich schmalere Linienbreite aufweist als die plasmonische Anregung der Nanoantenne, die als Kontinuum angenommen wird. Die resultierende Linienform wird dann durch [102]

$$\hat{f}(\epsilon) = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad (2.7.1)$$

beschrieben. Substituiert man ϵ durch $2(\omega - \omega_{\text{vib}})/\Gamma$, normiert die Amplitude und führt den Parameter S als Signalstärke ein, so lässt sich die Gleichung umformen zu [13, 64]

$$f(\omega) = \frac{S}{q^2 + 1} \left(\frac{(2(\omega - \omega_{\text{vib}}) + q\Gamma)^2}{4(\omega - \omega_{\text{vib}})^2 + \Gamma^2} - 1 \right). \quad (2.7.2)$$

Die Linienform ist exemplarisch für einige Werte von q , auch Asymmetrieparameter genannt, in Abbildung 2.13 dargestellt. Im Wesentlichen kann die Kopplung in drei Bereiche eingeteilt werden: Ist $\omega_{\text{vib}} \ll \omega_{\text{res}}$ oder $\omega_{\text{vib}} \gg \omega_{\text{res}}$, so geht q gegen $-\infty$ beziehungsweise $+\infty$. In beiden Fällen erhält man das aus Abschnitt 2.3.1 bekannte Lorentzprofil. Aufgrund der spektralen Distanz zwischen den beiden Systemen findet keine nennenswerte Kopplung statt. Der zweite Fall ist die Übereinstimmung beider Frequenzen ($\omega_{\text{vib}} = \omega_{\text{res}}$). Auch in diesem Fall erhält man ein Lorentzprofil, allerdings in entgegengesetzte Richtung. Man spricht daher von Antiabsorption. Im dritten Bereich, indem ω_{vib} nicht exakt mit ω_{res} übereinstimmt, aber auch nicht zu weit von ω_{res} entfernt liegt erhält man eine asymmetrische Linienform. Dabei ist q negativ, falls $\omega_{\text{vib}} < \omega_{\text{res}}$ und positiv, falls $\omega_{\text{vib}} > \omega_{\text{res}}$. In Abbildung 2.13 sind zwei Fälle ($q = -1$ und $q = 2$) einer asymmetrischen Linienform gezeigt.

2.7.2.2 Verstärkungsfaktor

In Abschnitt 2.5.3 und 2.5.5 wurden bereits die spektrale und die räumliche Nahfeldverteilung einer Nanoantenne diskutiert. Da die Absorption von der Intensität des elektrischen Feldes abhängt (siehe Lambert-Beersches Gesetz 2.1.13) erwartet man folgenden Zusammenhang zwischen dem Verstärkungsfaktor

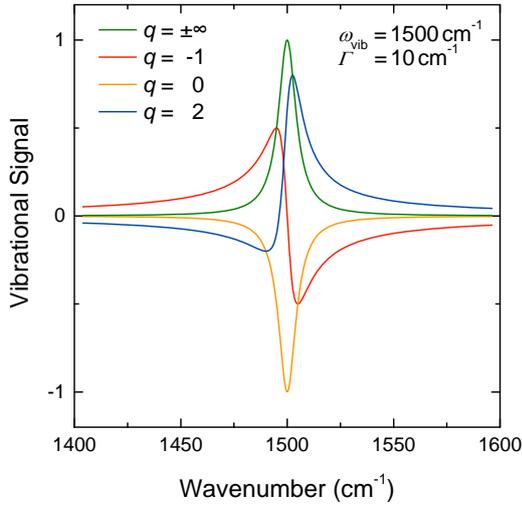


Abbildung 2.13: Linienform nach Fano für verschiedene Asymmetrieparameter q . Für $q = \pm\infty$ geht die Fano-Kurve in eine Lorentz-Kurve über. Ebenso für $q = 0$, allerdings zeigt die Kurve in diesem Fall in die entgegengesetzte Richtung. Für alle anderen Werte von q erhält man eine asymmetrische Linienform, welche für negative q -Werte ihr Maximum unterhalb der Vibrationsfrequenz ω_{vib} hat und für positive q -Werte oberhalb von ω_{vib} .

EF_{SEIRA} ⁸ und dem Nahfeld \vec{E} für elektromagnetisches⁹ SEIRA

$$EF_{\text{SEIRA}} \propto \left(\frac{|\vec{E}|}{|\vec{E}_0|} \right)^2, \quad (2.7.3)$$

wobei E_0 die einfallende Intensität am Ort der Nanostruktur angibt. Dieser Zusammenhang wurde experimentell zum Beispiel in Referenz [18] bestätigt.

Berechnung von Verstärkungsfaktoren

Der EF soll die Signalstärke einer Molekülschwingung normiert auf den unverstärkten Fall angeben. Zu dessen Berechnung wird also eine Referenzmessung benötigt, welche auf unterschiedliche Weise gewonnen werden kann. Für den Fall des in Abschnitt 2.3.1.2 diskutierten Moleküls CBP wurde ein ausgedehnter CBP-Film als Referenz verwendet. In diesem Fall kann der Verstärkungsfaktor folgendermaßen berechnet werden

$$EF_{\text{SEIRA}} = \frac{I_{\text{Antenne}}}{I_{\text{Referenz}}} \cdot \frac{N_{\text{Referenz}}}{N_{\text{SEIRA}}}. \quad (2.7.4)$$

⁸Die Abkürzung leitet sich vom englischen Ausdruck *enhancement factor* ab.

⁹In manchen Fällen wird die Verstärkung in einen elektromagnetischen und einen chemischen Effekt aufgeteilt, welcher durch die Chemisorption von Molekülen auf Metalloberflächen und die dadurch entstehende vergrößerte Polarisierbarkeit entsteht. Hauptsächlich wird dieser Effekt im Zusammenhang mit der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (SERS) diskutiert, aber ist auch dort bis heute umstritten [103, 104]. Für die vorliegende Arbeit spielt die chemische Verstärkung keine Rolle.

2 Grundlagen

I_{Antenne} und I_{Referenz} sind die Signalstärken der Schwingungsbande im verstärkten und unverstärkten Fall und N ist die Anzahl der Moleküle, die zu der jeweiligen Messung beitragen. Aufgrund des kleinen IR-Wirkungsquerschnitts ohne Nanoantenne muss für die Referenzmessung eine deutlich größere Anzahl an Molekülen verwendet werden ($N_{\text{Referenz}} \gg N_{\text{SEIRA}}$). Die Anzahl der zum SEIRA-Signal beitragenden Moleküle hängt stark von der verwendeten Nanostruktur ab und wird daher in den entsprechenden Abschnitten getrennt diskutiert.

Neben CBP wurde häufig auch ODT als Molekül verwendet. In diesem Fall ist eine Referenzmessung in Transmissionsgeometrie nicht möglich, da ODT nur auf Goldoberflächen adsorbiert, welche für IR-Strahlung nicht transparent sind. In diesem Fall wird die Referenzmessung in IRRAS Geometrie auf einem Goldspiegel durchgeführt. Das so ermittelte Spektrum wurde bereits in Abbildung 2.3a gezeigt. Für die Berechnung des Verstärkungsfaktors ist Gleichung 2.7.4 nicht mehr gültig, da das IR-Signal der Referenzmessung bereits verstärkt ist. Um dies zu korrigieren wird diese Verstärkung herausgerechnet, indem Gleichung 2.7.4 erweitert wird zu [11]

$$EF_{\text{SEIRA}} = \frac{I_{\text{Antenne}}}{I_{\text{IRRAS}}} \cdot \frac{N_{\text{IRRAS}}}{N_{\text{SEIRA}}} \cdot \frac{\sin^2 \varphi}{\cos \varphi} \cdot 2 \cdot (n_{\text{Substrat}} + 1) . \quad (2.7.5)$$

Der Term $\frac{\sin^2 \varphi}{\cos \varphi}$ berücksichtigt dabei den verlängerten Weg durch die Molekülschicht, welcher durch den schrägen Einfallswinkel entsteht. Der Faktor 2 berücksichtigt die Vergrößerung des Signals aufgrund von Spiegelladungen im Metall und der Faktor $n_{\text{Substrat}} + 1$ berücksichtigt die Abschirmung der Nanoantenne durch das verwendete Substrat mit dem Brechungsindex n_{Substrat} .

2.7.3 Experimenteller Aufbau

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die physikalischen Grundlagen der IR-Spektroskopie diskutiert wurden, soll abschließend der verwendete experimentelle Aufbau eingeführt werden.

2.7.3.1 FTIR-Spektroskopie

Der Kern des verwendeten Aufbaus ist ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR), welches schematisch in Abbildung 2.14 gezeigt ist. Die Optik des FTIR-Spektrometers besteht im Wesentlichen aus einem Michelson-Interferometer: Breitbandige IR-Strahlung wird von einer Strahlungsquelle emittiert und fällt auf einen Strahlteiler, der je eine Hälfte des Lichtes reflektiert und transmittiert. Einer der beiden entstanden Strahlen wird an einem festen, der andere an einem beweglichen Spiegel reflektiert. Am Strahlteiler treffen beide Strahlen wieder aufeinander und werden nach passieren der Probe am

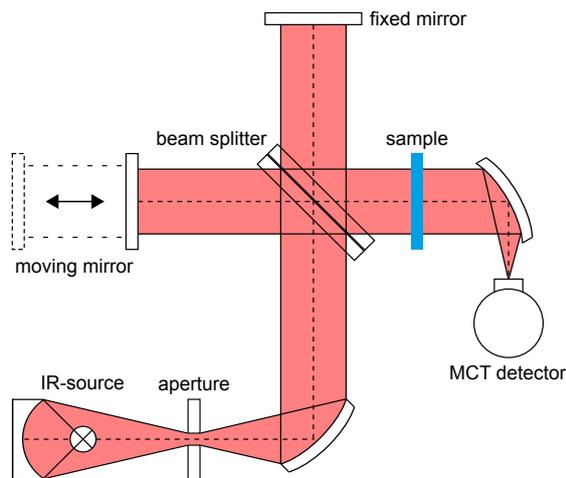


Abbildung 2.14: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers: Licht wird von einer IR-Quelle emittiert, wird anschließend in einem Michelson-Interferometer modelliert und nach passieren der Probe detektiert. Durch Aufzeichnen der Intensität in Abhängigkeit von der Spiegelposition erhält man das Interferogramm welches durch eine Fourier-Transformation in ein Spektrum umgewandelt werden kann.

Detektor registriert. Durch Verfahren des beweglichen Spiegels erhält man so ein Interferogramm, also die gemessene Intensität in Abhängigkeit der Spiegelposition. Die Position des Spiegels wird mit Hilfe eines HeNe-Lasers ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) bestimmt, welcher eine sehr präzise Positionsbestimmung ermöglicht. Bei jedem Nulldurchgang des Laser-Interferogramms, also alle 316.4 nm wird die Intensität des IR-Strahls aufgezeichnet, welche in Abhängigkeit der Spiegelposition variiert. Die größte Intensität erhält man, wenn die optische Wegdifferenz beider Pfade null ist. In diesem Fall interferieren alle Wellenlängen konstruktiv. Für alle anderen Spiegelpositionen gibt es Wellenlängen, die konstruktiv interferieren, und andere, die destruktiv interferieren, je nach Verhältnis der Wellenlänge zur optischen Wegdifferenz δ . Es kann nun gezeigt werden, dass die spektrale Intensitätsverteilung proportional zur Fourier-Transformierten der am Detektor gemessenen Intensität $I(\delta)$ ist. Auf die Herleitung des Zusammenhangs wird an dieser Stelle verzichtet, da er bereits in diversen Lehrbüchern wie zum Beispiel [105] nachgelesen werden kann.

Da das Interferogramm nicht als kontinuierliche Funktion, sondern in Form von diskreten Datenpunkten vorliegt und das auch nur für einen endliche Auslenkung des Spiegels, müssen einige Details bei der Fourier-Transformation beachtet werden [105]: Das Abschneiden des Interferogramms und die damit verbundene schlagartig verschwindende Intensität kann im Spektrum zu erheblichen Artefakten führen. Um dies zu verhindern wird ein Verfahren namens Apodisation angewendet. Dabei wird das gemessene Interferogramm mit einer Gewichtungsfunktion gefaltet, welche mit größer werdender Spiegelauslenkung abnimmt und so den Übergang vom gemessenen Bereich zum unbekanntem Bereich glättet. Dazu wurde in dieser Arbeit die sogenannte *Blackman-Harris-3-Term-Funktion* [106] verwendet. Ein weiterer ungewollter Effekt ist der sogenannte *Picket-Fence-Effekt*, welcher auftritt, wenn eine Frequenzkomponente mitten zwischen zwei Stützstellen des Interferogramms liegt [105]. In diesem Fall kann es zu einer fehlerhaften

2 Grundlagen

Verringerung der Intensität bei dieser Frequenz kommen. Eine Möglichkeit die Auswirkungen dieses Problem zu verringern ist das Anfügen von Nullen an das gemessene Interferogramm vor Ausführung der Fourier-Transformation. Dies wird als *Zero-Filling* bezeichnet [105]. In dieser Arbeit wurde stets ein *Zero-Filling*-Faktor von zwei angewendet, das heißt die ursprüngliche Interferogrammgröße wurde verdoppelt.

Nach der Fourier-Transformation erhält man das sogenannte Einkanalspektrum, welches wesentlich von der Charakteristik der verwendeten Strahlungsquelle sowie des Spektrometers bestimmt wird. Um diese ungewollten spektralen Einflüsse zu beseitigen wird neben der eigentlichen Messung immer eine Referenzmessung, auch Hintergrundmessung genannt, durchgeführt. Typischerweise wird diese auf derselben Probe an einer leeren Stelle des Substrats durchgeführt. Teilt man die eigentliche Transmissionsmessung $T(\omega)$ durch die Referenzmessung $T_0(\omega)$, so erhält man das relative Transmissionspektrum

$$T_{\text{Rel}}(\omega) = \frac{T(\omega)}{T_0(\omega)}, \quad (2.7.6)$$

welches unabhängig von der Spektrometer-Charakteristik ist.

IR-Mikroskop

Zur Untersuchung von Nanostrukturen ist neben dem FTIR-Spektrometer zusätzlich ein IR-Mikroskop von Nöten, da die untersuchten Proben wesentlich kleiner als der vom Spektrometer zur Verfügung gestellte IR-Strahl sind. Hauptsächlich wurde in dieser Arbeit das von *Bruker* hergestellte Mikroskop *Hyperion 1000* verwendet, dessen Strahlengang im Anhang A.2 gezeigt ist. Die wesentlichen Komponenten eines IR-Mikroskops sind zwei Schwarzschild-Objektive. Eines davon wird zur Fokussierung des IR-Strahls auf die Probe (Kondensor) und das Andere zum Aufsammeln des von der Probe kommenden Lichtes (Objektiv) verwendet. Die Größe der beleuchteten Fläche kann durch verwenden einer Blende eingestellt werden, welche entweder vor dem Kondensor oder nach dem Objektiv eingesetzt werden kann. Des Weiteren kann ein Polarisator, welcher linear polarisiertes Licht erzeugt, entweder vor (Polarisator) oder nach (Analysator) der Probe installiert werden. In Reflexionsgeometrie wird das Licht durch dasselbe Objektiv gebündelt und aufgesammelt, das heißt Kondensor und Objektiv werden durch ein Schwarzschild-Objektiv realisiert.

Strahlungsquellen

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Strahlungsquellen verwendet. Zur Charakterisierung von Nanoantennen-*Arrays* wurde ein *Globar* verwendet. Dieser besteht aus Siliciumcarbid, welches durch direkten Stromfluss auf ca.

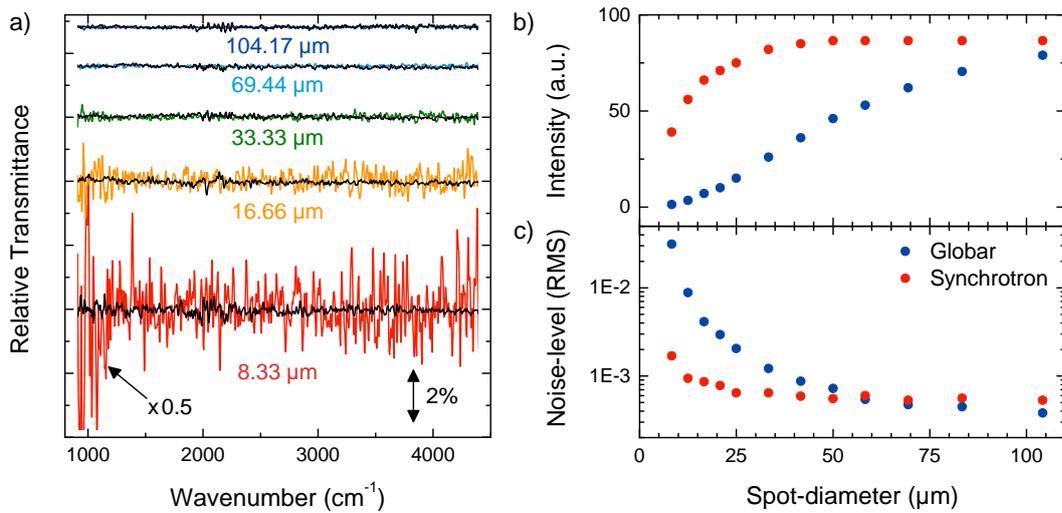


Abbildung 2.15: Vergleich der verwendeten Strahlungsquellen: a) 100%-Linien gemessen mit verschiedenen Blenden. Der jeweilige Durchmesser des Messflecks ist angegeben. Spektren, die mit einem *Global* aufgenommen wurden sind in Farbe, Spektren die mit Synchrotronstrahlung aufgenommen wurden in Schwarz dargestellt. b) Intensität am Detektor und c) Rauschlevel der aufgenommenen Spektren in Abhängigkeit der Messfleckgröße. Bei kleinen Messflecken ist das Rauschen des Synchrotrons deutlich kleiner, bei Messflecken mit einem Durchmesser von 50 µm oder größer ist der Unterschied vernachlässigbar.

1 500 K erhitzt wird und somit als planckscher Strahler fungiert. Der *Global* stellt die gängigste Strahlungsquelle im MIR-Bereich dar.

Zur Untersuchung von einzelnen Nanoantennen ist ein *Global* aufgrund der sehr geringen Brillanz nicht geeignet. Die gängigste Alternative für breitbandige Messungen im MIR-Bereich ist die Nutzung von Synchrotronstrahlung. Zur Erzeugung¹⁰ von Synchrotronstrahlung werden Elektronen mittels einer Triode generiert, durch ein Mikrotron auf 53 MeV und ein anschließendes Booster-Synchrotron auf 500 MeV vorbeschleunigt und in einen Speicherring injiziert [107]. Im Speicherring, in welchem ein Ultrahochvakuum herrscht, wird eine Strahlstromstärke von ca. 180 mA angesammelt und durch weitere Beschleunigung auf die Arbeitsenergie von 2.5 GeV gebracht. Die Synchrotronstrahlung entsteht nun bei der Ablenkung dieses Strahls, welcher mittels mehrerer Magnete auf einer geschlossenen Bahn gehalten wird. Der Vorteil dieser Strahlung im Vergleich zum *Global* liegt in der deutlich höheren Brillanz, das heißt in der größeren Anzahl an Photonen pro Zeit, Fläche und Raumwinkel.

Der Vorteil des Synchrotrons wird in Abbildung 2.15 deutlich, in der Spektren,

¹⁰Die hier beschriebene Technik zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung wird in dieser Form am Synchrotron ANKA in Karlsruhe eingesetzt.

aufgenommen mit den zwei vorgestellten Strahlungsquellen, verglichen werden. Die Spektren wurden ohne Probe und mit verschiedenen Blenden durchgeführt. Beim *Globalar* ist die am Detektor gemessene Intensität (Abbildung 2.15b) proportional zur Fläche des Messflecks. Beim Synchrotron hingegen ist die Intensität für große Blenden identisch, da der Synchrotronstrahl kleiner als der Blendendurchmesser ist. Erst bei einem Messfleck mit einem Durchmesser kleiner $30\ \mu\text{m}$ nimmt die gemessene Intensität nennenswert ab. Je kleiner der Messfleck, desto größer wird der Vorteil des Synchrotrons. Betrachtet man den RMS-Wert des Rauschens (Abbildung 2.15c), so sieht man, dass bei dem kleinsten verwendeten Messfleck von $8.33\ \mu\text{m}$ im Durchmesser das Synchrotron ein um circa eine Größenordnung kleineres Rauschen aufweist. Zur Charakterisierung einzelner Nanoantennen wurde in dieser Arbeit daher ausschließlich Synchrotronstrahlung verwendet, welche von der *Angströmquelle Karlsruhe* (ANKA) sowie der *Source optimisée de lumière d'énergie intermédiaire du LURE* (SOLEIL) in Paris bereitgestellt wurde.

Detektor

Als Detektoren kamen in der Arbeit ausschließlich Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT¹¹) Detektoren zum Einsatz. Diese Halbleiterdetektoren basieren auf dem Photoeffekt, wodurch bei konstantem Stromfluss eine von der Lichtintensität abhängige Spannung am Detektor ausgelesen werden kann. MCT-Detektoren weisen eine sehr hohe Empfindlichkeit auf, haben aber den Nachteil, dass das gemessene Signal nicht linear mit der Intensität ansteigt. Dies kann durch eine Software-basierte Nichtlinearitätskorrektur ausgeglichen werden. Ein weiterer Nachteil ist die erforderliche Kühlung mit flüssigem Stickstoff.

2.8 Herstellung von Nanostrukturen mittels Elektronenstrahlithografie

Eine der gängigsten Methoden zur Herstellung von Nanostrukturen ist die Elektronenstrahlithografie (EBL¹²). Der Herstellungsprozess lässt sich in acht Schritte unterteilen, welche in Abbildung 2.16 skizziert sind. Nach anfänglicher Reinigung des Substrats wird eine ca. $130\ \text{nm}$ dicke Schicht eines Fotolacks, üblicherweise Polymethylmethacrylat (PMMA), mittels Rotationsbeschichtung¹³ aufgebracht und durch Erhitzen ausgehärtet. Anschließend wird eine dünne ($\sim 10\ \text{nm}$) Aluminiumschicht aufgebracht, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Die eigentliche

¹¹Die Abkürzung leitet sich vom englischen *mercury cadmium telluride* ab.

¹²Die Abkürzung leitet sich vom englischen *electron beam lithography* ab.

¹³Englisch: *spin coating*.

2.8 Herstellung von Nanostrukturen mittels Elektronenstrahlolithografie

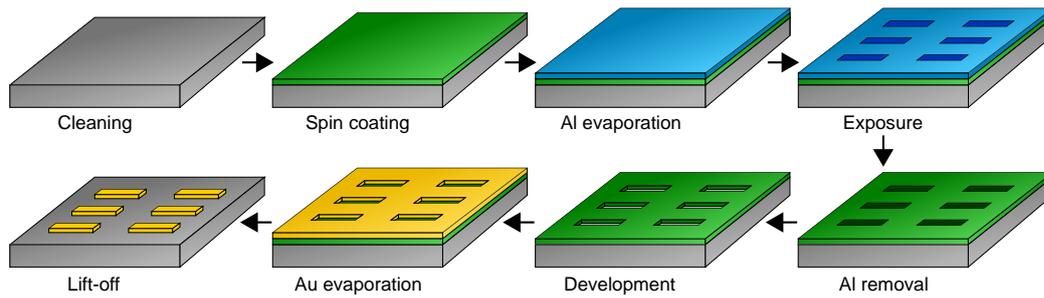


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Arbeitsschritte zur Herstellung von Nanoantennen mittels Elektronenstrahlolithografie.

Strukturierung findet im folgenden Schritt durch Belichtung mit einem Elektronenstrahl statt, wodurch die Löslichkeit des Fotolacks durch Aufspalten der Polymerketten erhöht wird. Dadurch können nach Entfernung der Aluminiumschicht mittels Natronlauge die belichteten Teile des Lacks entfernt werden. Als Entwickler kommt dabei eine Mischung aus Methylisobutylketon, Isopropanol und Methylethylketon zum Einsatz. In der so entstandenen Schablone können nun durch Aufdampfen von Gold die Nanostrukturen erzeugt werden. Abschließend wird der unbelichtete Fotolack samt dem sich darauf befindenden Gold mittels Aceton entfernt. Diesen Vorgang bezeichnet man als *Lift-off*. Weitere Details zum Herstellungsprozess finden sich zum Beispiel in Referenz [108].

2 Grundlagen

3 Nanoantennen-Dimere als Substrat für die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie

In diesem Kapitel soll die Verwendung von Dimeren¹, bestehend aus zwei Nanoantennen, welche durch eine Lücke im Nanometerbereich getrennt sind, für die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie demonstriert werden. In Abschnitt 2.7.2 wurde der SEIRA-Effekt bereits erläutert und es wurde gezeigt, dass die Signalverstärkung von Schwingungsbanden im IR mit der Verstärkung der Nahfeldintensität einer Nanostruktur skaliert. Durch Verwenden von einzelnen Nanoantennen lassen sich so Signalverstärkungen im Bereich von fünf Größenordnungen erzielen [11], was die Detektion von einem Attomol von Molekülen ermöglicht. Eine Möglichkeit das Detektionslimit weiter zu verringern ist die Nutzung gekoppelter Nanoantennen. Verringert man den longitudinalen Abstand bis in den einstelligen Nanometerbereich, so kann die Nahfeldintensität in dieser Lücke mehrere Größenordnungen höher sein als die einer einzelnen Nanoantenne. Für andere Methoden wie beispielsweise SERS [21, 22, 109–112] oder die oberflächenverstärkte Fluoreszenz [23] wurde dieser Effekt bereits erfolgreich demonstriert. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass die SEIRA-Verstärkung dadurch ebenfalls erheblich gesteigert werden kann. Nach der Einführung der wichtigsten Grundlagen, gefolgt von der Herstellungsmethode der verwendeten Proben, werden die Ergebnisse präsentiert.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate sind bereits als Artikel in *ACS Nano* veröffentlicht [113], dem viele der gezeigten Abbildungen entnommen sind.

3.1 Grundlagen

Prinzipiell gibt es neben der in Abschnitt 2.5.6 diskutierten Fernfeld-Wechselwirkung zwei weitere Möglichkeiten, Nanoantennen zu koppeln. Diese bestehen in der Verringerung des longitudinalen oder transversalen Abstands, sodass es zu einer Überlappung der Nahfelder der einzelnen Nanoantennen kommt. Die Auswirkungen auf das Nahfeld- sowie das Fernfeldverhalten eines solchen gekoppelten Systems soll im Folgenden erläutert werden.

¹Der Begriff Dimer wird in Analogie zur Molekülphysik verwendet. Er bezeichnet ein Molekül bestehend aus zwei oft identischen Untereinheiten, den Monomeren.

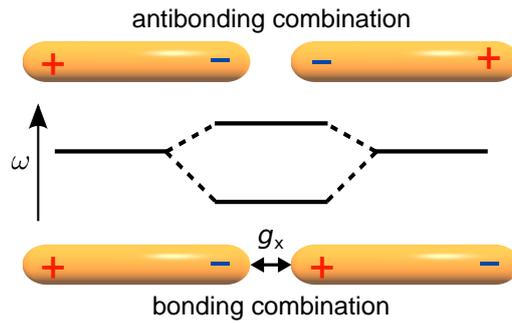


Abbildung 3.1: Die Kopplung zweier Nanoantennen in longitudinaler Richtung führt zu einer bindenden und einer antibindenden Kombination der beiden Grundmoden. Die bindende, niederenergetische Mode ist dipolaktiv, die höherenergetische antibindende Kombination hingegen hat ein verschwindendes Dipolmoment und wechselwirkt daher nicht mit Licht.

3.1.1 Longitudinale Kopplung

Bei der longitudinalen Kopplung kommt es zur Aufspaltung der fundamentalen ($l = 1$) Antennenmode in eine bindende und eine antibindende Kombination. Die Ladungsträgerverteilung beider Kombinationen ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Bei der bindenden Kombination ist die Ladungsträgerverteilung asymmetrisch, was zu gegensätzlichen Ladungen in der Mitte des Dimers führt. Die anziehenden Kräfte zwischen den Ladungen sorgen für eine Abschwächung der Rückstellkräfte innerhalb der beiden Antennen, was zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz zu einer niedrigeren Energie führt. Die Absenkung der Resonanzfrequenz nimmt mit kleiner werdender Lücke g_x weiter zu und nähert sich im Grenzfall $g_x \rightarrow 0$ der Resonanzfrequenz einer einzelnen Nanoantenne der doppelten Länge an. Im Gegensatz dazu sind bei der antibindenden Kombination identische Ladungsträger in der Mitte des Dimers lokalisiert, was zu einer abstoßenden Kraft zwischen den Ladungsträgern führt und damit zu einer Erhöhung der Resonanzfrequenz. Da die Ladungsträgerverteilung der antibindenden Kombination vollkommen symmetrisch ist weist diese Mode kein Dipolmoment auf und wird daher als *dark mode* bezeichnet (siehe auch Abschnitt 2.5.1). Eine detaillierte Beschreibung der Plasmonhybridisierung inklusive der Aufspaltung höherer Moden ist in den Referenzen [16, 34, 114–117] zu finden.

Neben den bisher diskutierten Änderungen der Fernfeldeigenschaften ändern sich auch die Nahfeldeigenschaften eines Dimers bei Verringerung von g_x . Die bei der bindenden Kombination gegensätzlichen Ladungen, die nur durch die Lücke getrennt werden, führen zu starken Anziehungskräften, was zu einer starken Lokalisierung der Ladungsträger führt. Der Verlauf der Nahfeldintensität in Abhängigkeit von der Lückengröße ist in Abbildung 3.2 dargestellt und mit der einer einzelnen Nanoantenne verglichen. Die Werte wurden mittels FDTD-Simulationen ermittelt und zeigen die Nahfeldintensität in der Mitte der Lücke bei der jeweiligen Frequenz mit der maximalen Nahfeldintensität. Die Simulationen machen deutlich, dass Lücken mit einer Größe von $g_x < 20$ nm benötigt werden, um von der Überhöhung des Nahfeldes, welche in diesem Bereich einsetzt, zu profitieren.

3.2 Präparation von Nanoantennen-Dimeren mit nanoskaligen Lücken

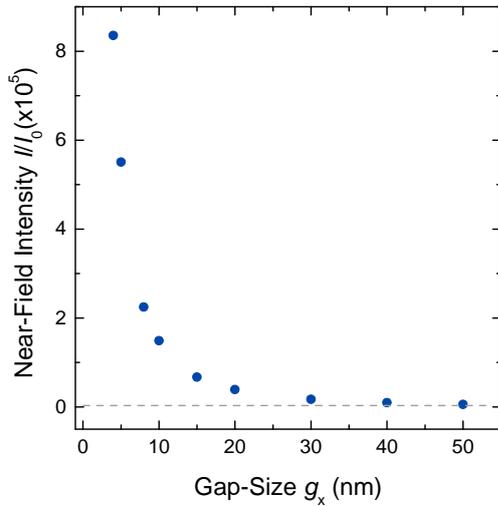


Abbildung 3.2: Maximale Nahfeldintensität in Abhängigkeit der Lückengröße g_x aufgezeichnet in der Mitte der Lücke: Bei Lückengrößen von $g_x > 20$ nm ist das Nahfeld nur unwesentlich stärker als das einer einzelnen Antenne (gestrichelte graue Linie). Für $g_x < 20$ nm wird ein starker Anstieg der Nahfeldintensität beobachtet. Die Werte wurden mittels FDTD-Simulationen ermittelt. Die verwendeten Antennen haben eine Breite und Höhe von $w = h = 60$ nm und eine Länge von $L = 1460$ nm.

3.1.2 Transversale Kopplung

Neben der longitudinalen Kopplung ist es ebenso möglich Antennen in transversale Richtung zu koppeln. Analog zur longitudinalen Kopplung entsteht auch hier eine bindende und eine antibindende Mode. Im Gegensatz zur longitudinalen Kopplung hat in diesem Fall die bindende Kombination ein verschwindendes Dipolmoment und kann daher nicht mit Licht wechselwirken. Die antibindende Mode wird aufgrund der abstoßenden Kräfte zwischen den beiden Antennen zu höheren Energien verschoben und die Nahfeldintensität verringert sich [79]. Diese Art der Kopplung ist daher für die Arbeit nachteilig und sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

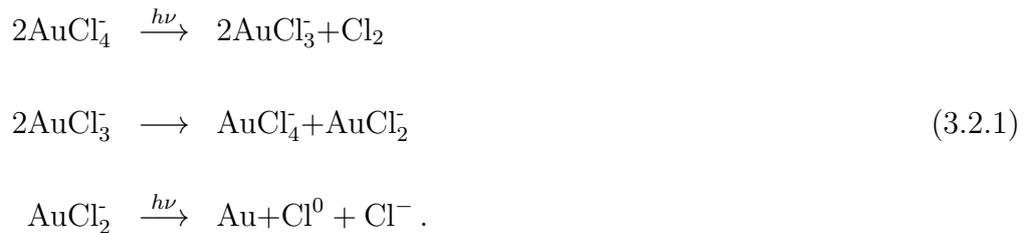
3.2 Präparation von Nanoantennen-Dimeren mit nanoskaligen Lücken

In Abbildung 3.2 wurde deutlich, dass Lückengrößen von $g_x < 20$ nm einen enormen Anstieg der Nahfeldintensität mit sich bringen. Allerdings ist die Herstellung von Dimeren im sub-10 nm Bereich experimentell immer noch extrem herausfordernd und stellt speziell im IR eine große Hürde dar, da Antennen mit einer Länge im Bereich von Mikrometern mit Lücken im Nanometerbereich kombiniert werden müssen. Die typischerweise zur Herstellung von Nanostrukturen verwendete EBL wird in diesem Bereich stark durch den *Proximity*-Effekt, welcher eine Vergrößerung des belichteten Bereichs durch Streuung der Elektronen bezeichnet, limitiert. Auch wenn in Einzelfällen unter Verwendung spezieller Techniken bereits Lücken mit Größen von $g_x < 10$ nm präpariert wurden [109, 118, 119], liegt das Limit, welches mit EBL reproduzierbar erreicht werden kann, bei ca.

$g_x = 20$ nm und ist daher nicht ausreichend für die Herstellung von Dimeren im interessanten Bereich. Eine weitere mögliche Präparationsmethode ist das Zerschneiden einer einzelnen Antenne in zwei Teile unter Verwendung von fokussiertem Ionenstrahlätzen (FIB²). Aber auch mit dieser Methode ist es nicht möglich Dimere mit den gewünschten Abständen zu präparieren, da bereits geringe Mengen verbleibenden Goldes zu einem Kurzschluss führen. Daher muss tief in das Substrat geätzt werden, was wiederum eine vergrößerte Lücke zur Folge hat [39, 120].

Als Herstellungsmethode wurde in dieser Arbeit eine Kombination von EBL mit anschließendem photochemischem Wachstum verwendet. Mittels EBL wurden Dimere mit Lücken von 20 nm hergestellt, welche anschließend durch photochemisches Wachstum verkleinert wurden.

Ausgangspunkt des photochemischen Wachstums ist das photoaktive Salz Tetrachloroaurat (AuCl_4) gelöst in einer Hydrogen-tetrachloroaurat(III)-Lösung (HAuCl_4). Ein Tropfen dieser Lösung wurde auf die zuvor hergestellten Dimere pipettiert und ein Laserstrahl (Nd:YAG-Laser, $\lambda = 532$ nm) auf ein einzelnes Dimer fokussiert. Durch den Lichteinfall wird folgende Redoxreaktion ausgelöst [121, 122]:



Die dabei entstehenden Goldatome agglomerieren daraufhin zu kleinen Clustern, welche nun als autokatalytische Keime für die weitere Reaktion dienen [123–125]. Im Falle des Dimer-Wachstums fungieren die Dimere selbst als Keime und erhöhen so die Wahrscheinlichkeit der Abscheidung an den bereits vorhandenen Antennen. Die Wachstumsrate kann über die Laserleistung beeinflusst werden, welche im Experiment zwischen $P = 90$ und 180 μW variiert wurde. Zusätzlich kann die Belichtungszeit variiert werden und so die finale Lückengröße beeinflusst werden.

Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen dreier so präparierter Dimere sind in Abbildung 3.3 gezeigt. Die Aufnahmen zeigen, dass die Lückengröße mittels photochemischen Wachstums deutlich verringert werden kann, eine genaue Bestimmung der Lückengröße ist aber aufgrund der unzureichenden Auflösung der SEM-Bilder, sowie der Notwendigkeit die Probe mit einer zusätzlichen Kohlenstoffschicht zu bedecken, um die Leitfähigkeit zu erhöhen und so die Aufladungseffekte des SEM zu verringern, nicht möglich. Eine Alternative zur Bestimmung der Lückengröße

²Die Abkürzung leitet sich vom englischen *focused ion beam* ab.

3.3 Optische Eigenschaften der Dimere

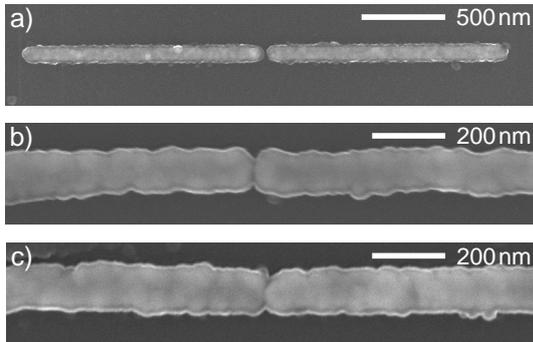


Abbildung 3.3: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen dreier photochemisch gewachsener Dimere. Um die Leitfähigkeit des Substrates zu verbessern wurde eine dünne Kohlenstoff-Schicht aufgebracht, welche als Umrandung der Antennen zu sehen ist. a) zeigt ein Dimer mit einer Lücke von $g_x = 30$ nm, (b) eines mit $g_x = 13$ nm und (c) mit $g_x = 6$ nm. Aufgrund der unzureichenden Auflösung der SEM-Bilder wurde die Lückengröße anhand der optischen Eigenschaften bestimmt (siehe Abschnitt 3.3). (Abgeändert aus [113].)

ße bieten die optischen Eigenschaften der Dimere, welche im anschließenden Abschnitt diskutiert werden.

3.3 Optische Eigenschaften der Dimere

Nach der Präparation der Dimere mittels photochemischen Wachstums wurden die IR-optischen Eigenschaften jedes einzelnen Dimers charakterisiert. Im folgenden Abschnitt sollen die optischen Eigenschaften kurz diskutiert werden, da sie für die Nutzung der Dimere als SEIRA-Substrat und bei der Ermittlung der Lückengröße eine wichtige Rolle einnehmen. Eine detaillierte Beschreibung der optischen Eigenschaften ist in der Diplomarbeit des Autors [34] zu finden.

Ausgewählte Spektren der gewachsenen Dimere, sowie einer einzelnen Antenne sind in Abbildung 3.4a zu finden. Jedes der nach Resonanzfrequenz sortierten Spektren gehört dabei zu einem individuellen Dimer. In blau ist die Resonanz einer einzelnen Antenne ($w = h = 60$ nm, $L = 1460$ nm) eingezeichnet, welche eine Resonanzfrequenz von ca. 2100 cm^{-1} zeigt. Die Dimere hingegen zeigen Resonanzfrequenzen im Bereich von $1300 - 1900$ cm^{-1} , was nach Abschnitt 3.1 eine Folge der verringerten Lückengröße ist. Neben der deutlichen Verschiebung der Resonanzfrequenz wird eine weitere Anregung in den Dimerspektren beobachtet, welche sich zu höheren Energien verschiebt. Diese Anregung kann der antibindenden Kombination der beiden fundamentalen Anregungen zugeordnet werden, die im Idealfall kein Dipolmoment aufweisen sollte (siehe Abschnitt 3.1). Das Auftreten dieser Mode impliziert daher einen Symmetriebruch des Dimers, welcher durch ein inhomogenes Wachstum erklärt werden kann und durch Messungen unter schrägem Lichteinfall bestätigt wurde [34]. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine messbare Aufspaltung der beiden beobachteten Moden nur bei sehr kleinen Lücken auftritt [126, 127], was die erfolgreiche Präparation kleiner

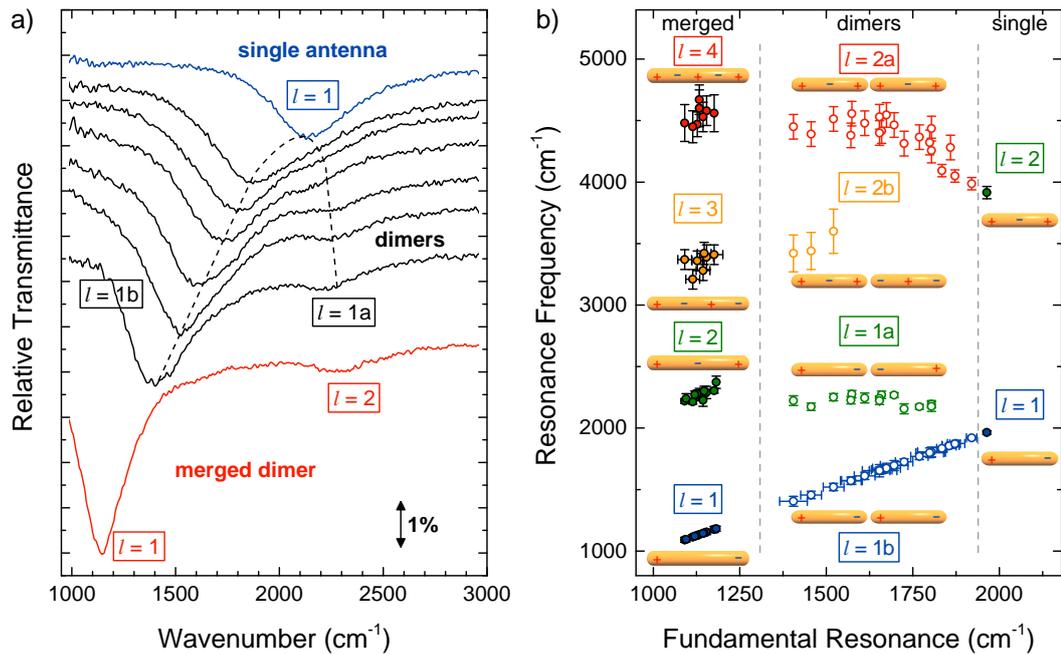


Abbildung 3.4: a) IR-Spektren von Dimeren nach photochemischem Wachstum im Bereich der fundamentalen Antennenresonanz. Eine starke Verschiebung der Frequenz der fundamentalen Antennenmode ($l = 1$) kann beobachtet werden, was auf eine Verkleinerung der Lückengröße zurückgeführt werden kann. b) Modenentwicklung der in a) gezeigten Spektren. Auf der Abszisse ist die Resonanzfrequenz der fundamentalen Antennenmode aufgezeichnet, welche als Maß für die Lückengröße dient. (Abgeändert aus [16].)

Lücken bestätigt. Neben der Aufspaltung der fundamentalen Antennenmode konnte ebenso die Aufspaltung der zweiten Ordnung ($l = 2$) beobachtet werden. Eine Zusammenfassung der beobachteten Anregungen ist in Abbildung 3.4b gegeben, in der die Frequenzen aller beobachteten Anregungen gegen die Frequenz der fundamentalen Anregung, welche als indirektes Maß der Lückengröße dient, aufgetragen sind. Die zugehörigen Ladungsträgerverteilungen sind ebenfalls eingetragen. Die Resonanzfrequenzen der Dimere sind im oben genannten Bereich homogen verteilt. Zwischen 1 200 und 1 300 cm⁻¹ wurden keine Anregungen beobachtet. Erst unterhalb von 1 200 cm⁻¹ traten erneut Antennenresonanzen auf. Diese können durch das Zusammenwachsen der zwei Antennen eines Dimers erklärt werden, wodurch eine Einzelantenne der doppelten Länge, und damit in etwa der halben Resonanzfrequenz, entsteht. Anhand der Resonanzfrequenz kann also unterschieden werden, ob die Lücke des Dimers durch das photochemische Wachstum geschlossen wurde oder eine nanometerskalige Lücke entstanden ist. Da die quantitative Bestimmung der Lückengröße durch Rasterelektronenmikroskopie aufgrund der eingeschränkten Substratleitfähigkeit und der damit

3.4 Präparation und Charakterisierung der CBP-Schicht

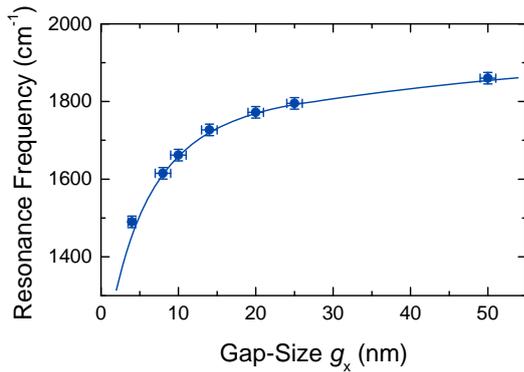


Abbildung 3.5: Rotverschiebung der Resonanz eines Antennen-Dimers in Abhängigkeit der Lückengröße ermittelt aus FDTD-Simulationen. Die starke Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Lückengröße im Bereich von $g_x < 20$ nm wurde ausgenutzt um anhand der experimentell bestimmten Resonanzfrequenz die Lückengröße zu ermitteln.

verbundenen ungenügenden Auflösung nicht möglich war, wurde die Lückengröße durch Vergleich der Resonanzfrequenz mit der aus FDTD-Simulationen gewonnenen Abhängigkeit eben dieser von der Lückengröße bestimmt. Der Zusammenhang zwischen Lückengröße und Resonanzfrequenz ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Das photochemische Wachstum wurde in der Simulation durch eine gleichmäßige Vergrößerung aller Antennendimensionen berücksichtigt. Die Rauigkeit, die ebenfalls durch das Wachstum entsteht, konnte in den Simulationen nicht berücksichtigt werden, was aber nur zu einem kleinen Fehler führt, da diese, wie in der Literatur gezeigt, nur einen geringen Einfluss auf die Fernfeldeigenschaften hat [15, 128, 129]. Der Vergleich zwischen Experiment und Simulation zeigt, dass mittels photochemischen Wachstums Dimere mit einer Lückengröße von unter 3 nm erfolgreich präpariert wurden.

3.4 Präparation und Charakterisierung der CBP-Schicht

Um den Effekt der Lückengröße auf die Verstärkung von Schwingungsbanden zu untersuchen wurde nach der Präparation und Charakterisierung der Probe eine dünne Schicht des organischen Moleküls CBP (siehe Abschnitt 2.3.1.2), in Zusammenarbeit mit D. GERBERT, aufgebracht. In einem ersten Schritt wurde die Probe mittels Sauerstoffplasma bei einer Leistung von $P = 150$ W, einem Druck von $p(\text{O}_2) = 0.4$ mbar für 10 min gereinigt. Das reaktive Sauerstoffplasma eignet sich hervorragend, um beispielsweise Lösungsmittelrückstände, die nach der Präparation auf der Probe verbleiben können, zu entfernen. Nach der Reinigung wurde die Probe in eine Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer eingeschleust, in welcher bei einem Druck von $p < 2 \times 10^{-9}$ mbar CBP verdampft wurde. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde eine Quarzwaage verwendet, welche vor und nach dem Bedampfen an die Position der Probe verfahren wurde. Multipliziert man das arithmetische Mittel der beiden gemessenen Raten ($\bar{R} = 0.44 \text{ \AA}/\text{min}$) mit

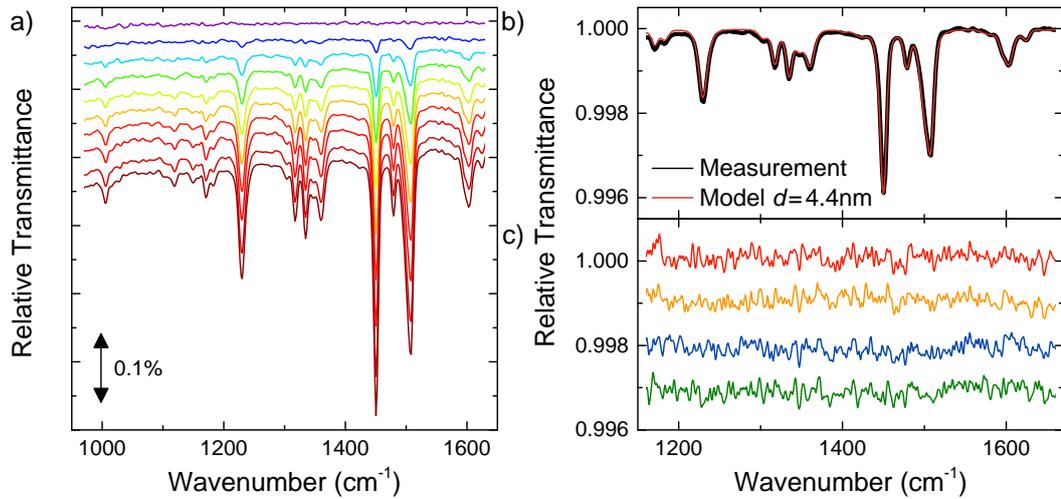


Abbildung 3.6: Charakterisierung der verwendeten CBP-Schicht: a) *In situ* im Abstand von 90 s gemessene Spektren während der CBP-Deposition. Der lineare Anstieg der Schwingungsbanden dient als Kontrolle des Aufdampfprozesses. b) *Fit* eines Modells anhand der in Abschnitt 2.3.1.2 gezeigten dielektrischen Funktion von CBP. Als *Fitparameter* wurde die Schichtdicke d verwendet. c) Test der Homogenität der CBP-Schicht. Da an den Positionen der CBP-Schwingungsbanden kein Signal detektiert wurde kann die Schicht als perfekt homogen angesehen werden.

der Depositionszeit ($t = 12$ min), so erhält man eine Schichtdicke von $d = 5.3$ nm. Der verwendete Aufbau ermöglichte neben dem Bedampfen der Probe auch die Messung eines IR-Spektrums *in situ* während des Verdampfens. Die in Abbildung 3.6a gezeigten Spektren, welche im Abstand von 90 s aufgenommen wurden dienen als zusätzliche Kontrolle um eine Schwankung der Aufdampftrate auszuschließen. Des Weiteren kann anhand der Spektren ausgeschlossen werden, dass die Schichtdicke aufgrund eines Haftkoeffizienten auf CaF_2 kleiner als angenommen ausfällt. Neben der Messung der Schichtdicke während der CBP-Deposition wurde die Schichtdicke zusätzlich anhand der in Abschnitt 2.3.1.2 diskutierten dielektrischen Funktion von CBP ermittelt. Dazu wurde ein nach der Deposition gemessenes Spektrum mit der Software *Scout* modelliert. Das modellierte Spektrum, welches in Abbildung 3.6b gezeigt ist, ergibt eine Schichtdicke von $d = 4.4$ nm und weicht nur geringfügig von dem mittels Quarzwaage bestimmten Wert ab. Des Weiteren kann dieses Spektrum als Referenz zur Bestimmung eines Verstärkungsfaktors genutzt werden.

Da die präparierten Dimere auf einem mehrere Quadratmillimeter großen Bereich verteilt sind, ist es wichtig, dass die präparierte Schicht in diesem Bereich homogen ist. Aus diesem Grund wurden nach der Deposition IR-mikroskopische Messungen mit einem Messfleck von $8.3 \mu\text{m}$ im Durchmesser an zehn verschiedenen Positionen

auf dem Substrat durchgeführt. Als Referenz wurde eine Stelle in der Mitte der Probe verwendet. Die in Abbildung 3.6c gezeigten Spektren zeigen eine 100% Linie. Eine Abweichung der Schichtdicke würde dazu führen, dass an der Referenz oder an der Probenposition mehr CBP vorhanden ist, was zu positiven oder negativen *Peaks* im relativen Spektrum führen würde. Da an den Positionen der Schwingungsbanden bis zum Rauschlevel von unter 0.1% kein Signal detektiert wurde kann die CBP-Schicht als homogen angenommen werden.

3.5 Antennenverstärkte Molekülsignale

Unmittelbar nach der Präparation der CBP-Schicht wurden die Dimere erneut mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Da die schmalen CBP-Banden eine Messung mit einer hohen spektralen Auflösung erfordern wurden die Messungen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung (siehe Abschnitt 2.7.3.1) durchgeführt. Dies hat zwei Vorteile: Zum einen die bereits diskutierte deutlich höhere Brillanz, verglichen mit dem *Globalar*, und zum anderen ist die verwendete Synchrotronstrahlung bereits zu einem hohen Maß linear polarisiert, was das Verwenden eines Polarisators überflüssig macht. Die Messungen wurden mit einem *Thermo Fisher NICPLAN* Mikroskop, welches an ein *NEXUS 5700* Spektrometer gekoppelt ist, durchgeführt. Der Messfleck wurde durch eine Schneidblende auf $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ beschränkt. Um ein ausreichend gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen wurden jeweils 500 *Scans* an der Mess- und an der Referenzposition durchgeführt. Als Referenz wurde das mit CBP bedampfte CaF_2 -Substrat verwendet. Um die Position der Dimere möglichst präzise zu bestimmen, wurde vor der eigentlichen Messung ein Raster bestehend aus 6×6 Punkten mit einem Abstand von $2 \mu\text{m}$ abgescannt und die Position mit dem höchsten Signal wurde für die eigentliche Messung verwendet (siehe zum Beispiel Referenz [34] für eine genauere Erklärung des Lokalisierungs-Algorithmus).

Eine Auswahl von Spektren ist in Abbildung 3.7a gezeigt. Die Spektren können Dimeren mit einer Lückengröße von 50 nm (grün), 8 nm (rot) sowie einem verbundenen Dimer (blau) zugeordnet werden. Des Weiteren ist eine Messung des Dimers mit einer Lücke von 8 nm in senkrechter Polarisation gezeigt. In senkrechter Polarisation wird keine Antennenresonanz im IR angeregt und daher können die CBP-Schwingungsbanden nicht verstärkt werden. Da in der Referenzmessung dieselbe CBP-Menge enthalten ist, ergibt sich eine 100%-Linie. Betrachtet man die plasmonischen Eigenschaften der Spektren, so sieht man neben der auffällig starken Verschiebung der Resonanzfrequenz eine kleine Verbreiterung der Resonanz, die ebenfalls theoretisch vorhergesagt wurde [17] und auch experimentell bereits bestätigt wurde [79]. Daher können im Falle der kleinsten gezeigten Lücke nahezu alle Schwingungsbanden der CBP-Schicht in einem breiten spektralen Bereich detektiert werden.

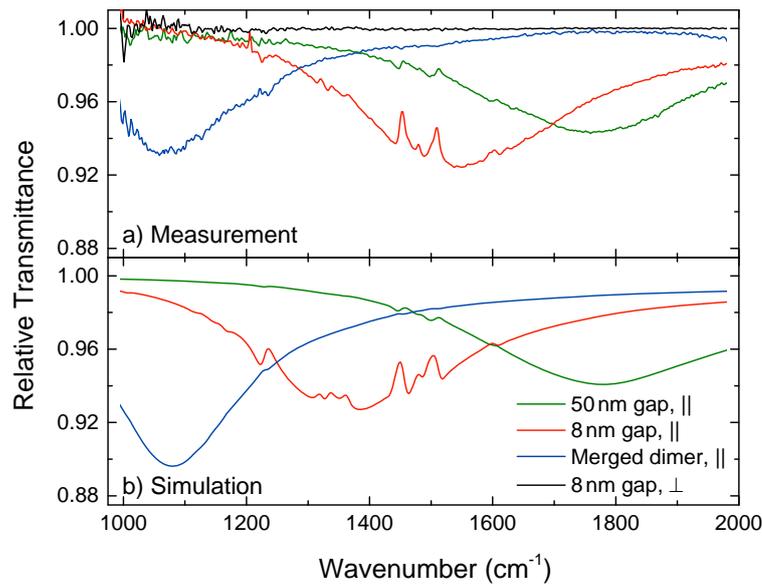


Abbildung 3.7: Ausgewählte experimentelle (a) sowie simulierte (b) Spektren von einzelnen Antennen-Dimern bedeckt mit einer 5 nm dicken CBP-Schicht. Die Symbole || sowie \perp stehen für die parallele beziehungsweise senkrechte Polarisation des einfallenden Lichtes in Bezug auf die lange Achse der Nanoantennen. (Abgeändert aus [113].)

Um die Messdaten zu bestätigen wurden zusätzlich FDTD-Simulationen, basierend auf dem in Abschnitt eingeführten TFSF-Ansatz, durchgeführt. Die Antennen wurden als quaderförmig angenommen mit ursprünglichen Dimensionen von $L \times w \times h = 1460 \times 60 \times 60 \text{ nm}^3$ und einer Lückengröße von 20 nm. Das Wachstum wurde, wie bereits beschrieben, durch gleichmäßige Ausdehnung aller Dimensionen modelliert (siehe Abbildung 3.8), was zu einer finalen Größe von $L \times w \times h = 2960 \times 80 \times 70 \text{ nm}^3$ im Falle des verbundenen Dimers führt. Für sehr kleine Lücken kann das Auftreten von Quanteneffekten, wie zum Beispiel das Tunneln von Elektronen zwischen den beiden Antennen, die Nahfeldintensität verringern. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Effekte erst für Lücken unter einem Nanometer eine nennenswerte Rolle spielen. Aus diesem Grund können solche Effekte in dem hier betrachteten Bereich vernachlässigt werden. Die CBP-Schicht wurde als homogene Schicht, die alle Seitenwände, einschließlich der Substratoberfläche, bedeckt, modelliert. Die so entstandene Simulationsgeometrie ist schematisch in Abbildung 3.8 gezeigt, die resultierenden Spektren mit der zum Experiment korrespondierenden Lückengröße in Abbildung 3.7b. Die Simulation der größten gezeigten Lücke (50 nm) stimmt sehr gut mit dem Experiment überein. Die Simulation des verbundenen Dimers zeigt eine leichte Abweichung, genauer gesagt eine erhöhte Extinktion, verglichen mit dem Experiment. Dieser geringfügige Unterschied lässt sich auf eine nicht optimale Messung zurückführen,

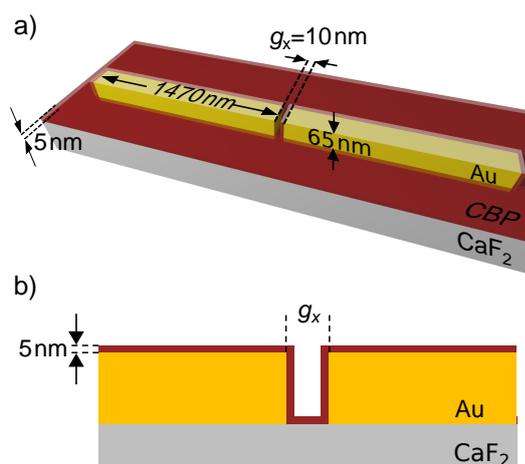


Abbildung 3.8: a) Schematische Darstellung der Geometrie eines 10-nm-Dimers, wie sie für FDTD-Simulationen verwendet wurde. b) Seitenansicht des Lückenbereichs: Die CBP-Schicht wurde als homogene 5 nm dicke Schicht auf allen Seitenwänden modelliert. (Abgeändert aus [113].)

in der der IR-Strahl nicht mittig auf das Dimer ausgerichtet war, was zu einer Signalverringerng führt. Ansonsten ist die Übereinstimmung mit dem Experiment, insbesondere die Position der Resonanz, sehr gut. Im Gegensatz dazu gibt es erhebliche Abweichungen bei der Simulation des Dimers mit der 8 nm-Lücke. Neben einer deutlich niedrigeren Resonanzfrequenz zeigt die Simulation ebenso stärkere Schwingungsbanden, insbesondere für Schwingungsbanden, deren Frequenz unterhalb von 1400 cm^{-1} liegt. Die Unterschiede zum Experiment lassen sich durch eine nicht vollständige CBP-Bedeckung erklären, was in Abschnitt 3.5.1.4 genauer betrachtet wird.

3.5.1 Berechnung des Verstärkungsfaktors

Für die Berechnung eines Verstärkungsfaktors und den Vergleich der verschiedenen Dimere müssen einige Details in Betracht gezogen werden, die in den folgenden Abschnitten diskutiert werden sollen.

3.5.1.1 Basislinienkorrektur

Zunächst muss die Signalstärke aus den in Abbildung 3.7 gezeigten Spektren extrahiert werden. Da die Signale der Molekülbanden überlagert sind mit der plasmonischen Anregung des Dimers, müssen die beiden unterschiedlichen Signale zuerst voneinander getrennt werden. Dies lässt sich mit einer Basislinienkorrektur bewerkstelligen, in der das Spektrum durch den Untergrund, die Basislinie, dividiert wird. Da dies in der IR-Spektroskopie ein gängiges Verfahren darstellt wurden viele Verfahren zur Berechnung einer Basislinie entwickelt. Häufig eingesetzt wird beispielsweise der *Fit* eines Polynoms beliebigen Grades oder die Bestimmung des Untergrundes mittels Stützstellen, die an den lokalen Maxima eines Transmissionsspektrum gesetzt werden [105]. Beide Methoden eignen sich gut um beispielsweise Streueffekte oder nicht kompensierte Reflexionsverluste von

Oberflächen zu unterdrücken, sind aber nicht ausreichend um die Antennenresonanz zu beschreiben. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Gleichung 2.5.6 und 2.5.7 zur Beschreibung der Antennenresonanz. In der Praxis zeigt sich allerdings, dass dieser Ansatz keine ausreichend genaue Basislinie zur Extraktion kleiner Signale liefert. Eine Methode, die sich eignet um Vibrationssignale von der breiten Antennenresonanz zu trennen ist die Bildung der zweiten Ableitung [13]. Unter der Voraussetzung, dass der vorhandene Untergrund eine wesentlich schwächere Frequenzabhängigkeit aufweist als die beobachteten Schwingungsbanden, verschwindet dieser fast vollständig in der zweiten Ableitung. Diese Methode hat den Vorteil, dass sie schnell und reproduzierbar ist. Nachteilig ist jedoch, dass die zweiten Ableitung eine veränderte Signalform und Amplitude sowie ein verringertes Signal-zu-Rausch-Verhältnisses zeigt. Aus diesem Grund wurde auch diese Methode zur Auswertung der Spektren nicht angewendet. Eine gute Alternative ist die Anwendung einer Glättung. Mathematisch existieren eine Reihe von Glättungsalgorithmen, wie zum Beispiel der bekannte Savitzky-Golay-Algorithmus [130], der für jeden Frequenzpunkt ein Polynom an einen ausgewählten Bereich der Messdaten *anfittet* und so eine geglättete Kurve berechnet. Der hier verwendete Algorithmus wurde von P. EILERS vorgestellt [131] und soll im Folgenden kurz erläutert werden.

Glättungsalgorithmus nach Eilers

Der Algorithmus basiert auf einem Kompromiss aus einerseits einer möglichst glatten Kurve und andererseits einer Kurve die möglichst genau der gemessenen Kurve entspricht. Quantifizieren lässt sich dies durch ein Maß für die Rauigkeit der Kurve $R = \lambda \sum_i ((z_i - z_{i-1}) - (z_{i-1} - z_{i-2}))^2$ sowie ein Maß für die Abweichung der geglätteten Basislinie vom gemessenen Spektrum $S = \sum_i (y_i - z_i)^2$, was der Summe der quadratischen Abweichungen entspricht. Dabei bezeichnet \vec{z} die Basislinie und \vec{y} das gemessene Spektrum. Die Basislinie wird nun iterativ ermittelt, indem die Summe $Q = R + S$ minimiert wird. Dadurch wird einerseits eine möglichst große Ähnlichkeit zwischen \vec{z} und \vec{y} und andererseits eine möglichst glatte Kurve erreicht. Der Parameter λ dient dabei als Gewichtungsfaktor und kann dazu genutzt werden den einen oder anderen Term stärker zu gewichten. Der große Vorteil dieses Algorithmus gegenüber dem Savitzky-Golay-Algorithmus ist die Möglichkeit spektrale Bereiche bei der Berechnung der Basislinie auszuschließen. Das heißt, wenn die Position der gemessenen Schwingungsbanden bekannt ist können diese Bereiche bei der Berechnung ignoriert werden, was zu einer wesentlich genaueren Basislinie führt.

In Abbildung 3.9 ist die Berechnung des basislinienkorrigierten Schwingungsspektrums gezeigt: In Teil a) der Abbildung ist das Referenzspektrum der CBP-Schicht gezeigt. Anhand dieses Spektrums lassen sich zwei spektrale Bereiche klassifizieren: Einer, der CBP-Schwingungsbanden enthält und sich daher nicht zur

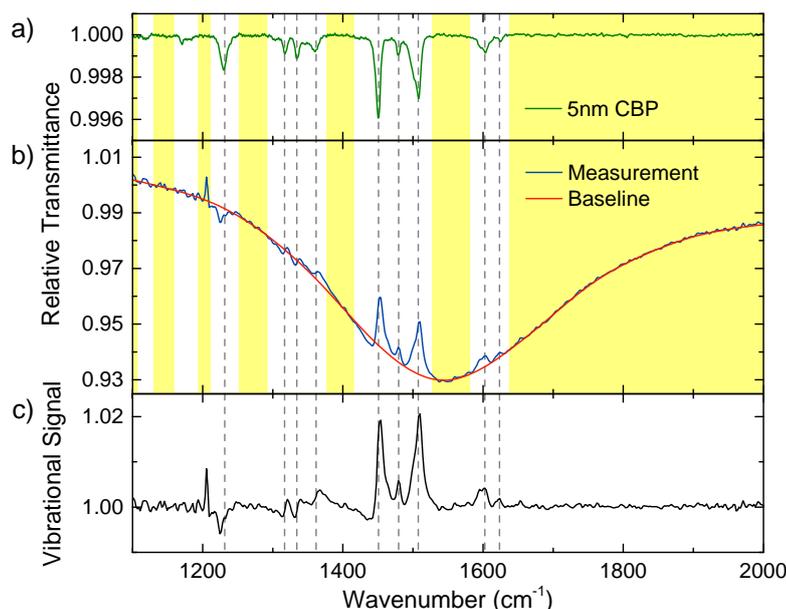


Abbildung 3.9: Iterativ bestimmte Basislinie nach Eilers: a) Referenzmessung der CBP-Schicht ohne Nanoantennen. Diese Messung wurde genutzt um Bereiche zu klassifizieren, die für die Basislinienanpassung ignoriert werden sollen (weiße Bereiche). b) Spektrum sowie ermittelte Basislinie. c) Das durch Teilen des Spektrums durch die Basislinie ermittelte Schwingungsspektrum der verstärkten CBP-Moleküle. Die grauen vertikalen Linien markieren die stärksten CBP-Banden und sind nach der Basislinienkorrektur klar zu sehen. (Abgeändert aus [113].)

Bestimmung der Basislinie eignet, und ein anderer, welcher frei von Schwingungsbanden ist. Dieser Bereich ist gelb markiert und wird zur Anpassung der Basislinie verwendet. Die ausgeschlossenen Bereiche wurden durch Festlegen eines Schwellenwerts bestimmt. Alle Bereiche im Referenzspektrum, deren relative Transmission kleiner 0.9998 ist wurden ausgeschlossen. Anschließend kann die Basislinie in den gelben Bereichen durch den oben vorgestellten Algorithmus bestimmt werden. Dazu wurde der Gewichtungsfaktor auf $\lambda = 5\,000$ gesetzt. Dieser Parameter ist vom Benutzer frei zu wählen und muss mit großer Vorsicht eingestellt werden, da er einen starken Einfluss auf das Resultat hat. Die so gewonnene Basislinie ist zusammen mit dem Spektrum in Teil b) der Abbildung gezeigt und folgt in den gelb markierten Teilen dem gemessenen Spektrum. Durch Teilen des Spektrums durch die so bestimmte Basislinie erhält man das in Teil c) gezeigte Schwingungsspektrum, in dem nun die Signalstärke (*Peak-to-Peak*-Wert, siehe Abbildung 3.10) jeder einzelnen Schwingungsbande ausgelesen werden kann, welche im Folgenden als I_{SEIRA} bezeichnet wird.

3.5.1.2 Effekt der relativen Bandenposition

Wie bereits in Abschnitt 2.7.2 diskutiert ist eine Übereinstimmung der plasmonischen Resonanzfrequenz mit der Frequenz der Molekülschwingung eine Voraussetzung für den SEIRA-Effekt. Aus diesem Grund kann die durch die Basislinie gewonnene Signalstärke verschiedener Dimere nicht direkt miteinander verglichen werden. Die Teils sehr große spektrale Distanz der plasmonischen Resonanzfrequenz und der Frequenz der Molekülschwingung kann das gemessene SEIRA-Signal erheblich abschwächen. Aus diesem Grund muss das ausgelesene Signal mit einem Korrekturfaktor gewichtet werden, der die Abnahme des SEIRA-Signals mit zunehmendem Unterschied der beiden Frequenzen kompensiert.

Um diese Korrekturfunktion zu bestimmen, wurde eine zweite Probe präpariert, die aus Antennen-*Arrays*, hergestellt mittels EBL, besteht. Diese Probe wurde analog zur ersten mit 5 nm CBP bedampft. Anschließend wurden die elf sich auf der Probe befindenden *Arrays* charakterisiert. Zwei solche Spektren sind in Abbildung 3.10 zu sehen. Aufgrund des deutlich größeren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der *Array*-Messungen sind alle CBP-Banden gut erkennbar. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass das Signal von ca. 1 000 Antennen generiert wird, wohingegen bei den in Abbildung 3.7 gezeigten Spektren der Dimere nur zwei Antennen beitragen. Um nun den Einfluss der relativen Bandenposition $\beta = \omega_{\text{res}}/\omega_{\text{vib}}$ zu quantifizieren wurde die Signalstärke von zwei der drei stärksten CBP-Banden mit dem dazugehörigen β ausgewertet. Dazu wurde als Signalstärke der *Peak-to-Peak*-Wert der verstärkten Molekülbanden ausgelesen, was in Abbildung 3.10 verdeutlicht ist. Die Bande bei $1\,504\text{ cm}^{-1}$, welche eine leicht höhere Intensität aufweist als die verwendete Bande bei $1\,230\text{ cm}^{-1}$, wurde bei der Auswertung nicht beachtet, da sie aufgrund ihrer spektralen Nähe zur stärksten CBP-Bande bei $1\,450\text{ cm}^{-1}$ einem sehr ähnlichen Wert für β zugeordnet wird und daher nur eine geringe zusätzliche Information liefert. Um die Signalstärken verschiedener Banden miteinander zu vergleichen, ist es nötig diese noch auf das unverstärkte Molekülsignal zu normieren, welches man aus dem in Abbildung 3.9 gezeigten Referenzspektrum extrahieren kann. Auf diese Weise lassen sich aus jedem gemessenem Spektrum eines Antennen-*Arrays* zwei Wertepaare, bestehend aus einer Signalverstärkung³ und der dazugehörigen relativen Bandenposition β , ermitteln.

Um nun ausreichend viele Wertepaare zur Ermittlung einer Korrekturfunktion C_{Tuning} zu erhalten wurde die Antennenlänge zwischen 1 300 nm und 2 500 nm variiert, was zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz und damit zu einer Veränderung von β führt. Aus den elf Antennen-*Arrays* konnten so 22 Wertepaare ermittelt werden, die in Abbildung 3.11a gezeigt sind. Im Gegensatz zu den Dimeren wurde die Verschiebung der Resonanzfrequenz in diesem Fall

³Da der Absolutwert der Signalverstärkung für die Berechnung einer Korrekturfunktion keine Rolle spielt wurde der Verstärkungsfaktor auf eins normiert.

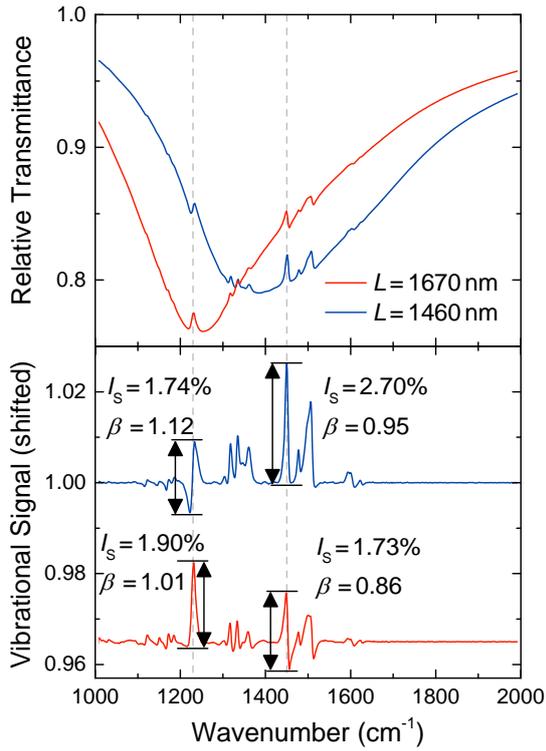


Abbildung 3.10: Relative Transmittanzspektren sowie basislinienkorrigierte verstärkte Schwingungsspektren einer 5 nm CBP-Schicht auf Antennen-Arrays verschiedener Länge ($w \times h = 60 \times 60$ nm, $d_x = 50$ nm, $d_y = 5$ μ m). Das *Peak-to-Peak*-Signal in Abhängigkeit von der relativen Bandenposition $\beta = \omega_{\text{res}}/\omega_{\text{vib}}$ kann genutzt werden um eine Korrekturfunktion in Abhängigkeit der relativen Bandenposition zu bestimmen. Dazu wurden zwei der drei stärksten CBP-Banden ausgewertet. (Abgeändert aus der *Supporting Information* von Referenz [113].)

nicht durch eine Veränderung der Lückengröße erreicht, sondern durch Variation der Länge. Unter der Annahme, dass sich die maximale Nahfeldverstärkung für Antennen verschiedener Länge nicht zu sehr ändert, können die verschiedenen Antennenlängen direkt miteinander verglichen werden. An die Messdaten wurde das in Abschnitt 2.5.3 eingeführte Modell zur Beschreibung der LSPR-Linienform *gefitet*. Das Maximum dieser Funktion liegt nicht exakt bei $\beta = 1$, da, wie bereits in Abschnitt 2.5.5 diskutiert, die maximale Nahfeldverstärkung bei einer etwas niedrigeren Frequenz $\omega_{\text{NF}} < \omega_{\text{res}}$ auftritt. Der Kehrwert der so erhaltenen Funktion ist in Teil b) der Abbildung dargestellt und kann nun genutzt werden, um den Einfluss der relativen Bandenposition β auf den Verstärkungsfaktor zu korrigieren. Durch Multiplikation des gemessenen Verstärkungsfaktors mit der Korrekturfunktion wird dieser hoch skaliert auf den Fall der perfekten Übereinstimmung der Vibrationsfrequenz mit Frequenz maximaler Verstärkung ω_{NF} . Die so korrigierten Werte der gemessenen *Arrays* sind in Teil c) der Abbildung dargestellt. Im Idealfall sollten alle Werte nun exakt bei eins liegen, da sie alle auf das Maximum hoch skaliert wurden. Da der *Fit* an die Messdaten aber nicht alle Werte exakt beschreibt, variieren die korrigierten Werte zwischen 0.73 und 1.28. Anhand der Abweichung von diesem Idealwert kann nun ein Fehler der Korrekturfunktion abgeschätzt werden. Dazu wurde das 1σ -Intervall berechnet, welches in Teil c) durch graue vertikale Linien angedeutet ist und 68.3% der korrigierten Werte enthält.

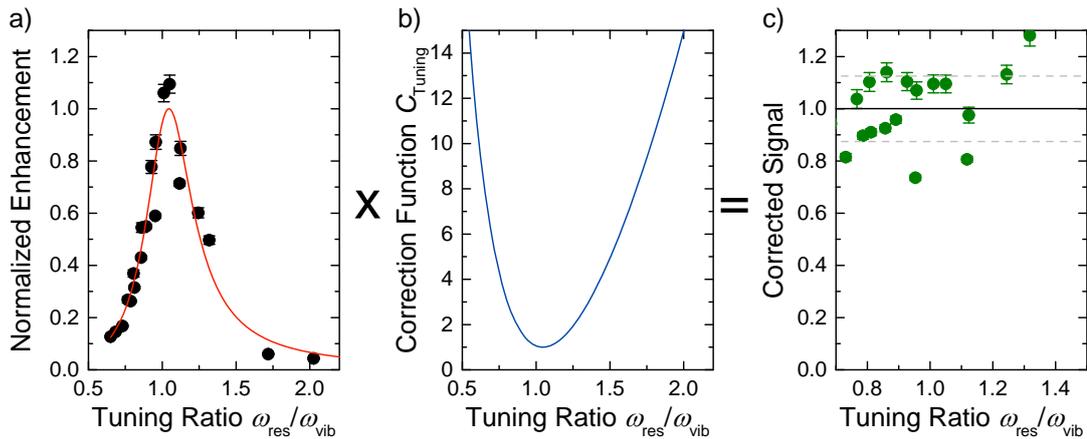


Abbildung 3.11: Ermittlung einer Korrekturfunktion C_{Tuning} um den Einfluss der relativen Bandenposition auf das SEIRA-Signal zu korrigieren: a) Normierter Verstärkungsfaktor, berechnet aus zwei der drei Stärksten CBP-Banden. An die Messdaten wurde das in Abschnitt 2.5.3 eingeführte Modell zur Beschreibung der LSPR-Linienform *gefittet* (rote Linie). Bildet man den Kehrwert der erhaltenen *Fitfunktion*, so erhält man die gewünschte Korrekturfunktion C_{Tuning} , welche in (b) gezeigt ist. Korrigiert man die in (a) gezeigten Werte mit der in (b) gezeigten Korrekturfunktion, so erhält man die korrigiert Verstärkung (c). Der 1σ -Fehlerbereich ist durch graue horizontale Linien angedeutet. (Abgeändert aus der *Supporting Information* von Referenz [113].)

3.5.1.3 Ursprung des Signals

Um einen exakten Verstärkungsfaktor zu berechnen, muss abschließend noch geklärt werden, welche Moleküle zum gemessenen Signal wie stark beitragen. Einen ersten Hinweis liefert hier die Nahfeldverteilung, welche in Abbildung 3.12 gezeigt ist. Betrachtet man das Nahfeld der einzelnen Antenne, so erkennt man zwei identische *Hot-Spots* an den beiden Spitzen der Antenne. In den Verteilungen der Dimere ist zu erkennen, dass ab einer Lückengröße von 20 nm die außen gelegenen *Hot-Spots* an Bedeutung verlieren und bei einer Lückengröße von 10 nm bereits eine mehr als 20-mal geringere Intensität aufweisen als der zentrale *Hot-Spot* in der Mitte des Dimers. Die Intensität in der Lücke der Dimere nimmt wie bereits in Abbildung 3.2 gezeigt mit kleiner werdender Lücke deutlich zu. Die Intensität der beiden *Hot-Spots* an den äußeren Enden hingegen erfährt aufgrund der starken Verschiebung der Ladungsträgerkonzentration hin zum Zentrum des Dimers eine leichte Abschwächung. Daher kann vereinfacht angenommen werden, dass bei einer Verringerung der Lückengröße das Signal der CBP-Schicht in zunehmendem Maße von den wenigen Molekülen innerhalb der Lücke generiert wird.

Um diesen Effekt zu quantifizieren wurden zusätzliche FDTD-Simulationen durchgeführt, in denen nur die Lücke mit CBP gefüllt wurde, nicht jedoch der Rest der

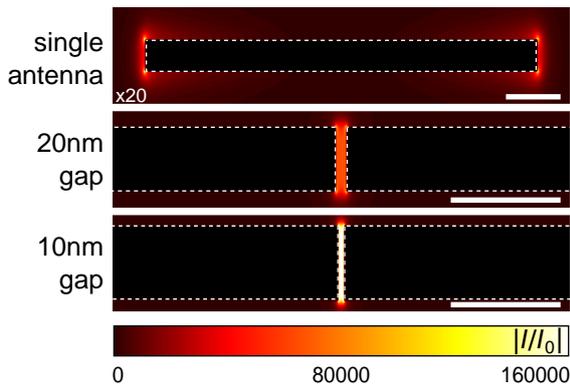


Abbildung 3.12: Nahfeldverteilung einer einzelnen Antenne, sowie zweier Dimere mit Lücken von 20 und 10 nm. Mit kleiner werdender Lücke ist eine zunehmende Konzentrierung des Nahfeldes innerhalb der Lücke zu erkennen. Die beiden äußeren *Hot-Spots* spielen in diesem Fall eine untergeordnete Rolle. Die Nahfeldintensität der einzelnen Antenne wurde mit dem Faktor 20 multipliziert. Die Maßstableiste hat eine Länge von 100 nm.

Antennen und des Substrats. In Abbildung 3.13a ist das Spektrum eines Dimers mit einer Lücke von 15 nm mit reduzierter CBP-Bedeckung verglichen mit dem Spektrum voller CBP-Bedeckung. Aufgrund der unterschiedlichen Menge an CBP ist eine leichte Verschiebung der Plasmonenresonanz zu erkennen. Vergleicht man die basislinienkorrigierten Schwingungsspektren der beiden CBP-Bedeckungen, so wird deutlich, dass mehr als die Hälfte des Signals innerhalb der kleinen Region der Lücke generiert wird, obwohl der Volumenanteil nur einen Bruchteil der gesamten CBP Menge ausmacht. Korrigiert man die ausgelesenen Intensitäten noch mit der im vorherigen Abschnitt diskutierten Korrekturfunktion, so erhält man den in Teil b) der Abbildung gezeigten Bruchteil des Signals C_{gap} , welcher aus der Lückenregion entstammt. Die in Abbildung 3.13b gezeigten Werte von C_{gap} beruhen auf der Auswertung der stärksten Schwingungsbande bei 1450 cm^{-1} . Eine Auswertung der anderen Schwingungsbanden liefert nahezu identische Werte. Bei großen Lücken entfällt nur ca. 20% des gemessenen Signals auf Moleküle innerhalb der Lücke. Verringert man diese, so lässt sich dieser Anteil auf bis zu 80% steigern. In diesem Bereich wird das komplette gemessene Signal dominiert von nur einem Bruchteil der verwendeten Moleküle. Ab einer Lückengröße von ca. 10 nm geht dieser Wert in Sättigung. Erklären lässt sich dies anhand der verwendeten Geometrie: Es wurde angenommen, dass eine 5 nm dicke CBP-Schicht die Dimere bedeckt (siehe Abbildung 3.8). Dies hat zur Folge, dass bei Lücken kleiner 10 nm die Anzahl an Molekülen proportional mit der Lückengröße abnimmt. Das in Sättigung gehende Signal ist also so zu interpretieren, dass bei kleinen Lücken der Anteil des in der Lücke generierten Signals konstant bleibt, aber dieses Signal von immer weniger Molekülen stammt. Würde man die Schichtdicke verringern, so würde die Sättigung erst bei kleineren Lücken und bei einem höheren Anteil einsetzen.

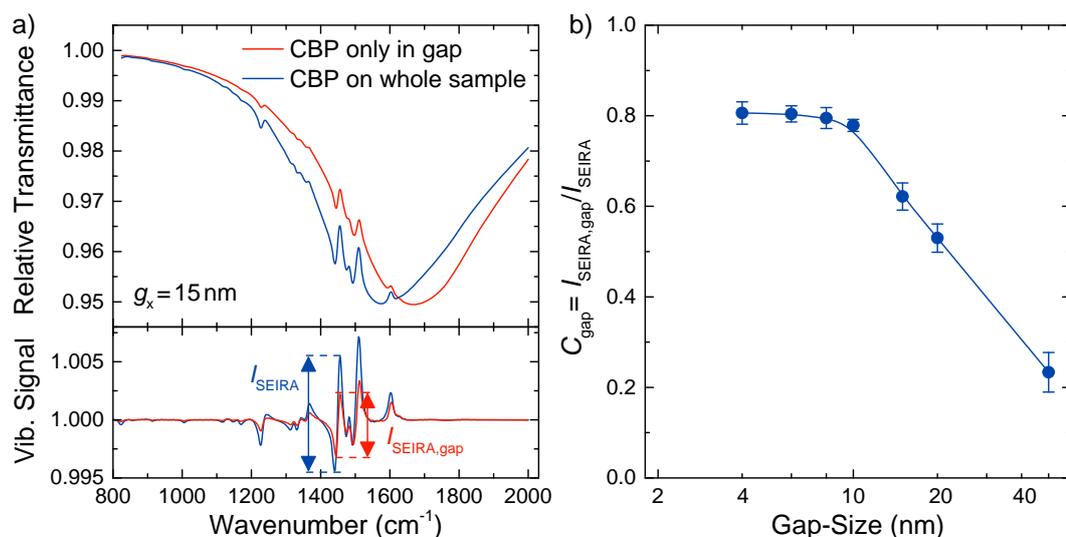


Abbildung 3.13: a) Vergleich zwischen Spektren eines Dimers mit einer 15 nm Lücke mit homogener CBP-Bedeckung mit einem Dimer mit selektiver CBP-Bedeckung. Bei der selektiven Bedeckung wurde lediglich die Region innerhalb der Lücke mit einer 5 nm Schicht bedeckt. Das basislinienkorrigierte Schwingungsspektrum zeigt, dass mehr als die Hälfte des gemessenen Signals innerhalb der Lücke entsteht. b) Anteil des aus der Lücke stammenden Signals C_{gap} als Funktion der Lückengröße. Unterhalb von 10 nm geht der Anteil bei etwa 80% in Sättigung. (Teil (b) wurde abgeändert aus der *Supporting Information* von Referenz [113] übernommen.)

3.5.1.4 Verstärkungsfaktor

Liest man die basislinienkorrigierten CBP-Signale aus den Spektren der Dimere aus und korrigierte diese Signalstärke mit den in den vorangegangenen Abschnitten gezeigten Korrekturen C_{Tuning} und C_{gap} , so lässt sich nach folgender Formel ein Verstärkungsfaktor der CBP-Moleküle innerhalb der Lücke angeben

$$EF = \frac{I_{\text{SEIRA}} \cdot C_{\text{gap}}}{I_{\text{Ref}}} \times \frac{A_0}{A_{\text{gap}}} \times C_{\text{Tuning}}. \quad (3.5.1)$$

I_{SEIRA} steht für den basislinienkorrigierten *Peak-to-Peak*-Wert der verstärkten Signalbande, I_{Ref} für den selbigen aus der Referenzmessung. Des Weiteren geht die Größe des verwendeten Messflecks (A_0) in die Berechnung ein, welche in diesem Fall durch die verwendete Blende auf $A_0 = 15 \times 15 \mu\text{m}^2$ begrenzt wurde. A_{gap} gibt die innerhalb der Lücke mit CBP bedeckte Fläche an, welche bereits in Abbildung 3.8 zu sehen war. Für die Berechnung des Verstärkungsfaktors der Simulationen kann alternativ auch direkt die Simulation mit reduzierter CBP-Bedeckung aus Abschnitt 3.5.1.3 verwendet werden, wodurch die Korrektur C_{gap} nicht angewendet werden muss. Da C_{gap} anhand dieser Simulationen

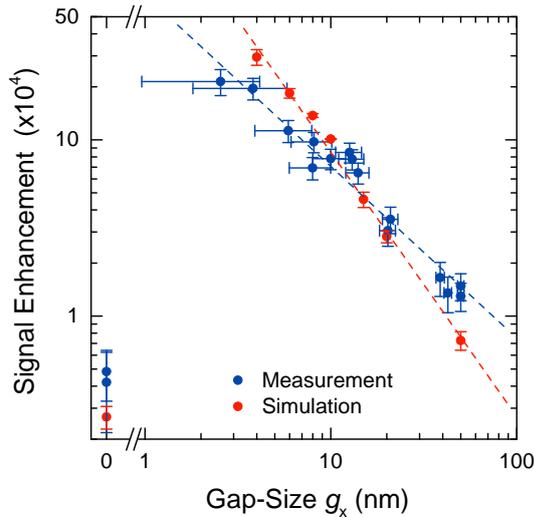


Abbildung 3.14: Gemessene (blau) und simulierte (rot) Signalverstärkung der stärksten CBP-Bande bei 1450 cm^{-1} von Molekülen innerhalb der Lücke eines Nanoantennen-Dimers für verschiedene Lückengrößen. An die Daten wurde das Potenzgesetz $EF \propto A \times g_x^m$ gefittet. Die Fehlerbalken der Simulationen resultieren aus der Berechnung des Verstärkungsfaktors (siehe Abschnitt 3.5.1.2). (Abbildung entnommen aus Referenz [113].)

berechnet wurde, liefern beide Methoden exakt das gleiche Ergebnis. Jeder in Abbildung 3.14 gezeigte Wert entstammt aus der Messung oder der Simulation eines unterschiedlichen Dimers. Verwendet wurde nur die stärkste CBP-Bande um den Fehler durch Rauschen zu minimieren. Für große Lücken im Bereich von 50 nm ergibt sich ein Verstärkungsfaktor EF von ca. 10 000 welcher mit Verkleinerung der Lücke auf mehr als $EF = 200\,000$ im Falle des Experiments und mehr als $EF = 250\,000$ im Falle der Simulation ansteigt. Der Verstärkungsfaktor gibt einen gemittelten Wert für alle Moleküle innerhalb der Lücke an. Für große Lücken kann der maximale Verstärkungsfaktor leicht höher liegen als dieser Mittelwert, da die Feldverstärkung innerhalb der Lücke nicht konstant ist. Für kleine Abstände hingegen bildet sich innerhalb der gesamten Lücke, ähnlich wie bei einem Plattenkondensator, ein konstantes Feld aus, sodass der Verstärkungsfaktor innerhalb der Lücke für alle Moleküle identisch ist.

Da die Signalverstärkung wie in Abschnitt 2.7.2 beschrieben mit der Nahfeldintensität ansteigt, wurde das allgemeine Potenzgesetz $EF \propto |E|^2 = A \times g_x^m$ an die gemessenen und simulierten Verstärkungsfaktoren *angefittet* und das Ergebnis als gestrichelte Linie in das Schaubild eingezeichnet. Das Ergebnis des *Fits* ist die Steigung $m_{\text{exp}} = -0.97 \pm 0.06$ der experimentellen Werte, sowie $m_{\text{sim}} = -1.50 \pm 0.05$ der simulierten Werte, was zu einer Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke von $E_{\text{exp}} \propto g_x^{-0.49}$ beziehungsweise $E \propto g_x^{-0.75}$ führt.

Vergleicht man das gewonnene Resultat mit Experimenten aus der Literatur, so findet man ähnliche Werte beispielsweise bei der oberflächenverstärkte Raman-Streuung (siehe Referenz [110]). In diesem Experiment wurden gekoppelte Gold-Dreiecke⁴ untersucht und, analog zum hier vorgestellten Experiment, der Einfluss

⁴Im englischen werden diese Strukturen aufgrund ihrer geometrischen Ähnlichkeit zu einer Fliege, als *bowtie-antennas* bezeichnet.

der Lückengröße auf das gemessene SERS-Signal ausgewertet. Die Ergebnisse wurden mit demselben Potenzgesetz beschrieben, was eine Steigung von $m_{\text{Raman}} = -2.2 \pm 0.1$ ergab. Zum Vergleich mit dem hier ermittelten Wert muss berücksichtigt werden, dass die Signalverstärkung von Raman-Banden mit der vierten Potenz der lokalen elektrischen Feldverstärkung skaliert [20, 132, 133]. Dies führt zu einer Abhängigkeit des elektrischen Feldes von $E \propto g_x^{-0.56}$ und damit zu ähnlichen Resultaten.

Anhand der Geometrie der Dimere (w, h, g_x), sowie der molaren Masse (M_{CBP}) und der Dichte (ρ_{CBP}) von CBP [51], lässt sich die Molekülanzahl innerhalb der Lücke,

$$N = \frac{w \times h \times g_x \times \rho_{\text{CBP}}}{M_{\text{CBP}}} \times N_A \quad (3.5.2)$$

abschätzen. Die kleinsten verwendeten Lücken ($g_x = 3 \text{ nm}$) bieten nach dieser Berechnung noch Platz für weniger als 30 000 Moleküle, welche in den gemessenen Spektren problemlos nachweisbar und charakterisierbar waren. Aufgrund des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses sollte ein Nachweis einer kleineren Menge an Molekülen mit $N < 10\,000$ immer noch möglich sein, was einer Molekülmenge im Zeptomol Bereich entspricht. Durch Verwendung leistungsstärkerer Lichtquellen, wie beispielsweise Quantenkaskadenlaser [134] oder OPO-Laser [135], kann das Rauschen weiter reduziert und damit das Detektionslimit weiter verbessert werden.

3.5.2 Verschiebung der plasmonischen Resonanzfrequenz

Um die Diskrepanz der beiden Steigungen m_{exp} und m_{sim} (Abschnitt 3.5.1.4) zu erklären ist es sinnvoll ebenfalls die Verschiebung der plasmonischen Resonanzfrequenz zu betrachten. Durch das Aufbringen der Molekülschicht wird die Umgebung der Nanoantenne verändert – der Brechungsindex wird von $n_{\text{Luft}} \approx 1$ auf $n_{\text{CBP}} \approx 1.7$ [136] erhöht, was eine Rotverschiebung der Plasmonenresonanz hervorruft. Durch Vergleich der Resonanzfrequenzen vor und nach dem Bedampfen der Probe kann diese Verschiebung quantifiziert werden, was in Abbildung 3.15 gezeigt ist. Betrachtet man die simulierte Verschiebung der Resonanzfrequenz, so erkennt man, dass diese kommend von großen Lücken monoton ansteigt. Der anfängliche Wert von ca. $\Delta\omega_{\text{res}} = 50 \text{ cm}^{-1}$ kann durch eine Verkleinerung der Lücke auf bis zu $\Delta\omega_{\text{res}} = 250 \text{ cm}^{-1}$ gesteigert werden. Ähnlich wie bereits in Abbildung 3.13 ist das Einsetzen einer Sättigung bei einer Lückengröße von 10 nm zu beobachten. Die Erklärung ist, identisch wie zuvor, das stark verringerte CBP-Volumen innerhalb der Lücke unterhalb von 10 nm. Die Rotverschiebung bleibt also unterhalb von 10 nm unverändert, wird aber hauptsächlich von einer immer kleiner werdenden Menge von Molekülen hervorgerufen. Betrachtet man

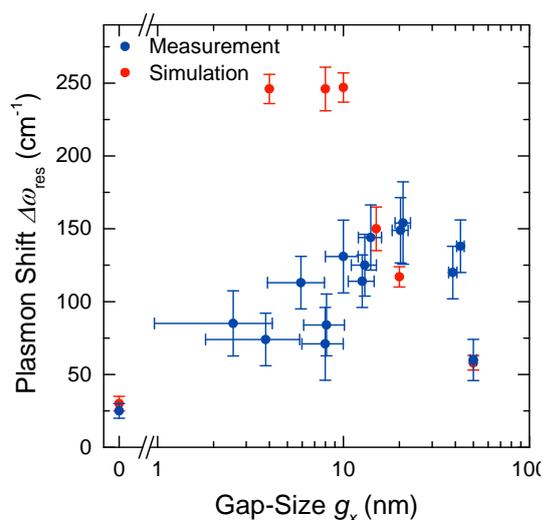


Abbildung 3.15: Verschiebung der plasmonischen Resonanzfrequenz $\Delta\omega_{\text{res}}$ aufgrund der CBP-Schicht. Die Simulationen zeigen von großen Lücken kommend einen monotonen Anstieg und eine Sättigung unterhalb von $g_x = 10$ nm. Die experimentellen Daten hingegen zeigen unterhalb von $g_x = 20$ nm eine deutliche Abweichung von diesem Verhalten. (Abbildung entnommen aus Referenz [113].)

hingegen die experimentell gemessenen Verschiebungen der Resonanzfrequenz, so ergibt sich ein vollkommen anderes Bild: Kommend von großen Lücken ist ein ähnlicher Anstieg wie in den Simulationen zu beobachten. Unterhalb von 20 nm nimmt die Verschiebung jedoch wieder ab und der maximale gefundene Wert liegt mit $\Delta\omega_{\text{res}} = 150 \text{ cm}^{-1}$ deutlich unter dem Maximum der Simulationen.

Eine naheliegende Erklärung für dieses Verhalten ist die CBP-Bedeckung, welche für die Simulationen als ideal, also eine homogene Schichtdicke von 5 nm, angenommen wurde. Da das Bedampfen unter nahezu senkrechtem Einfall stattfand, ist es aber unwahrscheinlich, dass sich innerhalb der Lücke eine so große CBP-Menge angesammelt hat. Eine Vernachlässigung der Diffusion der CBP-Moleküle würde zu einer wesentlich geringeren CBP-Bedeckung innerhalb der Lücken führen. In diesem Fall wäre die Lücke vom Substrat her bis zu einer Höhe von 5 nm gefüllt. Nimmt man die Rotverschiebung der Resonanzfrequenz als Anhaltspunkt für die Molekülmenge innerhalb der Lücke und nimmt weiterhin an, dass diese direkt proportional dazu ist, so ergibt sich aus Abbildung 3.15, dass nur etwa ein Drittel der bisher angenommenen Molekülanzahl bei der kleinen gemessenen Lücke vorhanden ist. Dies würde den geringeren Verstärkungsfaktor im Vergleich zu den Simulationen bei kleinen Lücken erklären. Die minimale Anzahl an nachgewiesenen Molekülen würde sich unter diesen Annahmen auf unter 10 000 verkleinern.

3.5.3 Veränderung der CBP-Schicht

Ein weiterer Hinweis auf die unvollständige CBP-Bedeckung innerhalb der Lücken liefert eine Wiederholung der Messungen nach mehreren Monaten. Es ist bekannt [137], dass sich CBP-Schichten bei längerer Lagerung selbst unter UHV-Bedingungen verändern. Es wurde sowohl das Diffundieren der CBP-Moleküle, als

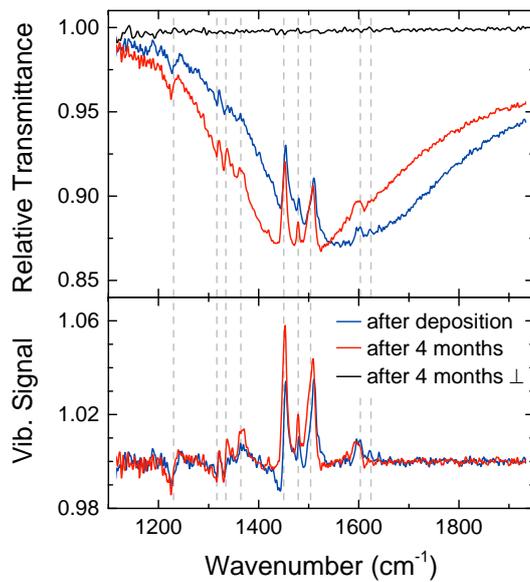


Abbildung 3.16: IR-Spektrum sowie basislinienkorrigierte Schwingungsspektrum eines Dimers direkt nach dem Bedampfen der CBP-Schicht, sowie vier Monate danach. Die vergrößerte Verschiebung der Resonanzfrequenz und die vergrößerten Intensitäten der Schwingungsbanden legen nahe, dass sich die Menge an CBP-Molekülen innerhalb der Lücke vergrößert hat. Die Spektren wurden nicht, wie die zuvor gezeigten, mit Synchrotronstrahlung aufgenommen und können daher aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Aufbauten nicht direkt mit diesen verglichen werden.

auch das Ausbilden kleiner polykristalliner Bereiche beobachtet. Vergleicht man die Messungen eines Dimers unmittelbar nach dem Aufdampfprozess mit einer Messung nach ca. vier Monaten (siehe Abbildung 3.16), so erkennt man deutliche Unterschiede. Zum einen ist eine zusätzliche Verschiebung der Resonanzfrequenz von ca. $\Delta\omega_{\text{res}} = 90 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, zum anderen eine deutliche Vergrößerung der Intensität der Schwingungsbanden. Um auszuschließen, dass sich die absolute CBP-Menge im Umkreis der Dimere vergrößert hat wurde zusätzlich eine Messung unter senkrechter Polarisierung durchgeführt, welche ebenfalls in Abbildung 3.16 gezeigt ist. Da die Messung unter senkrechter Polarisierung keinerlei Schwingungsbanden zeigt, kann eine erhöhte CBP-Menge in der Umgebung des Dimers ausgeschlossen werden. Die Veränderungen sind also auf eine Umverteilung der CBP-Moleküle zurückzuführen. Führt man das Experiment mit einer einzelnen Antenne anstelle eines Dimers durch, so sind deutlich kleinere Unterschiede hinsichtlich der Verstärkung zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass sich die CBP-Menge innerhalb der Lücke vergrößert hat. Vergleicht man die plasmonische Resonanzverschiebung und den Verstärkungsfaktor des nach vier Monaten gewonnenen Spektrums mit denen der Simulationen, so zeigt sich in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung.

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass mittels photochemischem Wachstum Nanoantennen-Dimere mit einer Lücke von bis zu 3 nm präpariert werden können und, dass die Verwendung dieser Dimere den Effekt der oberflächenverstärkten IR-Spektroskopie deutlich vergrößern kann. Im Vergleich zu einer einzelnen ungekoppelten Nanoan-

3.5 Antennenverstärkte Molekülsignale

tenne konnte die Signalverstärkung um mehr als eine Größenordnung verbessert werden, was die Detektion und spektrale Charakterisierung von ca. 10 000 Molekülen ermöglicht. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die simultane Detektion von mehreren Schwingungsbänden innerhalb des *Fingerprint*-Bereichs mit nur einer Messung möglich ist, was eine Grundvoraussetzung für die sichere Identifizierung und Charakterisierung unbekannter Substanzen ist. Die gemessenen Daten wurden mit FDTD-Simulationen verglichen, was mit abnehmender Lücke zu zunehmenden Unterschieden führte. Die Unterschiede konnten auf Probleme bei der homogenen Befüllung der Lücken mit dem verwendeten Molekül zurückgeführt werden.

3 Nanoantennen-Dimere als SEIRA-Substrat

4 Freistehende Nanoantennen

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, wie die Nahfeldkopplung zweier Nanoantennen genutzt werden kann, um die Nahfeldintensität und damit die Signalstärke oberflächenverstärkter Schwingungsbanden zu vergrößern. In dem vorliegenden Kapitel soll ein weiterer Weg dargelegt werden, welcher es ebenfalls ermöglicht die Nahfeldintensität einer Nanoantenne zu vergrößern.

In Abschnitt 2.5.4 wurde bereits diskutiert, dass ein Substrat mit einem hohen Brechungsindex zu einer ungewollten Polarisierbarkeit in der Umgebung der Nanoantenne führt, was die Antennenresonanzen zu geringeren Energien verschiebt, die Extinktion abschwächt und die Linienform verbreitert. So hat beispielsweise eine Nanoantenne, die auf dem gängigen Substrat Si präpariert wird eine nur etwa halb so große Extinktion wie eine identische Antenne auf einem CaF_2 -Substrat. Eine Möglichkeit, die vorteilhaften Eigenschaften von Silizium, wie beispielsweise die chemische Beständigkeit oder das breite spektrale Transmissionsfenster, mit den Vorteilen eines Substrates mit kleinem Brechungsindex zu kombinieren, ist die Verwendung freistehender Nanoantennen, die nur in einem möglichst kleinem Bereich mit dem Substrat verbunden sind. Solche Strukturen lassen sich beispielsweise mittels nasschemischen Ätzens [138] oder trockener Ätzprozesse, wie dem reaktiven Ionenätzen (RIE¹) [110, 139], herstellen. Derartige Strukturen wurden bereits erfolgreich in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie eingesetzt, wodurch die Sensitivität um eine Größenordnung gesteigert werden konnte [110, 139, 140]. Ebenfalls wurde gezeigt, dass der Nachweis einer Adsorbatschicht mittels der refraktometrischen Verschiebung einer LSPR durch Verwendung solcher Strukturen erheblich verbessert werden kann [141–144].

Nach einer kurzen Einführung in die verwendete Herstellungsmethode sollen die optischen Eigenschaften freistehender Nanoantennen untersucht und mit denen normaler Nanoantennen verglichen werden. Die auftretenden Unterschiede werden mittels eines einfachen Modells zweier interferierender Lichtstrahlen erklärt. Abschließend wird das oberflächenverstärkte Signal einer Monolage ODT für freistehende und normale Nanoantennen untersucht.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate sind bereits als Artikel in *ACS Photonics* veröffentlicht [67], dem viele der gezeigten Abbildungen entnommen sind.

¹Die Abkürzung leitet sich vom englischen *reactive-ion etching* ab.

4.1 Präparation freistehender Nanostrukturen

Die Herstellung der in diesem Kapitel verwendeten Proben wurde von ANDREA TOMA und MANOHAR CHIRUMAMILLA am *IIT* in Genua realisiert. Dazu wurde eine Kombination aus EBL und RIE verwendet. Im Vergleich zum nasschemischen Ätzen bringt die RIE-Methode einige Vorteile mit sich. Einer dieser Vorteile ist die Möglichkeit große Ätztiefen bei einem gleichzeitig sehr anisotropen Ätzverhalten zu erreichen, was zu steilen Kantenwinkeln führt. Ein anderer ist die genaue Vorhersage der Ätztiefe anhand der Ätzzeit. In einem ersten Schritt wurden Nanoantennen nach dem in Abschnitt 2.8 vorgestellten Verfahren hergestellt. Im vorletzten Schritt, dem Aufdampfen der Antennen wurde unterhalb der Goldschicht eine 3 nm dicke Titanschicht und oberhalb der Goldschicht eine 50 nm dicke Chromschicht aufgebracht. Die Titanschicht dient als Haftvermittler zwischen dem Si-Substrat und der Goldschicht, die Chromschicht als Ätzmaske für den RIE-Prozess. Nach der Entfernung des unbelichteten Fotolacks wurde die Probe in eine Ätzkammer eingeschleust. Anschließend wurde der eigentliche Ätzprozess gestartet. Dazu wurde ein Gasgemisch aus Schwefelhexafluorid (SF_6) und Octafluorcyclobutan (C_4F_8) in die Kammer eingeleitet. Durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung entsteht ein reaktives Plasma welches durch ein elektrisches Feld auf die Probe beschleunigt wird. Die Ätzreaktion wird nun durch aus SF_6 gebildeten Radikalen ausgelöst. Ähnlich dem Bosch-Verfahren wird das C_4F_8 -Gas durch das Plasma aktiviert wodurch sich auf den Substratoberflächen eine Polymer-Passivierungsschicht bildet. Dadurch werden die Seitenwände der geätzten Strukturen geschützt, was die Anisotropie des Prozesses gewährleistet. Der Ätzprozess wurde bei einem Druck von 10^{-3} mbar, einer Temperatur von 5°C und einer Leistung von 18 W durchgeführt. Abschließend muss die Chromschicht, die als Ätzmaske verwendet wurde, entfernt werden, was durch einen nasschemischen Ätzprozess bewerkstelligt wurde.

Da nicht vollständig entfernte Chromreste die weiteren Experimente, insbesondere die Präparation der ODT-Molekülschicht, beeinflussen können, wurden nach erfolgreicher Probenpräparation energiedispersive Röntgenspektroskopie-Messungen durchgeführt. Die Messungen wurden mit einem *Zeiss 1540 XB SEM*, welches mit einem *Thermo Scientific 60 mm² UltraDry Detector* ausgestattet ist, ebenfalls am *IIT* durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.1 gezeigt. Es wurden Spektren an drei verschiedenen Positionen aufgenommen, zwei davon an Positionen, an denen sich Antennen befinden, die dritte an einer leeren Stelle des Substrats (siehe Abbildung 4.1a). Die gefundenen Anregungen sind in Tabelle 4.1 zugeordnet. Die dominanteste Anregung ist die Si $\text{K}\alpha$ -Linie, welche in allen drei Spektren deutlich zu sehen ist. Eine weitere schwache Anregung wurde ebenfalls in allen Spektren gefunden und kann Kohlenstoffrückständen zugeordnet werden, welche durch Verunreinigungen häufig auf Proben zu finden sind. An den Messpositionen, die Antennen enthalten, sind

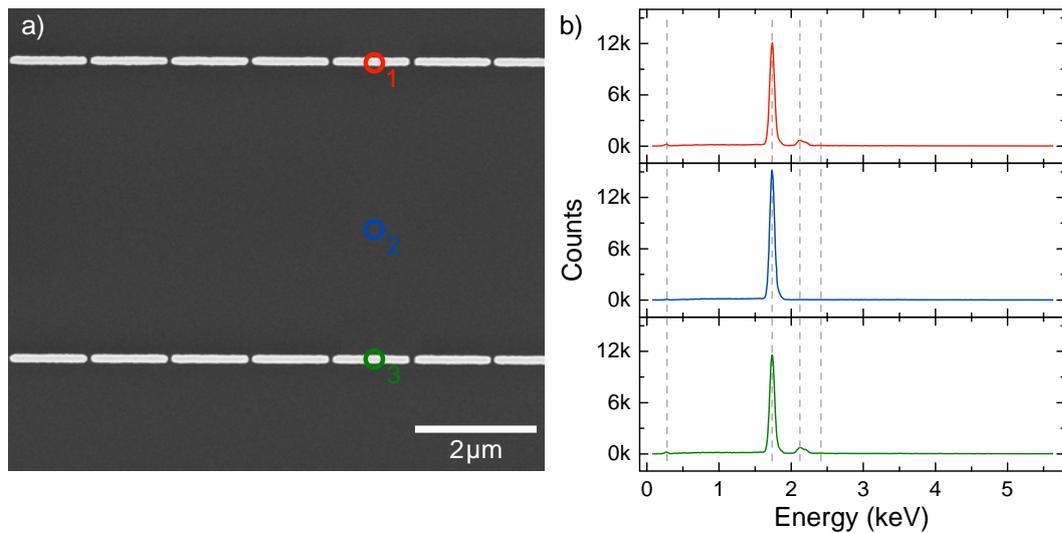


Abbildung 4.1: EDX-Spektrum nach dem Entfernen der Chromschicht, die als Ätzmaske für den RIE-Prozess genutzt wurde: a) zeigt eine SEM-Aufnahme, in der die drei Messstellen markiert sind, b) die dazugehörigen Spektren. In den zwei Spektren, die an Positionen mit Antennen aufgenommen wurden sind Gold und Si-Peaks zu sehen, in dem dritten Spektrum nur der Si-Peak. An keiner der drei Positionen konnte Chrom nachgewiesen werden. Die gefundenen Banden sind in Tabelle 4.1 den verschiedenen Atomen zugeordnet. (Abbildung entnommen aus der Supporting Information von [67].)

zusätzliche Peaks zu finden, die auf die Anwesenheit von Gold und Schwefel zurückzuführen sind. In keiner der Messungen konnte Chrom nachgewiesen werden, was die erfolgreiche Entfernung der Ätzmaske bestätigt.

4.1.1 Probenlayout

Für die Durchführung der Experimente wurden drei Proben angefertigt. Auf allen drei Proben wurden identische Antennen-Arrays mittels EBL präpariert, zwei davon wurden zusätzlich mit RIE behandelt. Die dritte Probe besteht daher aus konventionellen Antennen, die direkt auf dem Substrat liegen. Die Antennen-Arrays auf dieser Probe werden im Folgenden als planare Antennen bezeichnet und dienen als Vergleich um Veränderungen der optischen Eigenschaften sowie der SEIRA-Verstärkung zu quantifizieren.

Um zu verhindern, dass die freistehenden Antennen sich während den Experimenten von den Si-Sockeln lösen wurde ein relativ großer Antennenquerschnitt von $w \times L = 150 \text{ nm} \times L$ gewählt. Dieser garantiert zum einen eine hohe Stabilität der Strukturen, zum anderen führt eine breite Antenne, nach Gleichung 2.5.7 zu einem erhöhten Streuquerschnitt, da dieser mit dem Volumen der Antenne ansteigt, was sich in den folgenden Abschnitten als Vorteil herausstellen wird.

4 Freistehende Nanoantennen

Tabelle 4.1: Zuordnung der in den EDX-Spektren (Abbildung 4.1) gefundenen Anregungen. Die beiden charakteristischen Cr-Linien konnten in keinem der Spektren detektiert werden.

Anregung	Peak-Position (keV)	Vorhanden bei Messposition
C K α -Linie	0.277	1, 2, 3
Cr L α -Linie	0.573	–
Si K α -Linie	1.739	1, 2, 3
Au M-Linie	2.120	1, 3
S K α -Linie	2.41	1, 3
Cr K α -Linie	5.411	–

Die Länge der Antennen wurde zwischen 650 nm und 3 500 nm variiert, was zu Resonanzfrequenzen führt, die den ganzen mittelinfraroten Bereich abdecken. Die Höhe des Goldes wurde auf 100 nm festgesetzt, die Abstände der Antennen auf $d_x = 50$ nm in longitudinaler Richtung und $d_y = 5$ μ m in transversaler Richtung. Der longitudinale Abstand stellt dabei einen Kompromiss aus möglichst hoher Reproduzierbarkeit und möglichst kleiner Lücke dar, um die in Kapitel 3 diskutierten Vorteile einer kleinen Lücke auszunutzen. Der transversale Abstand wurde so gewählt, dass die in Abschnitt 2.5.6 vorgestellten kollektiven Anregungen möglichst außerhalb des Messbereiches liegen und somit keinen Einfluss auf die Messungen haben. Bei dieser Geometrie liegt die erste kollektive Anregung in transversaler Richtung bei

$$\lambda_{\text{kollektiv}} = \frac{n_{\text{Si}} \cdot p_y}{i} = \frac{3.41 \cdot 5 \mu\text{m}}{1} = 17.6 \mu\text{m}, \quad (4.1.1)$$

und damit außerhalb des Messbereiches. Höhere Ordnungen, sowie eine Kopplung in longitudinaler Richtung spielen eine untergeordnete Rolle [80].

Die Höhe des Si-Podests wurde anhand der Ätzzeit auf $h_p = 240$ nm festgesetzt, was durch Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen bestätigt wurde. Eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines der freistehenden *Arrays* ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die Aufnahmen wurden unter schrägem Einfall ($\theta = 45^\circ$) aufgenommen, sodass sowohl die Antennen als auch die darunterliegenden Podeste sichtbar sind. Anhand der Aufnahme und unter Berücksichtigung des Einfallswinkels lässt sich die Podesthöhe ebenfalls bestätigen. In Teil b) der Abbildung, in der ein Zoom auf zwei Antennen gezeigt ist, kann man erkennen, dass die Nanoantennen unterätzt wurden, also der Querschnitt der Si-Sockel etwas kleiner ist als der der Antennen. Dies hat den Vorteil, dass die Spitzen der Antennen, an denen die größte Feldverstärkung auftritt, frei von Silizium sind.

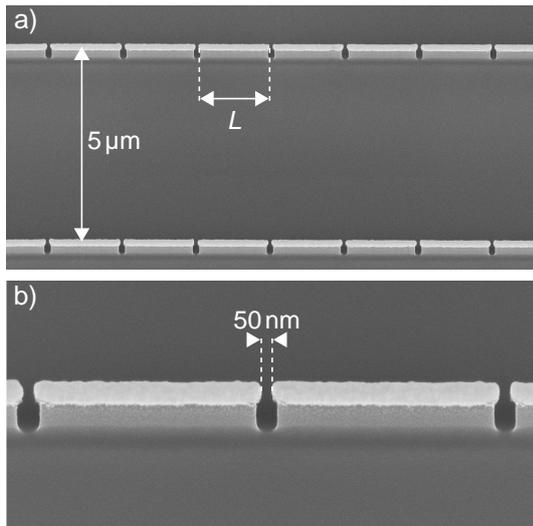


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines freistehenden Antennen-Arrays auf Silizium. Die Bilder wurden unter einem Winkel von 45° aufgenommen, wodurch der Si-Sockel unterhalb der Antennen gut zu sehen ist. Teil a) zeigt eine Übersicht von mehreren Antennen innerhalb des Arrays, in b) ist ein Zoom auf zwei Antennen zu sehen. Des Weiteren sind die Abstände zwischen den Antennen eingezeichnet, welche für alle Arrays in diesem Kapitel identisch sind. (Abgeändert aus [67].)

4.2 Optische Eigenschaften

Nach der Probenpräparation wurden die zwei verschiedenen Probenotypen in verschiedenen Messgeometrien untersucht. Prinzipiell stehen vier verschiedene Messgeometrien zur Verfügung: Reflexion und Transmission, jeweils mit den Antennen auf der Ober- oder Unterseite des Substrats. Da die beiden Transmissionsgeometrien zu identischen Spektren führen werden diese zu einem Fall zusammengefasst. Die drei verbleibenden Geometrien sind in Abbildung 4.3a schematisch für den Fall planarer und freistehender Antennen skizziert, in Teil b) der Abbildung sind die dazugehörigen Spektren gezeigt. Im Folgenden werden die verschiedenen Messgeometrien vorgestellt und die resultierende Linienform beschrieben. Alle in Abbildung 4.3 gezeigten Spektren wurden mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} mit je 200 Scans bei einem Messfleck von $50 \mu\text{m}$ im Durchmesser durchgeführt. Der Messfleck wurde dabei so ausgewählt, dass er vollständig mit Antennen bedeckt ist. Als Referenz wurde die Reflexion/Transmission des leeren Si-Substrates verwendet.

4.2.1 Transmissionsgeometrie

In Transmission (erste Zeile in Abbildung 4.3) unterscheiden sich die Linienform der planaren und freistehenden Antennen nur geringfügig: An der Resonanzfrequenz zeigt sich ein Minimum in der relativen Transmission, da die Antennen bei dieser Frequenz den höchsten Streu- und Absorptionsquerschnitt aufweisen. Von der leichten Verschiebung der Frequenz maximaler Streuung im Vergleich zur Frequenz maximaler Absorption (siehe Abschnitt 2.5.3) sei hier abgesehen, da dieser Effekt für die Beschreibung der Spektren eine untergeordnete Rolle spielt. Die Extinktion der Antennen wird zusätzlich vergrößert, da Licht, welches von

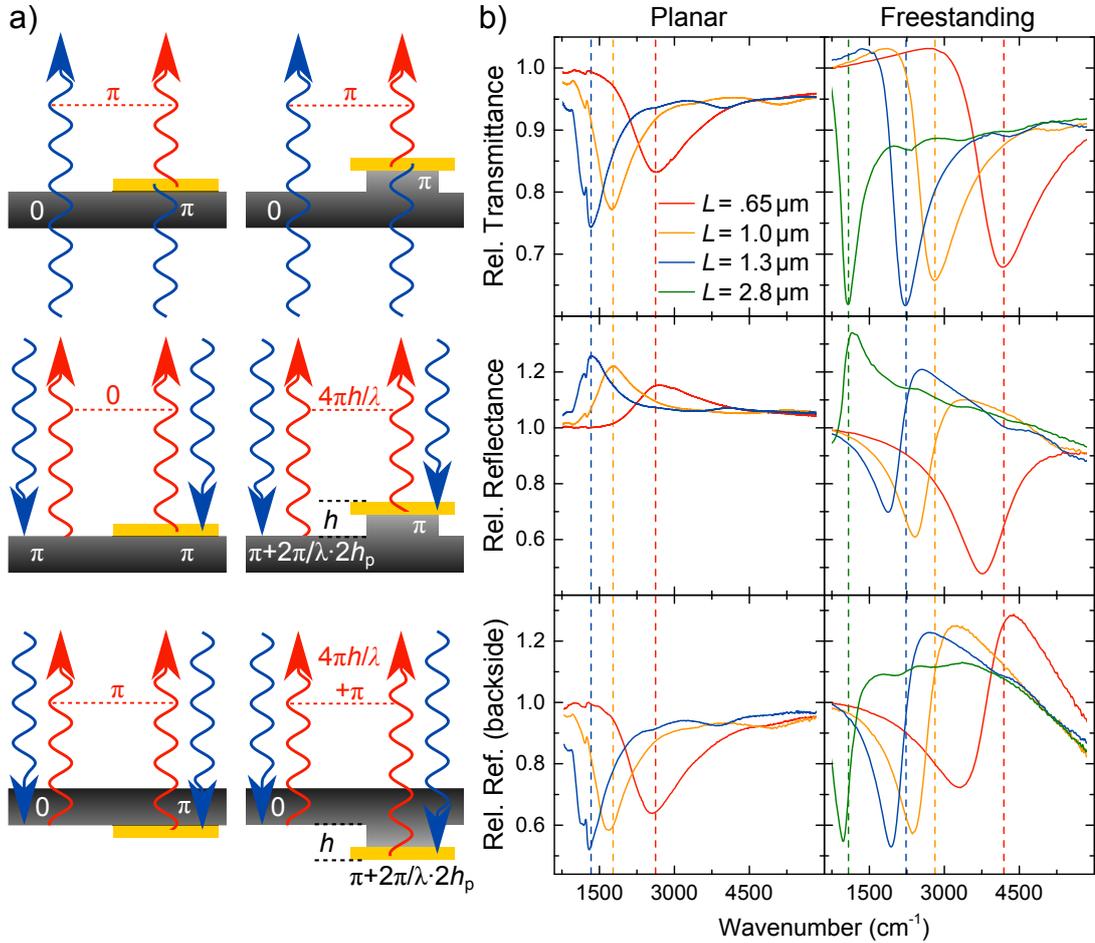


Abbildung 4.3: Relative Transmission, relative Reflexion und relative Reflexion der Rückseite planarer und freistehender Nanoantennen-Arrays verschiedener Länge. a) Schematische Darstellung der Messgeometrie: Einfallendes Licht wird teilweise am Substrat reflektiert/transmittiert und wechselwirkt teilweise mit den Antennen, was unter anderem einen Phasensprung von π an der Resonanzfrequenz verursacht. Das Podest der Antennen führt zu einem Gangunterschied und damit zu einer Phasenverschiebung. Der Unterschied in der Phase der beiden verschiedenen Pfade ist in rot gegeben, die Phasensprünge der einzelnen Pfade in weiß. b) Gemessene Spektren: Bei planaren Antennen treten die Minima/Maxima in der Transmission/Reflexion bei derselben Frequenz, der Resonanzfrequenz, welche durch vertikale Linien markiert ist, auf. Bei den freistehenden Antennen hingegen verursacht der Gangunterschied, der durch das Podest induziert wird, eine Verschiebung der maximalen/minimalen Reflexion. Da diese Phasenverschiebung wellenlängenabhängig ist, entstehen Bereiche erhöhter und verringerter Reflexion. (Abgeändert aus Referenz [67] übernommen.)

den Antennen in Vorwärtsrichtung gestreut wird, destruktiv mit Licht, welches ohne Wechselwirkung mit den Antennen die Probe passiert, interferiert. Dieser Effekt ist an der Resonanzfrequenz am stärksten, da hier die Phasenverschiebung, welche durch die Antennen induziert wird, genau $\Delta\phi_A(\omega_{\text{res}}) = \pi$ beträgt. Der Phasenverlauf der Elektronenoszillation innerhalb einer Nanoantenne wurde bereits in Abbildung 2.7c diskutiert. Um den Phasenverlauf des gestreuten Lichts zu berechnen, muss dieser mit dem Faktor zwei multipliziert werden, da zwischen der Anregung und der Elektronenoszillation die selbe Phasenverschiebung besteht wie zwischen der Elektronenoszillation und dem abgestrahlten Licht. Abseits der Resonanzfrequenz herrscht eine größere (bei höheren Frequenzen) beziehungsweise eine kleinere (bei niedrigeren Frequenzen) Phasenverschiebung, weshalb das Licht nicht vollständig destruktiv interferiert.

Für kleine Frequenzen unterhalb der Resonanzfrequenz weisen die freistehenden Antennen einen Bereich erhöhter Transmission auf, wo diese sogar über 100% ansteigt. Dies lässt sich durch eine verringerte Reflexion erklären, die Antennen fungieren also als eine Art Antireflexionsbeschichtung.

4.2.2 Reflexionsgeometrie

Neben der Transmissionsgeometrie wurden die beiden Proben ebenfalls in Reflexion untersucht. Hier ergeben sich wesentliche spektrale Unterschiede, je nachdem ob sich die Antennen oberhalb oder unterhalb des Substrates befinden.

4.2.2.1 Reflexion an der Oberseite

Bei der Transmissionsgeometrie ergab sich eine ähnliche Linienform der freistehenden und planaren Nanoantennen. In der Reflexion (zweite Zeile in Abbildung 4.3) sind diverse Unterschiede vorhanden, die sich auf die zusätzliche Wegdifferenz, welche durch den Antennensockel verursacht wird, zurückzuführen lassen. Betrachtet man die planaren Antennen, so erhält man einen Antennenpeak, der im Gegensatz zur Transmission nach oben zeigt, sein Maximum allerdings bei der gleichen Frequenz aufweist. Bei dieser Frequenz ist der Streuquerschnitt der Nanoantennen am größten, es wird also viel Licht zurück in den Detektor gestreut. Auch in diesem Fall ist es nützlich, neben dem Licht, welches von den Antennen reflektiert wird, ebenfalls Licht welches vom Substrat reflektiert in die Überlegung mit einzubeziehen. Da dieses Licht an einem Medium mit einem höheren Brechungsindex reflektiert wird kommt es dabei zu einer Phasenverschiebung von $\Delta\phi_S = \pi$, also zu der gleichen Phasenverschiebung wie durch eine Antenne, bei deren Resonanzfrequenz. Daher haben beide reflektierte Strahlen die gleiche Phasenbeziehung, wodurch diese konstruktiv miteinander interferieren können. Betrachtet man die freistehenden Antennen, so ergeben sich diverse Unterschiede: Beispielsweise zeigt das Antennen-Array mit Antennen der Länge von $1\ \mu\text{m}$

(orange Kurve) bei Frequenzen unterhalb der Resonanzfrequenz eine Reflexion kleiner eins, also eine kleinere Reflexion als das Si-Substrat, und bei Frequenzen oberhalb der Resonanzfrequenz eine erhöhte Reflexion verglichen mit dem Substrat. Um dies zu erklären muss man erneut die Phasenbeziehung der beiden Lichtstrahlen betrachten. Licht, welches am Substrat reflektiert wird erfährt wie bei den planaren Antennen auch, eine Phasenverschiebung von $\Delta\phi_{S,1} = \pi$. Zusätzlich zu diesem Phasensprung weist dieser Lichtpfad allerdings einen verlängerten Weg auf, der dem Doppelten der Höhe des Siliziumpodestes h_p entspricht, was gleichbedeutend mit einer frequenzabhängigen Phasenverschiebung von $\Delta\phi_{S,2}(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} \times 2h_p$ ist. Insgesamt ergibt sich also für das Substrat die Phasenverschiebung $\Delta\phi_S(\omega) = \Delta\phi_{S,1} + \Delta\phi_{S,2} = \pi + \frac{2\pi}{\lambda} \times 2h_p$. Bei der Antenne ergibt sich, wie bisher auch, eine Phasenverschiebung von $\Delta\phi_A(\omega_{\text{res}}) = \pi$ bei der Resonanzfrequenz, eine Phasenverschiebung kleiner π unterhalb der Resonanzfrequenz, sowie eine Phasenverschiebung größer π oberhalb der Resonanzfrequenz. Vergleicht man nun die Phasenverschiebung der beiden Pfade, so ergibt sich eine Differenz von $\Delta\phi(\lambda_{\text{res}}) = \Delta\phi_S - \Delta\phi_A = \frac{4\pi h_p}{\lambda_{\text{res}}}$, welche von der Höhe des Si-Podestes abhängt. Für Resonanzwellenlängen deutlich größer als die Podesthöhe ($\lambda_{\text{res}} \gg h_p$, grüne Kurve in 4.3b) wird $\Delta\phi$ klein, wodurch beide Teilstrahlen konstruktiv interferieren. In diesem Fall verhalten sich die freistehenden Antennen sehr ähnlich zu den planaren Antennen ($h_p = 0$), zeigen also eine erhöhte Reflexion bei der Resonanzfrequenz. Erreicht die resonante Wellenlänge hingegen einen Wert von $\lambda_{\text{res}} = 4h_p$, so ergibt sich eine Phasendifferenz von $\Delta\phi = \pi$, was zu einer gegenphasigen Beziehung der beiden Teilstrahlen und damit zu destruktiver Interferenz führt. In diesem Fall wird die Reflexion abgeschwächt, was zum Beispiel bei der roten Kurve in Abbildung 4.3b annähernd der Fall ist. Zwischen diesen beiden Extremfällen $0 < h_p < \frac{\lambda_{\text{res}}}{4}$ ergibt sich weder vollständig konstruktive noch vollständig destruktive Interferenz, was dazu führt, dass die Reflexion weder ein Maximum noch ein Minimum an der Resonanzfrequenz zeigt. Daher kann die Resonanzfrequenz anhand der Reflexionsspektren nicht bestimmt werden. In diesem Fall ist das Minimum der Reflexion immer unterhalb der Resonanzfrequenz, da die Phasendifferenz für Frequenzen unterhalb der Resonanzfrequenz zunimmt.

4.2.2.2 Reflexion an der Unterseite

Dreht man die Probe um 180° , so, dass der IR-Strahl zuerst das Substrat durchquert und dann an der Rückseite reflektiert wird, so ergeben sich einige Unterschiede: Im Falle der planaren Antennen kommt es bei der Reflexion am Substrat nicht wie bisher zu dem Phasensprung von π , da nun das Licht nicht am optisch dichteren, sondern am optisch dünneren Medium reflektiert wird. In diesem Fall ist kein Phasensprung vorhanden, es gilt also $\Delta\phi_S = 0$. Daher ist bei den planaren Antennen das Licht, welches vom Substrat reflektiert wird gegenphasig zu dem

von der Antenne resonant gestreuten Licht. Bei der Resonanzfrequenz ergibt sich also ein Minimum in der Reflexion, ähnlich dem Transmissionsspektrum. Bei den freistehenden Antennen gibt es einen weiteren Unterschied: Durch das Drehen der Probe ist nun nicht mehr der Pfad zum Substrat der Längere, sondern der Pfad, bei dem das Licht an den Antennen reflektiert wird. Die Phasendifferenz an der Resonanzfrequenz ergibt sich daher zu $\Delta\phi(\lambda_{\text{res}}) = \Delta\phi_{\text{S}} - \Delta\phi_{\text{A}} = \pi + \frac{4\pi h_{\text{p}}}{\lambda_{\text{res}}}$. Genau wie im Falle der Reflexion an der Oberseite ist die durch den Sockel zusätzlich entstandene Phasendifferenz vernachlässigbar, wenn $\lambda_{\text{res}} \gg h_{\text{p}}$. In diesem Fall ähnelt das Reflexionsspektrum erneut dem der planaren Antennen. Der zweite Spezialfall $\lambda_{\text{res}} = 4h_{\text{p}}$ führt nun zu einem Maximum der Reflexion, und ist am ehesten durch das rote Spektrum gegeben. Im Bereich zwischen diesen beiden Spezialfällen ist das Reflexionsspektrum an der Unterseite nicht durch das gespiegelte Reflexionsspektrum an der Oberseite gegeben. Zum Beispiel zeigt das Antennen-Array der Länge $1.3 \mu\text{m}$ (blau) ein sehr ähnliches Reflexionsspektrum für beide diskutierten Anregungsgeometrien. Dies lässt sich nur erklären, indem man den vollständigen Phasenverlauf der Nanoantennen berücksichtigt, was im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

4.2.3 Modell zur Beschreibung der optischen Eigenschaften

Ein einfaches Modell zur Beschreibung einer LSPR wurde im Theorieteil (Abschnitt 2.5.3) eingeführt. In diesem Abschnitt soll dieses Modell erweitert werden, um die optischen Eigenschaften freistehender Antennen zu beschreiben.

Der Einfachheit halber wird angenommen, dass die verwendeten Antennen kein Licht absorbieren, sondern nur einen von Null verschiedenen Streuquerschnitt aufweisen. Da die Antennen einen sehr großen Querschnitt $w \times h = 150 \times 100 \text{ nm}^2$ haben, ist dies eine sehr gute Annahme, welche ebenfalls durch FDTD-Simulationen bestätigt wurde. Diese zeigen, dass der Absorptionsquerschnitt mehr als eine Größenordnung kleiner ist als der Streuquerschnitt. Unter dieser Annahme lässt sich das mit der Antenne wechselwirkende Licht nach Gleichung 2.5.7 mit

$$I_{\text{A}}(\omega) = A \cdot \frac{\omega^4 \Gamma}{(\omega_{\text{res}}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 (\gamma + \omega^2 \Gamma)^2} \quad (4.2.1)$$

beschreiben. Die Intensität des Lichtes I_{S} , welches vom Substrat reflektiert wird, wird als frequenzunabhängig modelliert. Um nun die Reflexion des Gesamtsystems zu beschreiben muss man die Interferenz dieser beiden Lichtstrahlen berechnen. Daraus ergibt sich folgende Gleichung:

$$I(\omega) = I_{\text{A}}(\omega) + I_{\text{S}} + \sqrt{I_{\text{A}}(\omega) \cdot I_{\text{S}}} \cdot \cos(\Delta\phi) . \quad (4.2.2)$$

4 Freistehende Nanoantennen

Diese Gleichung ist gültig für die Reflexion an der Ober- sowie an der Unterseite. Der einzige Unterschied dieser beiden Fälle ist die Phasendifferenz $\Delta\phi$, welche gegeben ist durch

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= \phi_A - \frac{4\pi \cdot h_p}{\lambda} - \pi && \text{Reflexion an der Oberseite,} \\ \Delta\phi &= \phi_A + \frac{4\pi \cdot h_p \cdot n_{\text{eff}}}{\lambda} && \text{Reflexion an der Unterseite.} \end{aligned} \tag{4.2.3}$$

An der Resonanzfrequenz ergeben die Formeln die bereits in den vorhergehenden Abschnitten diskutierten Spezialfälle, mit einer Ausnahme: In dem Falle der Antennen auf der Unterseite des Substrates ist die optische Wegdifferenz eine andere als im Falle der Antennen auf der Oberseite des Substrates, da in einem Falle sich das Licht im Vakuum ausbreitet, im anderen aber innerhalb des Siliziumsockels. Dies wird durch einen effektiven Brechungsindex n_{eff} berücksichtigt, der das Verhältnis der beiden optischen Wegdifferenzen angibt. Da der Sockel Dimensionen hat, die wesentlich kleiner sind als die verwendeten Wellenlängen, ist n_{eff} deutlich kleiner als der Brechungsindex von Silizium $n_{\text{Si}} = 3.41$.

Setzt man Gleichung 4.2.3 und 4.2.1 in Gleichung 4.2.2 ein, so erhält man zwei Formeln zur Beschreibung der Reflexion an der Ober- und der Unterseite des Substrates. Dieses Modell wurde simultan an die Reflexion an der Unter- und Oberseite für drei verschiedene Antennenlängen *angefittet*. Die Ergebnisse der *Fits* sind in Abbildung 4.4a gezeigt. Es zeigt sich, dass das Modell die gemessenen Daten gut reproduzieren kann. Sowohl für hohe Resonanzwellenlängen, als auch für niedrige kann die Linienform gut wiedergegeben werden. Die aus dem *Fit* extrahierten *Fitparameter* sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Der Larmor-Zeitparameter nimmt mit länger werdenden Antennen zu, da dieser vom Volumen der Nanoantennen abhängt. Die elektronische Dämpfung γ variiert relativ schwach, was ebenfalls sinnvoll ist, da es sich dabei um einen Materialparameter handelt, der von der Goldqualität abhängt. Da sich alle drei *Arrays* auf derselben Probe befinden, sind hier nur kleinere Schwankungen der Goldqualität zu erwarten. Die extrahierte Podesthöhe liegt im Bereich von 340 – 385 nm, was ebenfalls gut zu der verwendeten Geometrie passt, in der die Podesthöhe zusammen mit der Antennenhöhe 340 nm entspricht. Betrachtet man den effektiven Brechungsindex n_{eff} so stellt man fest, dass dieser mit zunehmender Resonanzwellenlänge abnimmt. Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert ebenfalls die verwendete Geometrie: Der effektive Brechungsindex n_{eff} wurde eingeführt, da das Licht im Bereich des Sockels sich teilweise innerhalb des Siliziums ausbreitet. Da sich die Querschnittsfläche des Sockels bei zunehmender Antennenlänge im Vergleich zur quadrierten resonanten Wellenlänge deutlich weniger vergrößert, verliert der Bereich des Sockels, welcher einen hohen Brechungsindex aufweist, zu-

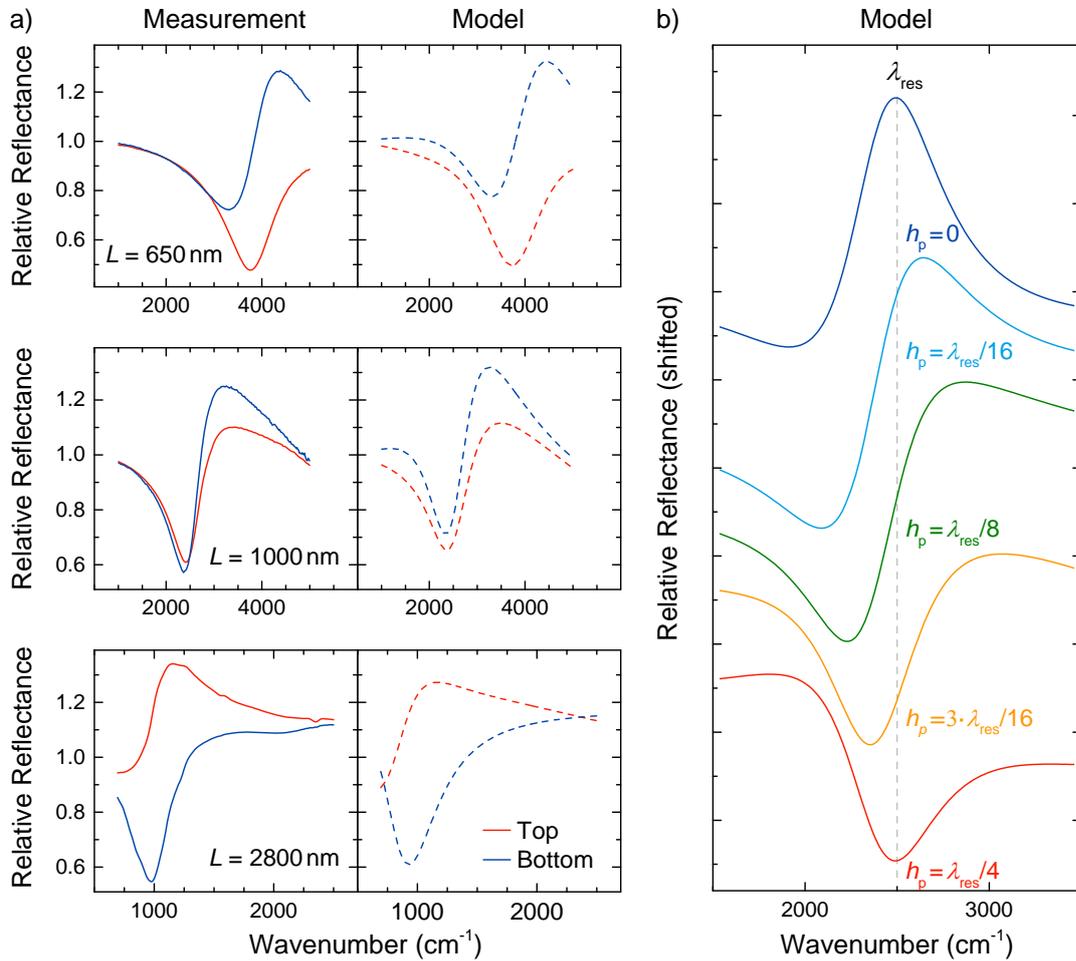


Abbildung 4.4: a) Experimentell bestimmte relative Reflexion mit Antennen auf der Oberseite (rot) und Unterseite (blau) des Substrates. An die Messdaten wurde das mit den Gleichungen 4.2.1 – 4.2.3 beschriebene Modell *angefittet*. Die zugehörigen *Fitparameter* sind in Tabelle 4.2 angegeben. Die gemessene Linienform lässt sich sehr gut durch das aufgestellte Modell beschreiben. (b) Einfluss der Podesthöhe auf das Reflexionsspektrum von Nanoantennen auf der Oberseite des Substrates. Bei kleiner Podesthöhe h_p ergibt sich der für Antennen typische Reflexionspeak nach oben, mit dem Maximum an der Resonanzfrequenz. Bei einer Podesthöhe von $h_p = \lambda_{\text{res}}/4$ erhält man ein Minimum in der Reflexion. Für $0 < h_p < \lambda_{\text{res}}/4$ ist weder ein einzelnes Maximum noch ein einzelnes Minimum zu beobachten. (Abgeändert aus Referenz [67] übernommen.)

4 Freistehende Nanoantennen

Tabelle 4.2: *Fitparameter* der in Abbildung 4.4 gezeigten *Fits* an Reflexionsspektren freistehender Antennen.

Länge (nm)	Γ ($1/\text{cm}^{-1}$)	ω_{res} (cm^{-1})	γ (cm^{-1})	h_{p} (nm)	n_{eff}
650	1.63×10^{-4}	4 634	330	340	2.3
1 000	1.84×10^{-4}	2 878	375	384	1.5
2 800	4.29×10^{-4}	983	363	360	1.3

nehmend an Bedeutung, was zu einer Reduzierung des effektiven Brechungsindex führt.

Neben der Beschreibung gemessener Spektren eignet sich das Modell ebenso zur Vorhersage der Linienform, beispielsweise für verschiedene Podesthöhen h_{p} , was in Abbildung 4.4b gezeigt ist. Dazu wurden alle anderen Parameter konstant gehalten und die Podesthöhe im Bereich $0 < h_{\text{p}} < \lambda_{\text{res}}/4$ variiert. Ähnlich wie im Experiment, in dem die Phasendifferenz $\Delta\phi(\lambda_{\text{res}}) = \frac{4\pi h_{\text{p}}}{\lambda_{\text{res}}}$ durch Variation der Resonanzwellenlänge variiert wurde, lässt sich die Linienform auch durch Variation von h_{p} von einer Reflexion bis hin zu einer Antireflexion variieren.

4.2.4 Effektiver Brechungsindex

Im Theorieteil (Abschnitt 2.5.4) wurde bereits auf den erheblichen Einfluss des Brechungsindex hingewiesen. Dieser lässt sich auch durch das partielle Entfernen des Substrates, wie es bei den freistehenden Antennen der Fall ist, beobachten. Wie man in Abbildung 4.5a, in der die optischen Eigenschaften einer planaren und einer freistehenden Antenne der gleichen Länge miteinander verglichen sind, erkennen kann, wird die plasmonische Resonanz durch Entfernen des Substrates deutlich zu größeren Frequenzen verschoben. Die Abhängigkeit der resonanten Wellenlänge λ_{res} von der Antennenlänge ist in Teil b) der Abbildung für Gold-Antennen auf diversen verschiedenen Substraten gezeigt. Ein Substrat mit einem hohen Brechungsindex, wie zum Beispiel Silizium ($n_{\text{Si}} = 3.41$), führt zu einem steilen Anstieg von λ_{res} mit zunehmender Länge. Durch das Entfernen des Siliziums in der näheren Umgebung kann die Steigung der Kurve gesenkt werden und hat für die freistehenden Antennen eine ähnliche Steigung wie für Antennen auf einem CaF_2 -Substrat, welches einen relativ kleinen Brechungsindex von $n_{\text{CaF}_2} = 1.41$ aufweist. Zum Vergleich ist des Weiteren das Verhalten auf einem Zinksulfid (ZnS)-Substrat, sowie das Verhalten von Antennen ganz ohne Substrat, gezeigt. Letzteres wurde anhand von FDTD-Simulationen berechnet, da eine Messung ohne Substrat experimentell kaum möglich ist. Die Vakuum-Linie zeigt die kleinste Steigung, die ermöglicht werden kann. Je kleiner der Brechungsindex des Substrates, desto kleiner ist also die resonante Wellenlänge bei gleicher Antennenlänge, oder, bei konstanter resonanter Wellenlänge kann

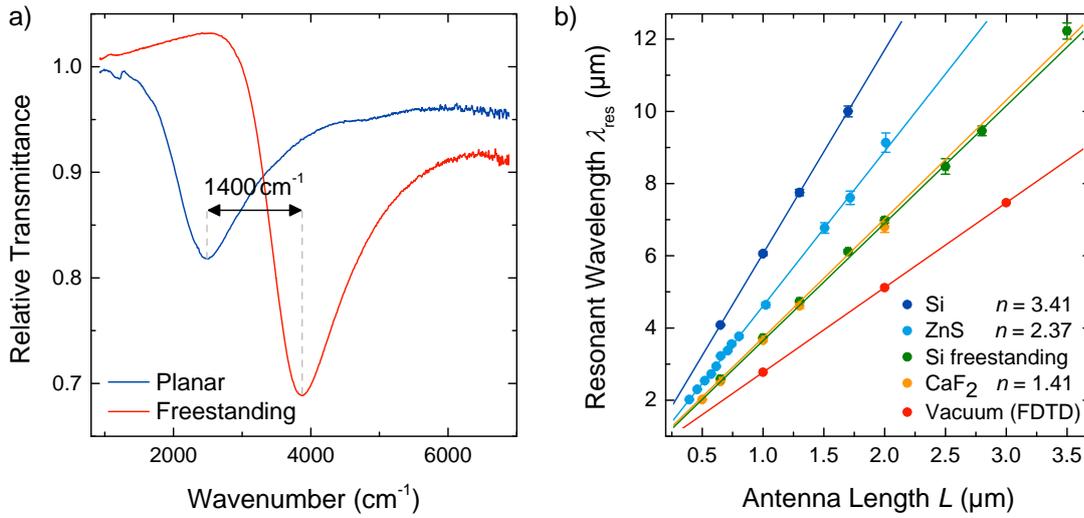


Abbildung 4.5: a) Vergleich der IR-optischen Eigenschaften eines freistehenden (rot) und eines planaren (blau) Nanoantennen-Arrays. Die Abmessungen der Antennen, insbesondere die Länge ($L = 650 \text{ nm}$) sind bei beiden Arrays identisch. b) Resonante Wellenlänge λ_{res} in Abhängigkeit der Antennenlänge L für Nanoantennen-Arrays ähnlicher Geometrie auf verschiedenen Substraten. Die roten Punkte (Vakuum) entstammen aus FDTD-Simulationen. An alle Kurven wurde die in Abschnitt 2.5.2 eingeführte Novotny-Gleichung angefitet. (Teil b) wurde abgeändert aus [67] übernommen.)

eine Antenne auf einem Substrat mit kleinerem Brechungsindex länger gemacht werden.

In Abschnitt 2.5.4 wurde das Konzept des effektiven Brechungsindex eingeführt. Dabei geht man davon aus, dass die Nanoantenne vollständig mit einem fiktiven Medium des effektiven Brechungsindex $n_{\text{eff}}^2 = \epsilon_{\text{eff}} = (n_{\text{Si}}^2 + n_{\text{Air}}^2)/2$ umgeben ist. Der effektive Brechungsindex einer Nanoantenne auf Silizium ist demnach $n_{\text{eff, Si}} = 2.51$, der von CaF₂ $n_{\text{eff, CaF}_2} = 1.22$. Da die Steigung der freistehenden Antennen auf einem Si-Substrat identisch mit der von planaren Antennen auf einem CaF₂-Substrat ist, ist auch der effektive Brechungsindex identisch. Dies erlaubt eine grobe Abschätzung des Anteils an Silizium, das in der näheren Umgebung der Nanoantennen noch vorhanden ist. Mit dem bekannten effektiven Brechungsindex lässt sich folgende Formel ableiten:

$$\epsilon_{\text{eff, CaF}_2} = \frac{n_{\text{CaF}_2}^2 + n_{\text{Air}}^2}{2} = x \cdot n_{\text{Si}}^2 + (1 - x) \cdot n_{\text{Air}}^2 = \epsilon_{\text{eff, Si freestanding}} \quad (4.2.4)$$

In der Gleichung wurde das arithmetische Mittel durch einen gewichteten Mittelwert ersetzt. Als Gewichtungsfaktor dient dabei der Volumenanteil x , der aus Silizium besteht, beziehungsweise der Anteil $(1 - x)$, welcher aus Luft besteht. Löst man diese Gleichung nach x auf, so erhält man einen Wert von $x = 4.6\%$.

Dies bedeutet, dass durch den Ansatz des RIE der Einfluss des Substrates von 50% auf lediglich 4.6% verringert werden konnte und deutet an, dass in den wichtigen *Hot-Spots* der Nanoantennen kein Silizium mehr vorhanden ist. Dies erlaubt es die vorteilhaften Eigenschaften von Silizium, wie beispielsweise die chemische Beständigkeit oder das breite spektrale Transmissionsfenster zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $20\ \mu\text{m}$ mit den Vorteilen eines Substrates mit einem kleinen Brechungsindex, wie beispielsweise den größeren Signalstärken und erhöhten Nahfeldern oder den größeren Strukturgrößen, welche leichter herzustellen sind, zu kombinieren.

Neben dem nun ausführlich diskutierten Einfluss auf die Resonanzfrequenz, beeinflusst das Umgebungsmedium ebenso die Extinktion einer Nanoantenne. Dies ist ebenfalls in Abbildung 4.5a deutlich zu erkennen, in der die freistehende Antenne eine nahezu doppelt so große Extinktion, verglichen mit der planaren Antenne, aufweist. Dies steht ebenfalls im Einklang mit der in Abschnitt 2.5.4 eingeführten Theorie.

4.3 Nahfeldverteilung

Um die Nahfeldverteilung der planaren sowie der freistehenden Nanoantennen-*Arrays* miteinander zu vergleichen wurden FDTD-Simulationen durchgeführt. Die Simulationen wurden mit Hilfe periodischer Randbedingungen (siehe Abschnitt 2.6.3) durchgeführt, was die Simulation von unendlich ausgedehnten *Arrays* ermöglicht. Im Experiment haben die verwendeten Nanoantennen-*Arrays* eine Größe von ca. $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$ was aufgrund der deutlich größeren Ausdehnung verglichen mit den betrachteten Wellenlängen ebenfalls als unendlich ausgedehnt angesehen werden kann. In der Simulation wurden die Antennen mit einer breitbandigen ebenen Welle angeregt, was einer guten Beschreibung des Experimentes entspricht. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Die Antennenlänge wurde dabei so gewählt, dass beide Antennen-*Arrays* bei identischer Frequenz ω_{res} resonant sind, um Vorhersagen zu treffen, wie eine Schwingungsbande bei dieser Frequenz verstärkt werden kann. Aufgrund des starken Einflusses des Substrates, welcher im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde, ergeben sich daraus deutliche Unterschiede in der Antennenlänge. So ergibt bei den freistehenden Antennen eine Länge von $1\ 000\ \text{nm}$ die gewünschte Resonanzfrequenz, bei den planaren führt eine Länge von $500\ \text{nm}$ bereits zu der gewünschten Resonanzfrequenz. Vergleicht man die Nahfeldamplitude der beiden verschiedenen Geometrien, so erhält man eine mehr als doppelt so starke Amplitude bei den freistehenden Antennen (siehe Abbildung 4.6). Dies ist zum einen auf die deutlich gesteigerte Länge der Antennen zurückzuführen, was zur Folge hat, dass an der Plasmonenoszillation deutlich mehr Elektronen beteiligt sind. Zum anderen an der geringeren Polarisierbarkeit des Substrates, was die Plasmonenoszillation deutlich weniger abschwächt. Ein weiterer Vorteil der frei-

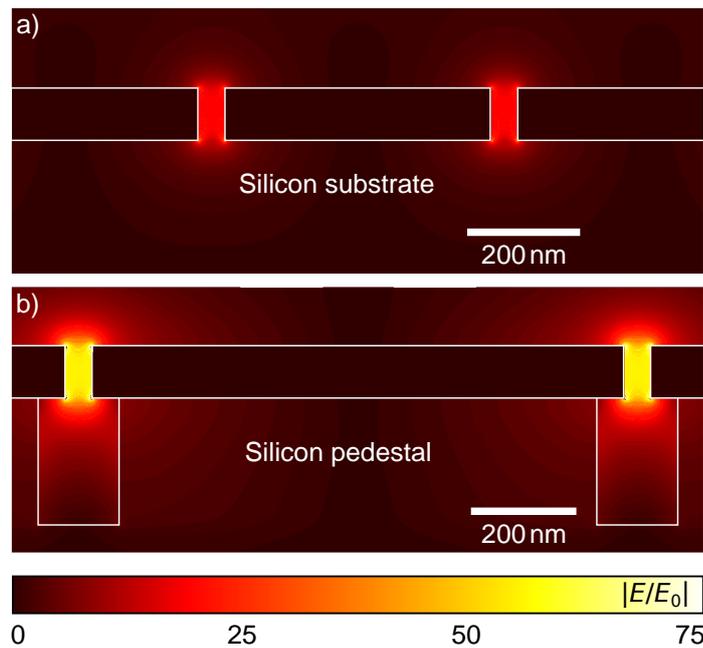


Abbildung 4.6: Nahfeldverteilung eines resonant angeregten planaren (a) und freistehenden (b) Nanoantennen-Arrays. Die Länge der Antennen innerhalb der beiden Arrays beträgt $L_{\text{planar}} = 500 \text{ nm}$ und $L_{\text{freestanding}} = 1000 \text{ nm}$ und wurde so gewählt, dass beide ein ähnliche Resonanzfrequenz aufweisen. Die maximale Nahfeldintensität der freistehenden Antennen ist mehr als doppelt so hoch als die der planaren, was die freistehenden Antennen zu einem hervorragend geeigneten Substrat für die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie macht. (Abbildung abgeändert entnommen aus Referenz [67].)

stehenden Antennen für SEIRA-Messungen ist die Zugänglichkeit des *Hot-Spots*: Die größte Nahfeldamplitude einer planaren Antenne befindet sich innerhalb des Substrates und ist daher nicht für Moleküle zugänglich. Bei den freistehenden Antennen hingegen sind die *Hot-Spots* komplett zugänglich für die Adsorption von Molekülen. Aus diesen Gründen sollten sich die freistehenden Antennen deutlich besser als Substrat für die oberflächenverstärkte Spektroskopie eignen.

4.3.1 Einfluss der Podesthöhe

Ein wichtiger Parameter, der bisher nur im Zusammenhang mit den Fernfeldeigenschaften der Nanoantennen diskutiert wurde, ist die Höhe des Podestes h_p . Diese beeinflusst nicht nur die Fernfeldeigenschaften, sondern hat auch einen erheblichen Einfluss auf die Nahfeldeigenschaften. Um dies zu untersuchen wurden Simulationen mit einer Podesthöhe im Bereich von $0 < h_p < 3000 \text{ nm}$ durchgeführt und die Nahfeldamplitude aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in

4 Freistehende Nanoantennen

Abbildung 4.7 zusammengefasst, in welcher der Verlauf der Nahfeldamplitude bei zwei verschiedenen Wellenlängen aufgezeichnet wurde. Qualitativ ergibt sich ein ähnlicher Verlauf bei beiden betrachteten Wellenlängen: Anfangs nimmt die Nahfeldamplitude mit zunehmender Podesthöhe zu, bis sie bei ca. $h_p = 400$ nm ein lokales Maximum erreicht. Der Anstieg lässt sich bei beiden Antennen durch den minimierten Substrateinfluss, also die reduzierte Polarisierbarkeit erklären und tritt für beide Kurven bei nahezu identischer Podesthöhe auf. Die Wellenlänge λ_1 der blauen Datenpunkte wurde so gewählt, dass die Amplitude dieses lokalen Maximums maximal ist, da die betrachtete Wellenlänge bei dieser Sockelhöhe exakt mit der resonanten Wellenlänge zusammenfällt. Erhöht man die Podesthöhe weiter, so ist bei beiden Kurven ein Abfall der Nahfeldamplitude zu beobachten. Betrachtet man nun die roten Datenpunkte, so stellt man fest, dass das Minimum der Kurve genau mit der Podesthöhe zusammenfällt, die einem Viertel der betrachteten Wellenlänge λ_2 entspricht. Bei größeren Podesthöhen steigt die Nahfeldamplitude erneut an und erreicht ihr Maximum, wenn die Podesthöhe ungefähr der Hälfte von λ_2 entspricht. Dieses Verhalten entspricht genau dem eines Hohlraumresonators, bei welchem sich bei Längen, die dem Vielfachen der halben Wellenlänge entsprechen, eine stehende Welle innerhalb des Resonators ausbilden kann. Von der Antenne gestreutes Licht wird vom Substrat reflektiert und kann anschließend erneut mit der Antenne wechselwirken. Entspricht die Podesthöhe genau der halben resonanten Wellenlänge, so entspricht die zurückgelegte Wegstrecke genau einer Wellenlänge (Hin- und Rückweg), sodass das Licht genau nach einer Schwingungsperiode erneut auf die Antenne trifft. Entspricht die Podesthöhe nur einem Viertel der Wellenlänge, so wird die Oszillation abgeschwächt, da der zurückgelegte Weg einer halben Wellenlänge entspricht. Die maximale Nahfeldamplitude erhält man demnach, wenn die Podesthöhe genau der Hälfte der resonanten Wellenlänge entspricht, was bei den roten Datenpunkten der Fall ist. Mit zunehmender Podesthöhe verschiebt sich die Resonanzfrequenz zu leicht niedrigeren Wellenlängen, weshalb das globale Maximum bei etwas niedrigeren Wellenlängen auftritt als das lokale Maximum bei $h_p = 400$ nm. Betrachtet man die blauen Punkte, so wird deutlich, dass das Minimum und Maximum dieser Kurve bei höheren Podesthöhen als erwartet auftritt. Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Die betrachtete Wellenlänge λ_1 liegt etwas höher als die resonante Wellenlänge, was bedeutet, dass Licht, welches von der Antenne gestreut wird, eine Phasenverschiebung aufweist, die kleiner als π ist (siehe auch Abbildung 2.7c). Durch Reflexion am Substrat kommt ein Phasensprung von π hinzu. Damit sich nun dennoch eine stehende Welle ausbilden kann, was nur möglich ist, wenn die Länge des Resonators einem Vielfachen von 2π entspricht, muss die Podesthöhe etwas größer als die halbe Wellenlänge gewählt werden. Bei Wellenlängen kleiner der Resonanzfrequenz verringert sich die optimale Podesthöhe entsprechend. Bei der roten Kurve ist die betrachtete Wellenlänge so gewählt, dass sie im Falle der optimalen Podesthöhe

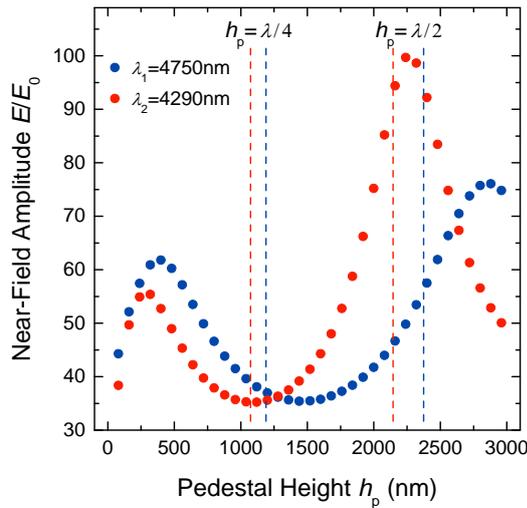


Abbildung 4.7: Nahfeldamplitude in Abhängigkeit der Podesthöhe h_p eines Nanoantennen-Arrays der Länge $L = 1000$ nm bei zwei verschiedenen Wellenlängen $\lambda_{1,2}$. Die Wellenlängen wurden so gewählt, dass einmal die Amplitude des lokalen Maximums bei ca. $h_p = 400$ nm maximal wird und einmal die des globalen Maximums bei ca. $h_p = 2250$ nm. Die horizontalen Linien markieren die Punkte, bei denen die Podesthöhe einem Viertel beziehungsweise der Hälfte der betrachteten Wellenlängen entspricht. (Abgeändert aus [67] übernommen.)

der resonanten Wellenlänge der Antennen entspricht. Dadurch ist die durch die Antenne ausgelöste Phasenverschiebung exakt π und die optimale Podesthöhe $h_p = \lambda_{\text{res}}/2$. Das Maximum der blauen Kurve fällt deutlich geringer aus als das der roten Kurve, da die betrachtete Wellenlänge λ_1 bei großen Podesthöhen nicht der resonanten Wellenlänge entspricht.

Anhand der Podesthöhe lässt sich die Nahfeldamplitude also maximieren. Bei geschickter Wahl kann so mehr als eine Verdopplung der Amplitude erreicht werden. Da SEIRA-Signale mit der Nahfeldintensität skalieren, lässt sich die Intensität dieser Signale mehr als vervierfachen.

4.4 Antennenverstärkte Signale

Um die Tauglichkeit der freistehenden Antennen für die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie zu demonstrieren, wurden zwei verschiedene Systeme betrachtet: Zum einen wird eine dünne Siliziumoxidschicht verwendet, welche die Anregung von Phonon-Polaritonen an einer ebenen Oberfläche erlaubt [145], zum anderen werden die Schwingungsbanden einer dünnen selbstorganisierenden Monolage untersucht.

4.4.1 Verstärkte phononische Signale der natürlichen Oxidschicht

Auf den verwendeten Si-Substraten bildet sich eine dünne, ca. 3 nm dicke Siliziumoxidschicht aus. Diese ist bereits vor dem Herstellungsprozess vorhanden und bildet daher im Falle der planaren Antennen eine durchgängige Schicht zwischen Substrat und Antenne. Im Falle der freistehenden Antennen wurde

die Oxidschicht während des RIE vollständig entfernt, mit der Ausnahme der schmalen Bereiche zwischen den Goldantennen und den Siliziumsockeln. Nach dem Ätzen bildet sich die Oxidschicht instantan erneut aus, sobald die Probe mit Sauerstoff in Kontakt kommt, sodass sowohl der Sockel als auch das eigentliche Substrat mit SiO_2 bedeckt sind. Es wurde bereits in früheren Arbeiten [39, 146] gezeigt, dass es mit Hilfe der Nanoantennen möglich ist an der Grenzfläche dieser Oxidschicht Phonon-Polaritonen anzuregen.

In Abbildung 4.8 sind die Spektren eines freistehenden sowie eines planaren Nanoantennen-*Arrays* gezeigt. Die Länge der Antennen wurde dabei so gewählt, dass die Resonanzfrequenz möglichst gut mit den Anregungsenergien der Phonon-Polaritonen übereinstimmt. Bei den freistehenden Antennen ist dies bei einer Länge von $L_{\text{freestanding}} = 2500 \text{ nm}$ der Fall, bei den planaren Antennen ungefähr bei der halben Länge ($L_{\text{planar}} = 1300 \text{ nm}$). Innerhalb der Abbildung ist die SiO_2 -Schicht in violett schematisch für beide Fälle eingezeichnet. Des Weiteren wurden die gemessenen Spektren nach der in Abschnitt 3.5.1.1 beschriebenen Methode basislinienkorrigiert. Die so gewonnenen Basislinien sind in Abbildung 4.8 gestrichelt eingezeichnet, die berechneten Schwingungsspektren sind in Teil b) der Abbildung gezeigt. Betrachtet man das Spektrum des planaren Antennen-*Arrays* (blau), so sind zwei deutliche Anregungen bei $\omega_{\text{FK-}} = 1168 \text{ cm}^{-1}$ sowie bei $\omega_{\text{FK+}} = 1230 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Dreischichtsystem (Si/ SiO_2 /Luft) betrachtet wird, was die Ausbreitung zweier Phonon-Polaritonen an den zwei verschiedenen Grenzflächen ermöglicht. Bei kleinen Dicken der SiO_2 -Schicht können die beiden Oberflächen-Moden miteinander interagieren, was zu einer Ausbildung von Mischmoden, den sogenannten Fuchs-Kliwer (FK) Moden, führt [147, 148], welche hier beobachtet werden. Das Phonon-Polariton, welches sich an der Si/ SiO_2 Grenzschicht ausbreitet (FK-) wird durch das Substrat beeinflusst und hat daher eine niedrigere Frequenz als das Phonon-Polariton, welches sich an der Oberfläche (SiO_2 /Luft) (FK+) ausbreitet. Eine detaillierte Herleitung der Frequenzen dieser Moden ist hier nicht von Bedeutung, weshalb der interessierte Leser auf [37, 39] verwiesen wird. Die Linienform der LSPR der planaren Antennen wird durch die Anregung der beiden Phonon-Polaritonen stark modifiziert, wohingegen im Falle der freistehenden Antennen nur ein sehr schwaches Signal bei der FK+ Mode beobachtet werden kann, was die Linienform der LSPR nur geringfügig verändert. Die deutlichen Unterschiede lassen sich durch die Nahfeldverteilung (Abbildung 4.6) der beiden Systeme erklären. Die planaren Antennen zeigen ihre höchste Nahfeldamplitude innerhalb des Substrates, genau an der Stelle an der sich die SiO_2 -Schicht befindet. Das starke Nahfeld innerhalb der SiO_2 -Schicht ermöglicht eine effiziente Anregung der Phonon-Polaritonen. Die Kopplung der freistehenden Antennen, welche eigentlich eine deutlich höhere Nahfeldamplitude generieren, an die Phonon-Polaritonen ist hingegen sehr schwach, da sich ein Großteil des elektromagnetischen Feldes außerhalb der SiO_2 -Schicht befindet. Der *Hot-Spot* dieser Antennen befindet sich

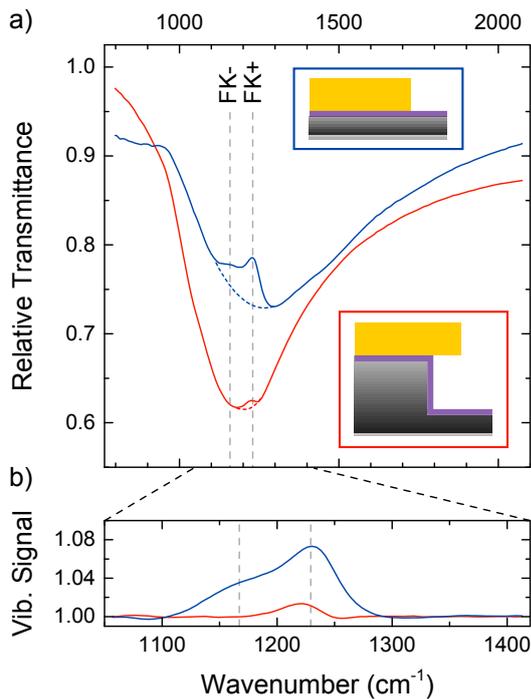


Abbildung 4.8: Transmissionsspektrum (a) und Schwingungsspektrum (b) eines planaren und eines freistehenden Antennen-Arrays. Auf dem Si-Substrat bildet sich eine natürliche Oxidschicht (schematisch in violett eingezeichnet), die es ermöglicht Phonon-Polaritonen anzuregen. Die Antennenlängen wurden so gewählt, dass beide Arrays im Bereich dieser Anregungen resonant sind ($L_{\text{planar}} = 1300 \text{ nm}$, $L_{\text{freestanding}} = 2500 \text{ nm}$). Im Falle der planaren Antennen sind zwei Anregungen deutlich sichtbar, die den Fuchs-Kliewer Moden (FK+ und FK-) zugeordnet werden können. Bei den freistehenden Antennen hingegen ist nur ein sehr schwaches Signal der FK+ Mode zu erkennen. (Abgeändert aus [67] übernommen.)

hauptsächlich an den Spitzen der Nanoantennen, in deren Umgebung das SiO_2 durch RIE entfernt wurde. Durch den Sockel sind die *Hot-Spots* mehr als 200 nm von der ausgedehnten SiO_2 -Schicht entfernt und ebenso wird durch das SiO_2 des Siliziumpodestes nur ein geringes Signal erzeugt.

4.4.2 Verstärkte Schwingungsbanden einer Monolage Oktadecanithiol

Bei dem zweiten betrachteten Schwingungssystem handelt es sich um eine Monolage des bereits in Abschnitt 2.3.1.1 eingeführten Moleküls Oktadecanithiol. Im Gegensatz zur SiO_2 -Schicht befindet sich dieses Molekül nicht auf den Oberflächen des Si-Substrates, sondern wird direkt auf die Goldoberfläche aufgebracht und befindet sich damit in den *Hot-Spots* der planaren als auch der freistehenden Nanoantennen.

4.4.2.1 Präparation der Oktadecanithiol-Monolage

Bevor die ODT-Moleküle auf die Nanoantennen aufgebracht werden können muss die Probe zuerst gründlich gereinigt werden, um die bereits in den EDX-Messungen (Abbildung 4.1) aufgetretenen Verunreinigungen zu entfernen. Besonders hinderlich für die Adsorption des Moleküls, welches über eine Thiolgruppe direkt an das Gold bindet, sind Schwefelrückstände, da diese die Goldoberflä-

chen absättigen und eine ODT-Adsorption vollständig verhindern. Um etwaige Rückstände, die sich nach dem RIE auf der Probe befinden können, zu entfernen, wurden die Proben in zwei Schritten gereinigt. Dabei wurde stets darauf geachtet die planaren und freistehenden Antennen exakt gleich zu behandeln, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zu garantieren. Im ersten Schritt wurden die Proben mit Hilfe von Peroxomonoschwefelsäure² gereinigt. Die Säure wurde dazu vor jeder Verwendung, durch Mischen von Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid, neu angesetzt. Die Proben wurden dann für ca. 20 s in die Säure getunkt und anschließend mit Reinstwasser abgespült. Im zweiten Reinigungsschritt wurden die Proben in einem Sauerstoffplasma bei einer Leistung von $P = 150$ W, einem Druck von $p(\text{O}_2) = 0.4$ mbar für 10 min gereinigt.

Nach der Reinigung wurden die Proben für 24 h in einer 1 mM Lösung von ODT in Ethanol gelagert. In der ersten Phase des Adsorptionsprozesses binden die Moleküle an die Goldoberflächen. Dieser Schritt geschieht auf der Zeitskala von einigen Minuten [49, 149]. Um eine sehr dichte Monolage mit wenigen Defekten zu erhalten müssen in einer zweiten Phase die Moleküle reorganisiert werden um Fehlstellen zu verhindern. Dies geschieht auf der Zeitskala von mehreren Stunden, sodass eine lange Einlegezeit von Nöten ist [149]. Darauffolgend wurden die Proben aus der Lösung entnommen und mehrere Minuten mit Reinstethanol abgespült, um ungebundene ODT-Moleküle zu entfernen. Abschließend wurden die Proben mit Stickstoff getrocknet.

4.4.2.2 IR-Messung

Im Anschluss an die Präparation der ODT-Monolage wurden die beiden Proben mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Um die schmalen Schwingungsbanden der ODT-Moleküle aufzulösen wurde eine Auflösung von 2 cm^{-1} verwendet. Um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten wurden 3000 *Scans* durchgeführt. Die so gewonnenen Spektren sind in Abbildung 4.9a gezeigt. Erneut wurden die Antennen-*Arrays* so ausgewählt, dass eine möglichst gute spektrale Übereinstimmung der Antennenresonanz mit den Schwingungsbanden der ODT-Moleküle vorliegt. Nichtsdestotrotz liegt die Resonanzfrequenz der planaren Antennen leicht oberhalb der Vibrationsbanden. Da die maximale Nahfeldamplitude aber bei leicht niedrigeren Frequenzen auftritt als die maximale Extinktion im Fernfeld (siehe Abschnitt 2.5.5 sowie Referenzen [63, 65]), weisen beide *Arrays* im Nahfeld eine ähnlich gute Übereinstimmung auf, sodass ein quantitativer Vergleich beider *Arrays* möglich ist. Um die Signalstärke zu extrahieren wurde eine Basislinienkorrektur mit dem im Abschnitt 3.9 vorgestellten Algorithmus durchgeführt. Das resultierende Schwingungsspektrum ist in Abbildung 4.9b gezeigt. Das Spektrum der planaren Antennen zeigt nur sehr schwache Signale der Streck-schwingungen

²Die Säure ist aufgrund ihrer stark oxidierenden Wirkung besser bekannt unter dem Namen Piranha-Lösung.

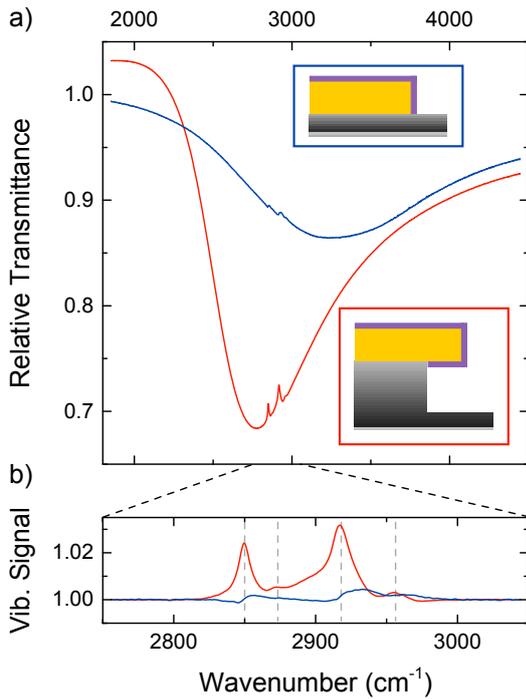


Abbildung 4.9: Relative Transmission (a) und basislinienkorrigiertes Schwingungsspektrum (b) einer Monolage ODT (violette Schicht in den schematischen Zeichnungen) adsorbiert auf freistehenden (rot) und planaren (blau) Nanoantennen-Arrays. Die jeweiligen Längen der Antennen sind $L_{\text{planar}} = 650 \text{ nm}$ und $L_{\text{freestanding}} = 1000 \text{ nm}$. Im Schwingungsspektrum sind die Banden der CH_2 und CH_3 Gruppen zu erkennen. Im Falle der freistehenden Antennen sind die Signale etwa eine Größenordnung größer verglichen mit den planaren Antennen. (Abgeändert aus [67] übernommen.)

der CH_2 -Gruppe. Die Schwingungsbanden der CH_3 -Gruppe sind kaum zu sehen, was dadurch erklärt werden kann, dass ODT aus nur einer CH_3 -Gruppe aber aus 17 CH_2 -Gruppen besteht. Im Schwingungsspektrum der freistehenden Antennen sind hingegen alle vier ODT-Banden deutlich zu erkennen. Die deutlich stärkeren Signale sind eine Folge der in Abschnitt 4.3 diskutierten höheren Nahfeldamplitude sowie einer vergrößerten Goldoberfläche, die für die ODT-Adsorption genutzt werden kann. Die vergrößerte Goldoberfläche wird durch zwei Effekte ausgelöst: Zum einen sind durch das teilweise Entfernen des Si-Substrates Teile der Unterseite ebenfalls verfügbar für die ODT-Adsorption, zum anderen ist die Länge der freistehenden Antennen nahezu doppelt so lang, was die Oberfläche nahezu verdoppelt. Letzteres vergrößert zwar die absolute ODT-Menge erheblich, da die *Hot-Spots* der Nanoantenne dadurch aber nicht vergrößert werden spielt der erste Effekt eine deutlich größere Rolle.

Verstärkungsfaktor

Zur Berechnung des Verstärkungsfaktors wird die in Abschnitt 2.7.2.2 eingeführte Formel 2.7.5 verwendet. Als aktive Flächen, die zum SEIRA-Signal beitragen, wurden die Stirnflächen der Antenne verwendet, wie in der Literatur üblich [150]. Diese sind durch die Breite und die Höhe gegeben:

$$A_{\text{active}} = 2 \times w \times h = 2 \times 150 \times 100 \text{ nm}^2 \quad (4.4.1)$$

4 Freistehende Nanoantennen

Des Weiteren muss die Periodizität der *Arrays* berücksichtigt werden, da diese ebenfalls die Anzahl der zur Messung beitragenden Moleküle beeinflusst. Die Fläche, die eine Antenne im *Array* einnimmt, ist durch die Periodizitäten $p_{x,y}$ gegeben:

$$A_{\text{unit}} = p_x \times p_y \quad (4.4.2)$$

Das Verhältnis dieser beider Flächen ist proportional zum Verhältnis der in der SEIRA- und der Referenzmessung beitragenden Moleküle

$$\frac{N_{\text{IRRAS}}}{N_{\text{SEIRA}}} = \frac{A_{\text{unit}}}{A_{\text{active}}}, \quad (4.4.3)$$

da in der Referenzmessung die Fläche A_{unit} mit Molekülen bedeckt ist, in der SEIRA-Messung hingegen die Fläche A_{active} . Setzt man 4.4.3 in 2.7.5 ein, so lässt sich unter Berücksichtigung der verschiedenen Periodizitäten der freistehenden und planaren Antennen, aufgrund der verschiedenen Längen, ein Verstärkungsfaktor berechnen. Für die planaren Antennen ergibt sich ein Verstärkungsfaktor von 4750, für die freistehenden ein Verstärkungsfaktor von 57000, also ein Unterschied von ungefähr einer Größenordnung. Verglichen mit den in Kapitel 3 gezeigten Verstärkungsfaktoren sind die hier gefundenen Werte deutlich kleiner. Dies ist unter anderem auf die Antennengeometrie zurückzuführen, die mit einem relativ großen Querschnitt ($w \times h = 150 \times 100 \text{ nm}^2$) zu einer Reduzierung des *lightning rod* Effekts führt.

Vergleich mit FDTD-Simulationen

Es gibt zwei Möglichkeiten, die gemessenen Signale mit FDTD-Simulationen zu vergleichen. Die einfachere Methode, ist der Vergleich der errechneten Verstärkungsfaktoren mit der Nahfeldstärke innerhalb der *Hot-Spots* der beiden Antennen-*Arrays*. Aus Abbildung 4.6 kann extrahiert werden, dass die Nahfeldamplitude der freistehenden Antennen ungefähr dreimal größer ist als die der planaren Antennen. Da SEIRA-Signale mit der Nahfeldintensität skalieren, ergibt sich ein Verhältnis vom Faktor neun der relativ gut mit dem Verhältnis der berechneten Verstärkungsfaktoren (Faktor zwölf) übereinstimmt.

Einen genaueren Vergleich kann man erzielen, indem man die Nahfeldintensität in allen Bereichen, in denen ODT adsorbieren kann, also eine ca. 3 nm dicke Schicht auf allen Goldoberflächen, integriert. Das Ergebnis dieser Integration ist in Tabelle 4.3 gezeigt. In der ersten Spalte ist die Oberfläche, über die integriert wurde quantifiziert. Diese ist aufgrund der längeren Antennen und der besser zugänglichen Antennenoberflächen bei den freistehenden Antennen mehr als doppelt so groß. In der zweiten Spalte ist die integrierte Nahfeldintensität verglichen. Obwohl die Fläche über die integriert wurde nur doppelt so groß ist,

Tabelle 4.3: Vergleich der für die ODT-Adsorption zur Verfügung stehenden Flächen, der integrierten Nahfeldintensität, sowie der gemessenen verstärkten Signale der symmetrischen Streckschwingung der CH₂-Gruppen bei $\omega_{\text{vib}} = 2855 \text{ cm}^{-1}$ für freistehende und planare Nanoantennen-*Arrays*. (Aus [67] übernommen.)

Antennentyp	Oberfläche pro Antenne (μm^2)	Integrierte Nahfeldintensität pro Antenne $I/I_0 \times 10^7 \text{ nm}^3$	Verstärktes Signal der $\nu(\text{CH}_2)_s$ -Bande
Freistehende Antennen	0.49	44.3	0.024
Planare Antennen	0.24	4.5	0.003

ist die integrierte Nahfeldintensität ungefähr zehnmal größer, was auf die deutlich größere Nahfeldstärke der *Hot-Spots* zurückzuführen ist. Um dieses Ergebnis mit den experimentellen Signalstärken, welche in der dritten Spalte der Tabelle gezeigt sind, zu vergleichen, muss berücksichtigt werden, dass innerhalb des verwendeten Messflecks deutlich mehr planare Antennen vorhanden sind, als freistehende. Gewichtet man die integrierte Nahfeldintensität noch mit der Antennendichte, so ergibt sich ein Verhältnis von 6.7:1, was in guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis der gemessenen Signalstärken der symmetrischen Streckschwingung der CH₂-Gruppen (7.6:1) steht.

Reflexionsgeometrie

Abschließend sollen noch die SEIRA-Signale in Reflexionsgeometrie diskutiert werden. Der Vergleich freistehender Antennen, gemessen in den drei verschiedenen Messgeometrien, ist in Abbildung 4.10 gezeigt. In allen drei Fällen zeigt das Molekülsignal in entgegengesetzte Richtung des Antennensignals. Um die Schwingungsbanden quantitativ zu vergleichen wurden alle drei Spektren basislinienkorrigiert, was in Teil b) der Abbildung gezeigt ist. Die Banden in Reflexion scheinen bei leicht höheren Frequenzen aufzutreten, als die in Transmission, was besonders deutlich bei der asymmetrischen Streckschwingung der CH₂-Gruppen ($\omega_{\text{vib}} = 2937 \text{ cm}^{-1}$) zu sehen ist. Die Erklärung dafür liegt in der leicht asymmetrischen Linienform der fano-artigen Signale, da diese nicht perfekt mit der Resonanzfrequenz der Nanoantennen übereinstimmen. Die Signalstärke hingegen weist keinen signifikanten Unterschied auf.

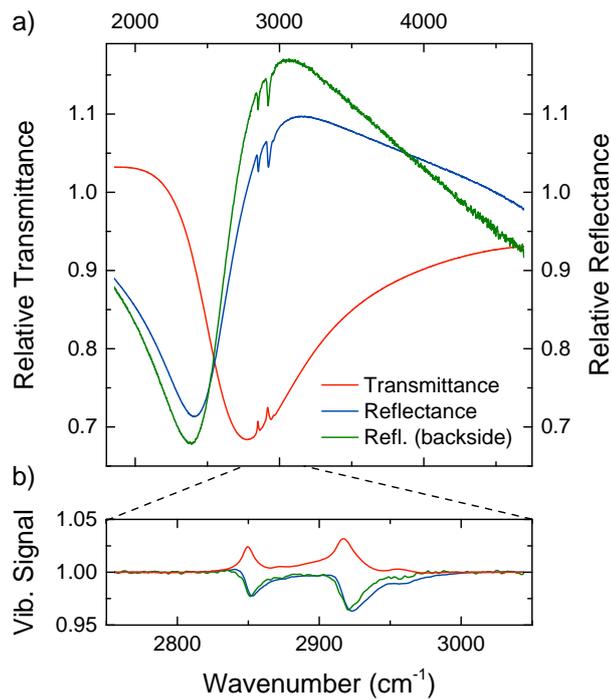


Abbildung 4.10: a) Relative Transmittance, relative Reflectance und relative Reflexion der Rückseite freistehender Nanoantennen-Arrays bedeckt mit einer Monolage ODT. In allen drei Fällen sind fano-artige Schwingungsbanden der ODT-Monolage zu erkennen, die immer in entgegengesetzte Richtung zur Antennenresonanz zeigen. (b) Basislinienkorrigierte Schwingungsspektren: Die Intensität der beobachteten Signale ist in allen drei Messgeometrien vergleichbar groß.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass mittels RIE freistehende Antennen präpariert werden können, deren IR-optische Eigenschaften in drei verschiedenen Messgeometrien untersucht wurden. Die resultierenden Linienformen wurden in einem einfachen Interferenz-Modell quantitativ nachgestellt. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die freistehenden Antennen eine maximale Nahfeldintensität aufweisen, wenn die Podesthöhe genau der Hälfte der resonanten Wellenlänge entspricht, was auf die Ausbildung stehender Wellen, ähnlich eines Hohlraumresonators, zurückgeführt werden konnte. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Podesthöhe zeigt die Nahfeldintensität ein lokales Maximum. Neben diesen Effekten führt das teilweise Entfernen des Si-Substrates zu einer starken Blauverschiebung der plasmonischen Resonanzen, was auf eine Reduzierung des effektiven Brechungsindex des die Antenne umgebenden Mediums zurückgeführt wurde. Da die *Hot-Spots* der Antenne dadurch deutlich weniger Si/SiO₂ enthalten konnte gezeigt werden, dass die beobachteten verstärkten Phonon-Polariton-Signale erheblich reduziert wurden und somit eine vergrößerte Fläche für die Adsorption von Molekülen für die oberflächenverstärkte Spektroskopie zur Verfügung steht. Die führt zusammen mit der erhöhten Nahfeldintensität zu einer um ca. eine Größenordnung erhöhten Signalstärke der SEIRA-Signale einer Monolage ODT.

5 Einfluss der Porosität auf die plasmonischen Eigenschaften von Nanoantennen

In den bisher diskutierten Experimenten wurden stets Nanoantennen verwendet, die mittels Elektronenstrahlolithografie hergestellt wurden. Der große Vorteil der Elektronenstrahlolithografie ist, dass die Geometrie der Nanoantennen bis auf wenige Nanometer genau definiert werden kann. Jedoch hat die Methode den Nachteil, dass die Oberflächen der Nanoantennen stets eine gewisse Rauigkeit aufweisen. In diesem Kapitel soll untersucht werden, welchen Einfluss die Oberflächenmorphologie auf die plasmonischen Eigenschaften, sowie die SEIRA-Verstärkung einer Nanoantenne hat. Zu diesem Zweck wurden glatte und poröse Nanoantennen mittels elektrochemischer Abscheidung von Gold, sowie einer Gold-Silber Legierung in Ionenspur-geätzten Membranen hergestellt. Prinzipiell ergeben sich mehrere Effekte, die bei einer rauen Oberfläche zu beachten sind: Zum einen wird eine Verschiebung der Resonanzfrequenz der porösen Nanoantennen erwartet, da sich die optischen Eigenschaften der Nanoantennen durch die Porosität verändern. Da die Porengröße deutlich kleiner ist als die verwendete Wellenlänge, wird versucht diesen Effekt mit einer Effektiv-Medien-Theorie (EMT) zu beschreiben. Ein weiterer Effekt ist die Vergrößerung der Oberfläche [151–153], die es möglicherweise erlaubt, mehr Moleküle auf einer porösen Antenne zu platzieren, was zu einem vergrößerten SEIRA-Signal führen könnte. Außerdem können an scharfen Kanten, Spitzen oder innerhalb kleiner Poren bei geeigneter Geometrie sehr starke elektromagnetische Felder entstehen, die wiederum geeignet sind, um Molekülsignale zu verstärken. In der Literatur wurde der Einfluss der Rauigkeit auf die SEIRA-Signale bisher weitgehend vernachlässigt, jedoch gibt es einige Arbeiten, die zeigen, dass die Signale der oberflächenverstärkten Raman-Streuung auf porösen Goldfilmen [154, 155], oder porösen Nanostrukturen [156–158] um ca. eine Größenordnung größer sind als auf ihrem glatten Pendant. Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss der Porengröße auf das SERS-Signal, mit dem Ergebnis, dass das Signal mit abnehmender Porengröße stark anwächst, was auf eine starke Komprimierung des elektromagnetischen Feldes zurückgeführt wurde [155].

5.1 Grundlagen

Die Beschreibung poröser Nanostrukturen kann prinzipiell auf zwei Arten gesehen werden: Zum einen kann die exakte Geometrie berücksichtigt werden, was aber voraussetzt, dass diese bekannt ist, und des Weiteren je nach Geometrie sehr kompliziert werden kann. Eine zweite Möglichkeit ist die Verwendung eines effektiven Mediums, das die makroskopischen Eigenschaften eines Materialgemisches, in diesem Fall bestehend aus Gold und Luft, beschreibt. Ein solches Modell kann zwar nicht die Nahfeldverteilung einer Nanostruktur korrekt beschreiben, jedoch kann es genutzt werden um beispielsweise die Resonanzfrequenz einer porösen Nanoantenne vorherzusagen, was in diesem Kapitel gezeigt werden soll.

5.1.1 Bruggeman-Modell

Das Bruggeman-Modell bietet eine mögliche Beschreibung für ein effektives Medium [159]. Das Modell geht von einer zufälligen Anordnung von kugelförmigen Einschlüssen eines Mediums eingebettet in ein Matrixmedium im dreidimensionalen Fall aus, beziehungsweise von kreisförmigen Einschlüssen im zweidimensionalen Fall. Die effektive dielektrische Funktion des Mischmediums gibt BRUGGEMAN mit folgender Gleichung an

$$F \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_1 + (D - 1) \varepsilon_b} + (1 - F) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_b}{\varepsilon_2 + (D - 1) \varepsilon_b} = 0. \quad (5.1.1)$$

Dabei bezeichnen ε_1 und ε_2 die dielektrischen Funktionen der beiden vorhandenen Medien und ε_b die effektive dielektrische Funktion des Mischmediums. Weiter bezeichnet D die Dimension und F den Füllfaktor, der angibt, welcher Volumenanteil des gemischten Mediums aus dem Material mit der dielektrischen Funktion ε_1 besteht. Wendet man das Modell auf poröse Goldnanostrukturen an, so kann $\varepsilon_2 = 1$ gesetzt werden, da das zweite Material Luft ist, und für ε_1 kann die dielektrische Funktion im Drude-Modell (siehe Abschnitt 2.2) angenommen werden. Unter diesen Annahmen kann die effektive dielektrische Funktion ε_b ebenfalls im Drude-Modell angegeben werden, wobei sich die effektive Plasmafrequenz im dreidimensionalen Fall aus folgendem Zusammenhang ergibt [44, 160]:

$$\omega_{p, \text{eff}} = \sqrt{\frac{3}{2} - \frac{1}{2F}} \cdot \omega_p \quad (5.1.2)$$

Für einen Füllfaktor von $F = 1$ ergibt die Gleichung die Plasmafrequenz ω_p des Metalls, für einen kleineren Füllfaktor ergibt sich stets eine kleinere effektive Plasmafrequenz. Der Grund für die Absenkung der Plasmafrequenz sind die durch die dielektrischen Einschlüsse hervorgerufenen Depolarisationsfelder [160].

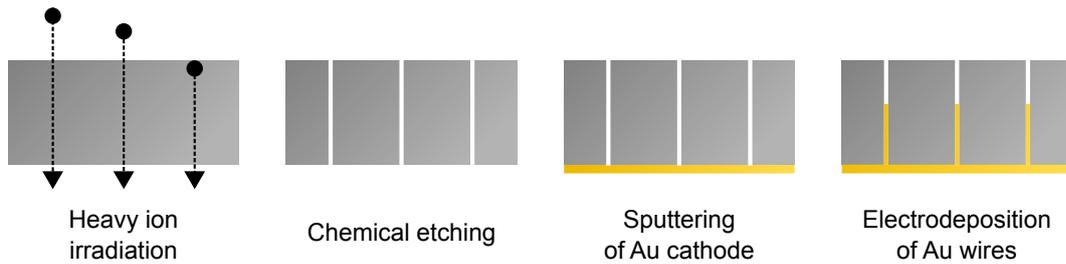


Abbildung 5.1: Elektrochemische Präparation von Nanoantennen in Ionenspur-geätzten Membranen nach [161].

Die Beschreibung des effektiven Mediums mit einer Drude-artigen dielektrischen Funktion ist nur für Füllfaktoren über der Perkolationsgrenze, welche im dreidimensionalen Fall durch $F_p = 1/3$ gegeben ist, und für Frequenzen unterhalb von $\omega_{\max} = \omega_p \cdot (F - F_p) / \sqrt{\epsilon_2}$ gültig [160].

5.2 Probenpräparation

Für die Experimente wurden glatte und poröse Nanoantennen mittels elektrochemischer Abscheidung in Ionenspur-geätzten Membranen hergestellt. Die Proben wurden am Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in Darmstadt von INA SCHUBERT und PHILIPP KRÖBER hergestellt. Die Herstellungsmethode soll im Folgenden kurz skizziert werden.

5.2.1 Elektrochemische Präparation glatter Nanoantennen

Ausgangspunkt für die Herstellung sind Polycarbonat-Folien mit einer Dicke von ca. 30 μm , welche am Linearbeschleuniger UNILAC an der GSI¹ mit Schwerionen einer Energie von ungefähr 2 GeV bestrahlt werden (siehe Abbildung 5.1) [74, 75, 162]. Die Schwerionen beschädigen das Polymer, sodass die bestrahlten Bereiche in einem zweiten Schritt selektiv mit Hilfe von Natronlauge entfernt werden können. Der Durchmesser der später entstehenden Nanoantennen kann durch die Dauer dieses Ätzschrittes festgelegt werden und kann zwischen wenigen Nanometern bis hin zu einigen Hundert Nanometern variiert werden. Im Folgenden wird auf eine Seite der Polymerfolie eine ca. 100 nm dicke Goldschicht aufgedampft, die später als Kathode dient. In den zylindrischen Löchern wird im nächsten Schritt elektrochemisch Gold abgeschieden. Der verwendete Elektrolyt besteht dabei aus einer wässrigen Lösung von 50 mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ sowie 0.25 mM Na_2CO_3 [163]. Durch die Dauer der Metallabscheidung kann die Länge der Nanoantennen

¹GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in Darmstadt

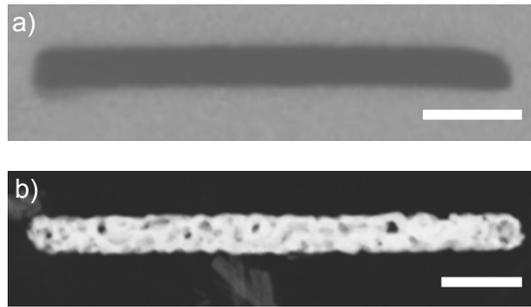


Abbildung 5.2: a) SEM-Aufnahme einer glatten Nanoantenne hergestellt durch elektrochemisches Wachstum in Ionenspur-geätzten Membranen. b) TEM-Aufnahme einer porösen Nanoantenne. Die Maßstableiste hat eine Länge von 200 nm. (Abbildung abgeändert entnommen aus [163].)

eingestellt werden, wobei sich stets eine Längenverteilung ergibt, die um ca. 10% variiert. Anschließend wird die Polymerfolie in Dichlormethan aufgelöst und die Nanoantenne in einem Ultraschallbad von der Elektrode gelöst. Die nun in einer Lösung vorliegenden Nanoantennen können abschließend auf ein Substrat aufgetropft werden [164, 165].

Vorteile dieser Methode sind eine hohe Kristallinität und die Möglichkeit zylindrische Nanoantennen herzustellen, was mittels EBL nicht möglich ist. Von Nachteil ist jedoch, dass die Nanoantennen willkürlich auf dem Substrat verteilt sind und so eine Herstellung von Nanoantennen-*Arrays* nicht möglich ist. Zur besseren Lokalisierung wurde deshalb vor dem Auftropfen der Nanoantennen lithografisch ein Gitter auf die Probe aufgedampft, das zur Orientierung dient.

5.2.2 Elektrochemische Präparation poröser Nanoantennen

Zur Herstellung poröser Nanoantennen muss die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Methode nur geringfügig verändert werden. Statt reines Gold in die Poren der Folie abzuscheiden wird eine Gold-Silber-Legierung abgeschieden. Dazu wird dem Elektrolyt zusätzlich 50 mM $\text{KAg}(\text{CN})_2$ zugegeben, was zu einer $\text{Au}_{40}\text{Ag}_{60}$ -Legierung führt. Die so entstandenen Nanoantennen werden anschließend auf ein Substrat aufgetropft und das Silber wird mit Hilfe von Salpetersäure entfernt. Da die Salpetersäure selektiv das Silber entfernt entstehen so poröse Goldnanoantennen. Ein kleiner Silberanteil von 5–10% verbleibt jedoch. Die Verwendung von Salpetersäure schränkt die Auswahl des Substrates stark ein. Das sonst verwendete CaF_2 kann nicht genutzt werden, da es ebenfalls von der Salpetersäure aufgelöst wird. Mögliche Substrate sind Silizium und Diamant, wobei in diesem Fall Diamant verwendet wurde, da aufgrund des geringeren Brechungsindex stärkere plasmonische Resonanzen erwartet werden (siehe Abschnitt 2.5.4).

Abbildung 5.2 zeigt eine SEM-Aufnahme einer glatten Nanoantenne, sowie eine Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Aufnahme einer porösen Nanoantenne, auf der die entstandenen Poren deutlich zu erkennen sind.

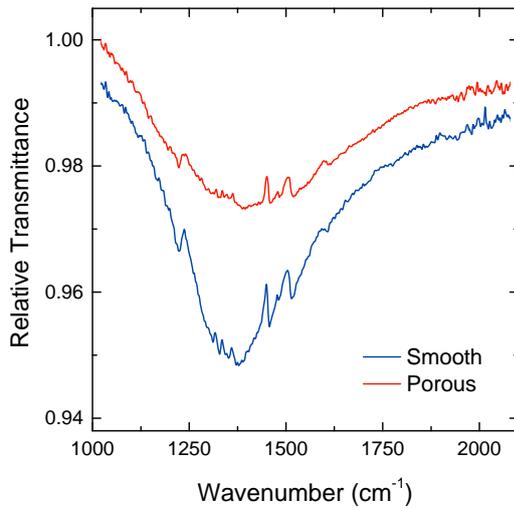


Abbildung 5.3: Relatives Transmissionspektrum einer glatten (blau) und einer porösen (rot) Nanoantenne mit einem Durchmesser von $d = 100$ nm auf einem Diamant-Substrat, bedeckt mit einer 5 nm dicken CBP-Schicht. Die Antennenlängen wurden so gewählt, dass beide Antennen im Bereich der CBP-Anregungen resonant sind ($L_{\text{glatt}} = 1900$ nm, $L_{\text{porös}} = 1550$ nm). Die poröse Antenne weist eine kleinere Extinktion, eine größere Halbwertsbreite und eine rotverschobene Resonanz auf. (Daten entnommen aus [163].)

5.3 Plasmonische Eigenschaften und SEIRA-Verstärkung

Um den Einfluss der Porosität auf die plasmonischen Eigenschaften von Nanoantennen zu untersuchen wurden elf glatte und elf poröse Nanoantennen charakterisiert. Um den Einfluss auf die SEIRA-Signalstärke zu untersuchen wurde vor den Messungen eine 5 nm dicke CBP-Schicht auf die Antennen aufgebracht (Details zur Präparation der CBP-Schicht sind in Abschnitt 3.4 zu finden). Die Messungen wurden am Synchrotron SOLEIL mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} und mindestens 4000 *Scans* durchgeführt. Typische Spektren (Abbildung 5.3) zeigen, dass die porösen Nanoantennen eine deutlich kleiner Extinktion und eine verbreiterte, rotverschobene Resonanz aufweisen, was in den folgenden Abschnitten quantitativ untersucht werden soll.

5.3.1 Resonanzposition

Die resonante Wellenlänge aller gemessener Nanoantennen wurde ausgelesen und in Abbildung 5.4 gegen die Antennenlänge, welche mittels SEM-Messungen bestimmt wurde, aufgetragen. Wie in Abschnitt 2.5.2 diskutiert, zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen resonanter Wellenlänge und Antennenlänge. In Abschnitt 5.1.1 wurde das Bruggeman-Modell eingeführt, welches nun zur Beschreibung der porösen Nanoantennen mit Hilfe eines effektiven Mediums genutzt werden soll. Das Modell sagt voraus, dass sich aufgrund der Hohlräume in den porösen Nanoantennen die optischen Eigenschaften verändern. Diese Veränderung kann im Drude-Modell durch eine Verringerung der Plasmafrequenz berücksichtigt werden. Um die Plasmafrequenz zu bestimmen wurden

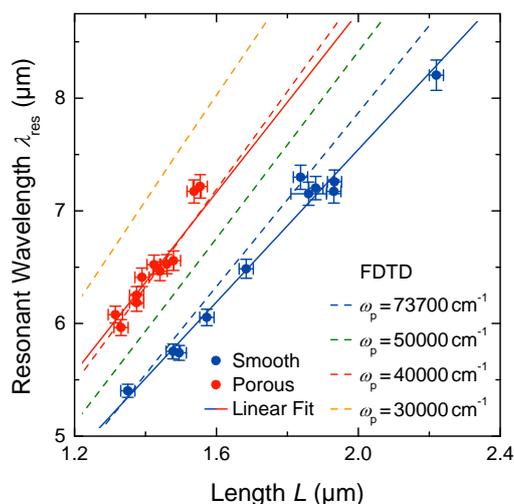


Abbildung 5.4: Resonanzposition glatter und poröser Nanoantennen: Verglichen mit den glatten Nanoantenne zeigen die porösen Nanoantenne eine starke Rotverschiebung der Resonanzfrequenz. Dies kann im Bruggeman-Modell durch eine verringerte Plasmafrequenz der dielektrischen Funktion im Drude-Modell beschrieben werden. Um die effektive Plasmafrequenz zu ermitteln wurden systematisch FDTD-Simulationen mit verschiedenen Plasmafrequenzen durchgeführt (gestrichelte Linien). (Daten entnommen aus [163].)

FDTD-Simulationen angefertigt. Als Simulationsgeometrie wurden zylindrische Nanoantennen mit einem Durchmesser von 100 nm und einer Länge zwischen 1 μm und 3 μm verwendet, was die Geometrie der gemessenen Antennen gut beschreibt. Das verwendete Diamant-Substrat wurde unter Vernachlässigung der Multiphononen-Absorption durch einen konstanten Brechungsindex von $n = 2.39$ beschrieben [166]. Die sich daraus ergebende Relation zwischen Länge und resonanter Wellenlänge ist in Abbildung 5.4 für verschiedene Plasmafrequenzen eingezeichnet. Da die intrinsische Dämpfung des Metalls keinen nennenswerten Einfluss auf die Resonanzfrequenz zeigt [35], wurde diese nicht variiert. In der Literatur [43] findet man für Gold eine Plasmafrequenz $\omega_{p,\text{bulk}} = 73\,700\text{ cm}^{-1}$, welche als Ausgangswert für die Simulationen verwendet wurde. Simulationen, die mit diesem Wert durchgeführt wurden zeigen eine gute Übereinstimmung mit den glatten Nanoantennen.

Im Folgenden wurde die Plasmafrequenz systematisch verringert, die Geometrie der Nanoantennen wurde jedoch nicht verändert. Mit abnehmender Plasmafrequenz zeigt sich wie im Experiment eine Rotverschiebung der Resonanzen. Bei einer Plasmafrequenz von ca. $\omega_{p,\text{eff}} = 40\,000\text{ cm}^{-1}$ passt das Verhalten der Resonanzfrequenz der simulierten Nanoantennen zu dem der gemessenen porösen Nanoantennen. Anhand dieser effektiven Plasmafrequenz kann nun mit Hilfe von Gleichung 5.1.2 ein Füllfaktor für die porösen Antennen berechnet werden. Umgeformt nach dem Füllfaktor lautet die Formel

$$F = \frac{1}{3 - 2 \frac{\omega_{p,\text{eff}}^2}{\omega_{p,\text{bulk}}^2}}. \quad (5.3.1)$$

Einsetzen der effektiven und der *bulk*-Plasmafrequenz ergibt einen Füllfaktor von

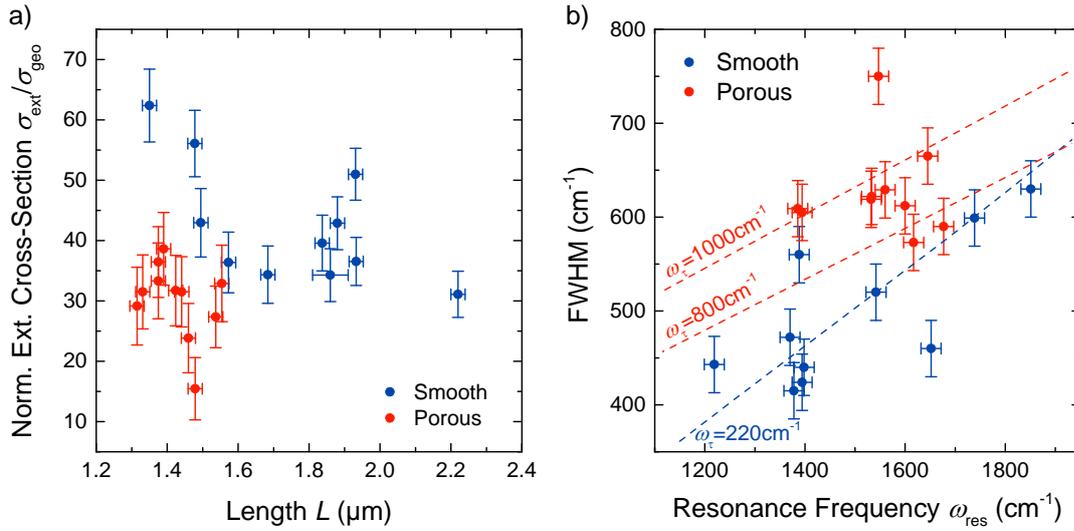


Abbildung 5.5: Normierter Extinktionsquerschnitt (a) und Halbwertsbreite (b) glatter und poröser Nanoantennen. Die großen Fehlerbalken sind starken Schwankungen der Basislinie geschuldet. Die porösen Nanoantennen zeigen einen deutlich abgesenkten Extinktionsquerschnitt. Des Weiteren zeigen die porösen Nanoantennen eine deutliche Verbreiterung der plasmonischen Resonanz. Beide Effekte deuten darauf hin, dass zur Beschreibung der porösen Antennen mit Hilfe eines effektiven Mediums neben einer effektiven Plasmafrequenz auch eine effektive Streurrate verwendet werden muss. Die Halbwertsbreite der glatten Antennen lässt sich mit einer Plasmafrequenz von $\omega_p = 73\,700 \text{ cm}^{-1}$ und einer Streurrate von ca. $\omega_\tau = 215 \text{ cm}^{-1}$ (blaue Linie) beschreiben, die der porösen mit einer deutlich höheren Streurrate von ca. $\omega_\tau = 800 - 1\,000 \text{ cm}^{-1}$ und einer Plasmafrequenz von $\omega_p = 40\,000 \text{ cm}^{-1}$ (gestrichelte rote Linien). Jedoch sind beide Streuraten im Gegensatz zu den Plasmafrequenzen mit großen Fehlern behaftet. (Daten entnommen aus [163].)

$F = 0.41$, was in guter Übereinstimmung mit der anfangs verwendeten $\text{Au}_{40}\text{Ag}_{60}$ -Legierung steht. Trotz der starken Vereinfachung des Bruggeman-Modells, das von kugelförmigen Einschlüssen ausgeht, liefert es eine sehr gute Beschreibung des untersuchten Systems. Das Modell erlaubt es also bei bekanntem Füllfaktor die Resonanzfrequenzen poröser Nanoantennen vorherzusagen.

5.3.2 Extinktionsquerschnitt und Halbwertsbreite

Neben der bereits diskutierten Änderung der Resonanzfrequenz zeigen die porösen Nanoantennen eine verringerte Extinktion und eine verbreiterte Resonanz verglichen mit ihrem glatten Pendant (siehe Abbildung 5.5). Diese Effekte können in der Beschreibung mittels eines effektiven Mediums nicht auf die Änderung der Plasmafrequenz zurückgeführt werden, die nur eine sehr geringe Absenkung der Extinktion zur Folge hat und die Halbwertsbreite nahezu unverändert lässt.

Die Veränderungen in Extinktion und Halbwertsbreite deuten darauf hin, dass neben der effektiven Plasmafrequenz eine effektive Streurrate eingeführt werden muss, um die Messdaten zu beschreiben. Dies erscheint sinnvoll, da aufgrund der deutlich vergrößerten Oberfläche der Nanoantennen eine höhere Oberflächenstreuung erwartet wird. Um diese zu ermitteln, wurden Simulationen mit der bereits bestimmten Plasmafrequenz und einer variierenden Streurrate zwischen 200 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} durchgeführt. Erneut lassen sich die glatten Antennen mit dem Literaturwert von *bulk*-Gold beschreiben, was die blaue Linie in Abbildung 5.5b zeigt. Mit einer Streurrate im Bereich von $\omega_\tau = 800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ lässt sich die Breite der Resonanzen der porösen Nanoantennen nachstellen. Jedoch muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass die Streurrate sowohl für die glatten als auch für die porösen Nanoantennen nur einen groben Anhaltspunkt darstellt, da die Messdaten stark streuen.

Eine quantitative Beschreibung der Extinktion ist schwierig, da die Messdaten ebenfalls stark streuen. Prinzipiell erwartet man, dass eine längere Antenne, und damit auch eine größere resonante Wellenlänge, einen größeren Extinktionsquerschnitt zeigt. Dies kann in Abbildung 5.5a nicht beobachtet werden, in der die größten gefundenen Extinktionsquerschnitte bei kürzeren Antennen liegen. Erklärt werden könnte dies durch fehlerhafte Messungen: Die Extinktion der Nanoantennen ist stark von der Polarisierung des anregenden Lichtes abhängig. Eine Anregung der Antenne ist nur mit Licht parallel zu dieser möglich, weshalb das einfallende Licht linear polarisiert wird. Da die Orientierung der willkürlich verteilten Antennen jedoch teilweise schwierig zu erkennen ist, können hier große Fehler entstehen. Eine Messung mit unpolarisiertem Licht würde zu genaueren Ergebnissen führen, ist jedoch mit Synchrotronstrahlung nicht möglich, da diese bereits zu einem hohen Grad polarisiert ist. Aus diesem Grund kann lediglich qualitativ festgestellt werden, dass der normierte Extinktionsquerschnitt der porösen Antennen kleiner ist als der der glatten Antennen. Die ermittelte Streurrate im Bereich von $\omega_\tau = 800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ beschreibt diesen Abfall ebenfalls: Bei einer Streurrate von $\omega_\tau = 800 \text{ cm}^{-1}$ ist die Extinktion in der Simulation um 28% abgesunken, bei einer Streurrate von $\omega_\tau = 1000 \text{ cm}^{-1}$ bereits um 37%.

5.3.3 Nahfeldverstärkung

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Fernfeldeigenschaften, lässt sich die Nahfeldverteilung poröser Nanoantennen nicht durch die EMT beschreiben. Um sinnvolle Aussagen über das Nahfeld zu treffen ist es wichtig die verwendete Geometrie möglichst genau zu beschreiben. Um die raue Oberfläche der porösen Antennen nachzustellen wurden Simulationen mit verschiedener Oberflächenrauigkeit angefertigt. Die Rauigkeit wurde generiert, indem eine Matrix gleichmäßig verteilter Zufallszahlen im Frequenzraum erzeugt wurde. Die hochfrequenten Komponenten wurden mit Hilfe eines Gauß-Filters entfernt und die resultierenden

5.3 Plasmonische Eigenschaften und SEIRA-Verstärkung

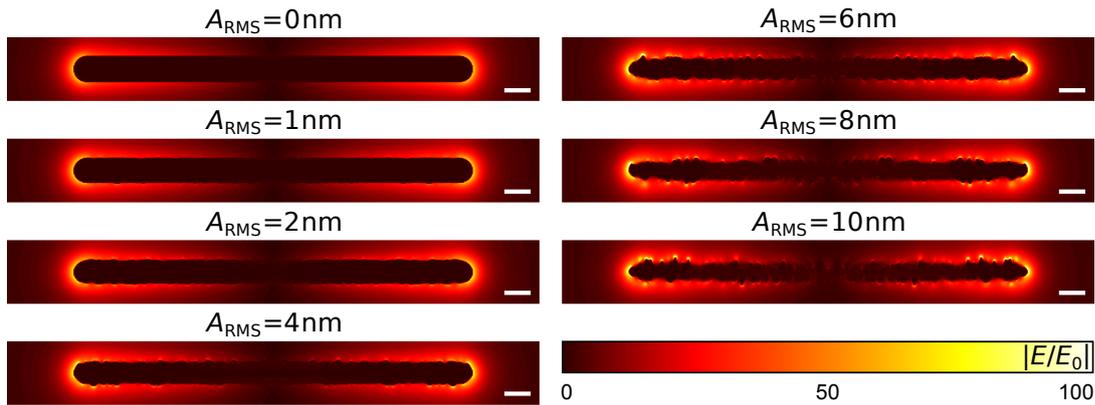


Abbildung 5.6: Simulierte Nahfeldverteilung einer Nanoantenne der Länge $L = 1500$ nm mit einem Durchmesser von $d = 100$ nm für verschiedene Rauigkeiten. Die Amplitude (RMS-Wert) der Rauigkeit wurde von 0 nm bis 10 nm variiert und ist über der jeweiligen Verteilung angegeben. Neben einem leichten Anstieg der Amplitude der *Hot-Spots* an den Antennenenden, was auf einen kleineren Krümmungsradius zurückzuführen ist, zeigen die rauen Antennen zusätzliche *Hot-Spots* an scharfen Spitzen und Kanten. (Daten entnommen aus [163].)

Werte wurden anschließend mittels einer Fourier-Transformation in den Ortsraum transformiert und mit der gewünschten Rauigkeitsamplitude multipliziert [167]. Die so modellierte Oberflächenrauigkeit stellt jedoch nur eine Näherung der gemessenen Geometrie dar, da die Porosität des Experiments eine mathematisch nur schwer zu modellierende dreidimensionale Rauigkeit darstellt. Dennoch geben die gezeigten Simulationen einen nützlichen Einblick in die Nahfeldverteilung rauer Nanostrukturen.

Abbildung 5.6 zeigt die Nahfeldverteilung von sieben verschiedenen Nanoantennen mit einer RMS-Rauigkeitsamplitude zwischen 0 nm (glatte Antenne) und 10 nm. Die laterale Ausdehnung der Rauigkeit wurde für alle Simulationen auf 10 nm gesetzt. Vergleicht man die Resonanzfrequenzen der simulierten Antennen mit denen der gemessenen porösen Antennen, so zeigt sich eine Übereinstimmung ungefähr bei der größten simulierten Rauigkeit von 10 nm.

Bei der glatten Antenne sind die zwei üblichen *Hot-Spots* an den Enden der Antenne zu beobachten. Erhöht man die Rauigkeitsamplitude, so nimmt die Intensität dieser beiden *Hot-Spots* leicht zu, was auf eine Verringerung des Krümmungsradius zurückgeführt werden kann. Neben den beiden äußeren *Hot-Spots* entstehen mit zunehmender Rauigkeit weitere *Hot-Spots* an diversen Spitzen der Nanoantenne, die je nach Krümmungsradius eine ähnlich hohe Nahfeldintensität zeigen wie die beiden äußeren *Hot-Spots*.

Um die unterschiedlichen Antennen hinsichtlich ihrer Nutzbarkeit für die oberflächenverstärkte Spektroskopie, miteinander zu vergleichen wurde die Nahfeldintensität innerhalb eines Zylinders mit dem Durchmesser d integriert und

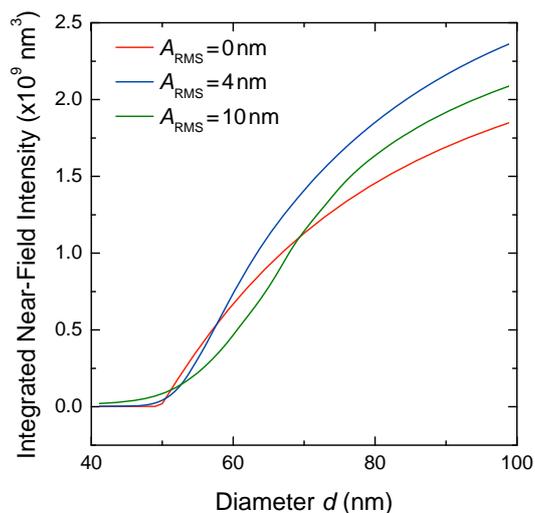


Abbildung 5.7: Nahfeldintensität integriert über ein zylindrisches Volumen mit einem Durchmesser d . Bei einem Durchmesser von $d = 50 \text{ nm}$ entspricht das Integrationsvolumen genau dem Volumen der glatten Nanoantenne, weshalb für $d > 50 \text{ nm}$ der Wert merklich von Null verschieden ist. Für die porösen Strukturen ist der Anstieg etwas aufgeweicht, da das Antennenvolumen nicht durch einen festen Radius beschrieben werden kann. (Daten entnommen aus [163].)

gegen diesen Durchmesser aufgetragen (Abbildung 5.7). Bei den glatten Antennen ist der integrierte Wert ab $d = 50 \text{ nm}$, also dem Antennenradius, merklich von Null verschieden. Bei den porösen Antennen ist die Oberfläche nicht durch einen bestimmten Radius definiert, weshalb der Anstieg der Kurve etwas aufgeweicht beginnt. Dennoch ist der Verlauf aller Kurven sehr ähnlich, weshalb für die SEIRA-Messungen im folgenden Abschnitt, deren Verstärkung mit der Nahfeldintensität skaliert, nur kleine Unterschiede erwartet werden.

5.3.4 SEIRA-Signalstärke

Abschließend wurden die Schwingungsbanden der CBP-Schicht, die auf die Antennen aufgedampft wurde, untersucht. Für einen quantitativen Vergleich wurde die stärkste CBP-Schwingungsbande bei $\omega_{\text{vib}} = 1450 \text{ cm}^{-1}$ ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.8 gezeigt, in der die Signalstärken, welche nach Durchführung einer Grundlinienkorrektur ausgelesen wurden, eingezeichnet sind. Die gefundene Signalstärke zeigt keinen eindeutigen Unterschied zwischen den porösen und den glatten Nanoantennen, wie es basierend auf den Nahfeld-Simulationen zu erwarten war. Genau wie die Extinktion einer Nanoantenne ist das SEIRA-Signal ebenfalls stark abhängig von der Polarisation des anregenden Lichtes. Wie bereits in Abschnitt 5.3.2 diskutiert, ist daher eine detaillierte quantitative Analyse nicht möglich. Jedoch bleibt festzuhalten, dass die im Mittel gefundene Signalstärke glatter und poröser Antennen identisch ist, obwohl die Extinktion der porösen Antennen deutlich abgeschwächt ist.

Nimmt man an, dass das gemessene Signal der glatten Antennen hauptsächlich durch Moleküle innerhalb der beiden ausgeprägten *Hot-Spots* an den Antennenenden generiert wird, so errechnet sich nach Gleichung 2.7.4 ein Verstärkungsfaktor von ca. 8000, was in sehr guter Übereinstimmung mit den in Kapitel 3 gefundenen

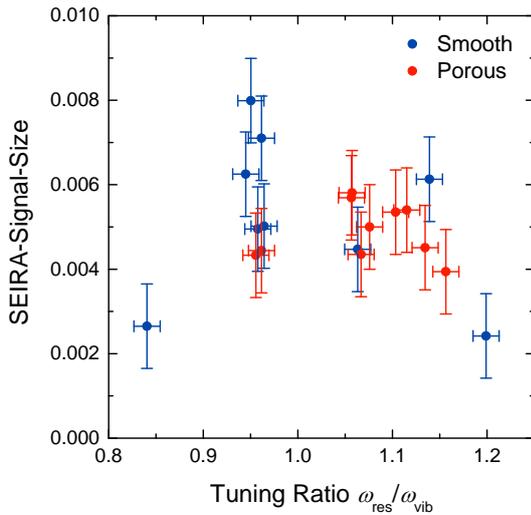


Abbildung 5.8: Signalstärke der stärksten CBP-Schwingungsbande bei $\omega_{\text{vib}} = 1450 \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen gegen die relative Bandenposition $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{vib}}$. Die porösen und glatten Nanoantennen zeigen ein vergleichbares Signal. Es ist kein klarer Trend zu beobachten. (Daten entnommen aus [163].)

Verstärkungsfaktoren steht.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die plasmonischen Eigenschaften von porösen Nanoantennen untersucht und mit denen glatter Antennen verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Fernfeldeigenschaften von Antennen (Resonanzfrequenz, Extinktion und Halbwertsbreite) mit Hilfe eines effektiven Mediums beschreiben lassen. Bei bekanntem Füllfaktor der porösen Strukturen lässt sich so eine präzise Vorhersage der Resonanzfrequenzen treffen. Die Verringerung der Extinktion und die Zunahme der Halbwertsbreite der plasmonischen Resonanz kann des Weiteren mit einer effektiven Streurrate beschrieben werden.

Eine Vorhersage des Nahfeldes ist mit der EMT nicht möglich, da hier die genaue Geometrie zu berücksichtigen ist. Anhand von FDTD-Simulationen rauer Nanostrukturen wurde gezeigt, dass an Spitzen und Kanten rauer Antennen hohe Nahfeldintensitäten erzeugt werden können, jedoch zeigt die räumlich integrierte Nahfeldintensität keine nennenswerte Erhöhung. Dies hat zur Folge, dass die Schwingungsbanden einer dünnen molekularen Schicht in beiden Fällen nahezu identische Signalstärken zeigen.

5 Einfluss der Porosität auf die plasmonischen Eigenschaften von Nanoantennen

6 Einfluss von Streuung und Absorption auf den SEIRA Effekt

Die Anfänge der oberflächenverstärkten IR-Spektroskopie liegen ca. 50 Jahre zurück und beruhen auf Messungen von Adsorbaten auf metallischen Inselfilmen, welche eine Verstärkung von Schwingungsbanden von bis zu drei Größenordnungen zeigen [98]. Die Ergebnisse dieser Messungen lassen sich mit Hilfe der EMT beschreiben [101], da die kleinen metallischen Nanopartikel aufgrund ihrer Größe hauptsächlich Licht absorbieren und der Streuquerschnitt, welcher mit der vierten Potenz des Partikeldurchmessers geht, vernachlässigbar klein ist. Im Gegensatz dazu ist die EMT unzureichend für die Beschreibung der Linienform einer Molekülschwingung gekoppelt mit einer Nanoantenne, da in diesem Fall neben der Absorption ebenfalls Streuung beteiligt ist. Bereits im Theorieteil dieser Arbeit (Abschnitt 2.7.2) wurde gezeigt, dass sich die resultierende Linienform mit Hilfe des Fano-Modells beschreiben lässt. Es wurde bisher jedoch nicht untersucht, welchen Einfluss das Streu- und Absorptionsverhalten der Nanoantennen auf die Signalstärke und die Linienform der verstärkten Schwingungsbande hat. Dieser Einfluss soll in diesem Kapitel erläutert werden.

Im ersten Teil dieses Kapitels wird das Streu- und Absorptionsverhalten von Nanoantennen diskutiert und es wird gezeigt, wie das Verhältnis von Streuung zu Absorption anhand des Durchmessers der Antennen beeinflusst werden kann. Im Anschluss wird anhand von FDTD-Simulationen, das SEIRA-Signal in einen Streu- und Absorptionsanteil der Antenne zerlegt und in Abhängigkeit des Verhältnisses von Streuung zu Absorption untersucht. Der Großteil der in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse beruht auf FDTD-Simulationen, jedoch wird abschließend eine experimentelle Bestätigung der diskutierten Zusammenhänge gegeben.

Hinweis: Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit JOCHEN VOGT und TOMÁŠ NEUMAN, welcher aus der Arbeitsgruppe von JAVIER AIZPURUA vom *Materials Physics Center* in San Sebastian stammt, entstanden und wurden gemeinsam in Referenz [168] veröffentlicht.

6.1 Absorptions- und Streuverhalten von Nanoantennen

In diesem Abschnitt sollen zwei unterschiedliche Ansätze gezeigt werden, die es erlauben Streuung und Absorption einer Nanoantennen zu bestimmen. Die erste Methode beruht auf einem *Fit* der experimentellen oder simulierten Transmissionspektren, die zweite auf der Berechnung des Streu- und Absorptionsquerschnittes mit Hilfe von FDTD-Simulationen.

6.1.1 Bestimmung von Streuung und Absorption in der quasistatischen Näherung

In Abschnitt 2.5.3 wurde gezeigt, dass die Linienform einer LSPR mit Hilfe eines quasistatischen Modells unter Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung beschrieben werden kann. Die Formeln 2.5.6 und 2.5.7 geben den Absorptionsquerschnitt σ_{abs} und den Streuquerschnitt σ_{scat} an und zeigen bereits, dass beide eine unterschiedliche spektrale Form aufweisen. Addiert man die beiden Querschnitte, so erhält man den Extinktionsquerschnitt $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}}$, welcher den spektralen Verlauf einer Transmissionsmessung beschreibt. *Fittet* man dieses Modell an das Transmissionspektrum einer Nanoantenne, so lässt sich der Beitrag von Streuung und Absorption zur gemessenen Extinktion ermitteln. Gezeigt wird dies in Abbildung 6.1 für Antennen mit verschiedenen Breiten und Höhen. In allen Fällen lässt sich die plasmonische Resonanz mit dem Modell gut beschreiben. Bei den Antennen mit dem kleinsten Querschnitt ($w = 30 \text{ nm}$, $h = 20 \text{ nm}$) zeigt der *Fit*, dass die Antenne ausschließlich Licht absorbiert und der Streuquerschnitt verschwindend klein wird. Bei dem größten verwendeten Querschnitt ($w = h = 200 \text{ nm}$) ist es genau andersherum, die Antenne streut ausschließlich Licht. Im mittleren Fall, bei einer Höhe und Breite von $h = 50 \text{ nm}$, $w = 60 \text{ nm}$ zeigt der *Fit* einen vergleichbar großen Streu- und Absorptionsquerschnitt, sowohl in der Simulation als auch im Experiment. Der größer werdende Einfluss der Streuung mit zunehmendem Antennenquerschnitt ist bereits mit bloßem Auge zu erkennen. Während die Antenne mit dem kleinsten Querschnitt eine sehr schmale und symmetrische Resonanz zeigt, ist die Resonanz der Antenne mit dem größten Querschnitt deutlich breiter und weist eine asymmetrische Linienform auf, die bei hohen Frequenzen sehr langsam auf eins zurück geht.

Anhand des *Fits* ist es also möglich die Antennenresonanz in Streuung und Absorption zu unterteilen. An dieser Stelle muss jedoch gesagt werden, dass dieses Verfahren sehr fehleranfällig ist und Schwankungen in der Basislinie das Ergebnis verfälschen können. Des Weiteren liefert das Modell in den Extremfällen sehr kleiner oder sehr großer Antennenquerschnitte, ausschließlich einen Absorptions- beziehungsweise einen Streuquerschnitt, wohingegen die jeweils andere Größe

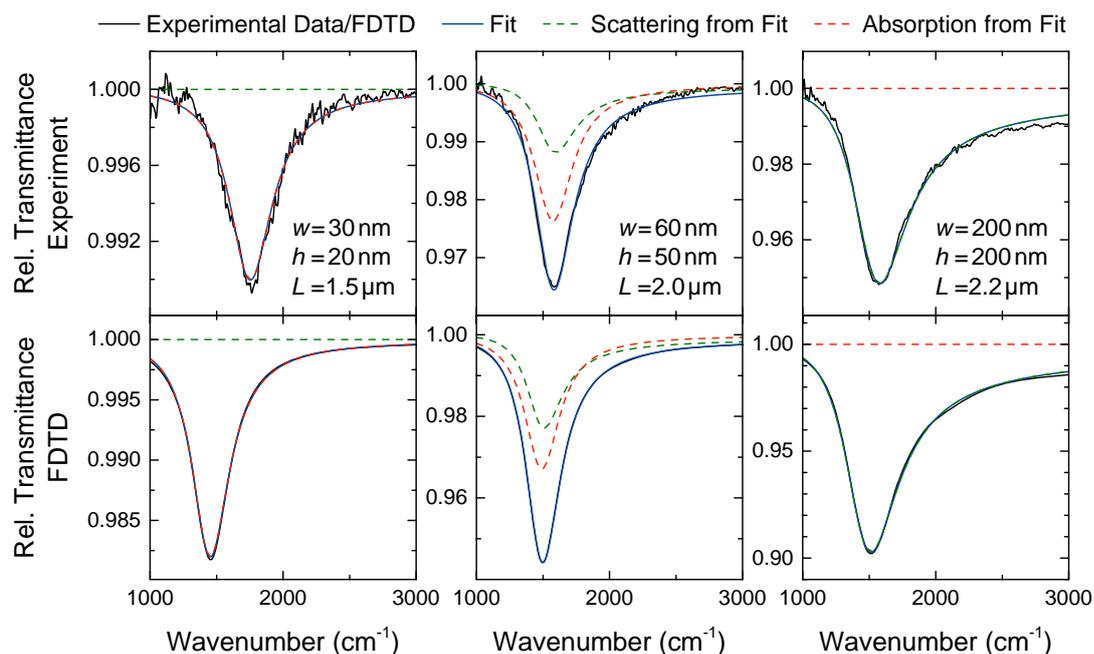


Abbildung 6.1: *Fit* an experimentelle (oben) und simulierte (unten) Transmissionspektren einzelner Nanoantennen auf einem CaF_2 -Substrat. Aus den durch den *Fit* gewonnenen Parametern lässt sich anschließend der Streu- (grün) und Absorptionsquerschnitt (rot) errechnen. Bei zunehmender Breite und Höhe der Antenne (von links nach rechts) gewinnt der Streuquerschnitt an Bedeutung, wohingegen der Absorptionsquerschnitt vernachlässigbar klein wird. (Abbildung entnommen aus [168].)

verschwindet. Bei realen Nanoantennen sind aber stets beide Größen von Null verschieden. Nichtsdestotrotz bietet die hier vorgestellte Methode eine schnelle Möglichkeit den Streu- und Absorptionsquerschnitt zu bestimmen, ohne die genaue Geometrie der Antenne zu kennen.

6.1.2 Bestimmung von Streuung und Absorption anhand von FDTD-Simulationen

Eine weitere Möglichkeit, den Streu- und Absorptionsquerschnitt von Nanoantennen zu bestimmen, ist die Verwendung von FDTD-Simulationen. Diese erlauben es unter Verwendung des in Abschnitt 2.6.5 eingeführten TFSS-Ansatzes beide Größen direkt zu berechnen. Im Gegensatz zu der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Methode liefert dieses Vorgehen eine exakte Lösung, ist aber deutlich zeitaufwendiger und setzt voraus, dass man die genaue Geometrie der verwendeten Nanostrukturen kennt.

Um den Einfluss des Durchmessers auf den Streu- und Absorptionsquerschnitt zu bestimmen wurden FDTD-Simulationen von Antennen mit zylindrischem

6 Einfluss von Streuung und Absorption auf den SEIRA Effekt

Querschnitt und sphärischen Enden durchgeführt. Der Antennenradius wurde dabei von 25 nm bis 120 nm variiert und die Länge der Antennen wurde so verändert, dass sich stets die gleiche Resonanzfrequenz $\omega_{\text{res}} = 1\,250\text{ cm}^{-1}$ ergibt. Bei den Antennen mit dem kleinsten Durchmesser ist die entsprechende Länge $L = 2.05\text{ }\mu\text{m}$ und muss mit zunehmendem Durchmesser auf bis zu $L = 3.24\text{ }\mu\text{m}$ vergrößert werden. Die Simulationen wurden ohne Substrat durchgeführt, um die ungestörte Resonanz der Antennen zu erhalten. Abbildung 6.2 zeigt den maximalen Streu-, Absorptions- und Extinktionsquerschnitt, der aus den Simulationen extrahiert wurde. Die Daten sind in zwei verschiedenen Arten gezeigt: Teil a) der Abbildung zeigt die absoluten Querschnitte in Quadratmikrometer, Teil b) zeigt die auf den geometrischen Querschnitt normierten Querschnitte. Der absolute Extinktionsquerschnitt nimmt mit zunehmendem Durchmesser immer weiter zu, was bedeutet, dass die Antenne mit zunehmendem Volumen mit mehr Licht wechselwirkt. Einen ähnlichen Verlauf zeigt der Streuquerschnitt, welcher ebenfalls monoton steigt. Interessanter ist das Verhalten des Absorptionsquerschnittes: Bei sehr kleinen Durchmessern ist dieser dominant, also deutlich größer als der Streuquerschnitt. Vergrößert man den Durchmesser, so steigt der Absorptionsquerschnitt an, jedoch deutlich langsamer als der Streuquerschnitt. Daher gibt es einen Schnittpunkt der beiden Kurven bei einem Durchmesser von ca. $d = 60\text{ nm}$. Vergrößert man den Durchmesser weiter, so steigt der Streuquerschnitt weiter an, der Absorptionsquerschnitt fällt jedoch wieder ab. Bei sehr großen Durchmessern wird die Antennenresonanz dann durch die Streuung dominiert, wohingegen die Absorption einen vernachlässigbaren Beitrag liefert, genau wie es bereits bei den experimentell bestimmten Querschnitten im vorangegangenen Abschnitt der Fall war.

Normiert man den Streu-, Absorptions- und Extinktionsquerschnitt auf den geometrischen Querschnitt der jeweiligen Antenne, was in Teil b) der Abbildung gezeigt ist, so zeigt sich ein etwas anderes Bild. Keine der drei Größen nimmt monoton zu, sondern alle drei nehmen bis zu einem Maximalwert zu und fallen dann wieder ab. Die Absorption hat ihr Maximum bei sehr kleinen Durchmessern und die Streuung bei relativ großen Durchmessern. Interessant ist das Maximum in der Extinktion. Dieses tritt an der Stelle auf, an der die Streu- und Absorptionsquerschnitte gleich groß sind, also auch an der Stelle, in der die absolute Absorption maximal ist. Man könnte sagen, dass eine Nanoantenne am effizientesten ist, wenn sowohl Streu- als auch Absorptionsquerschnitt gleich groß sind. In diesem Fall ist der Extinktionsquerschnitt nahezu 100-mal größer als der geometrische Querschnitt.

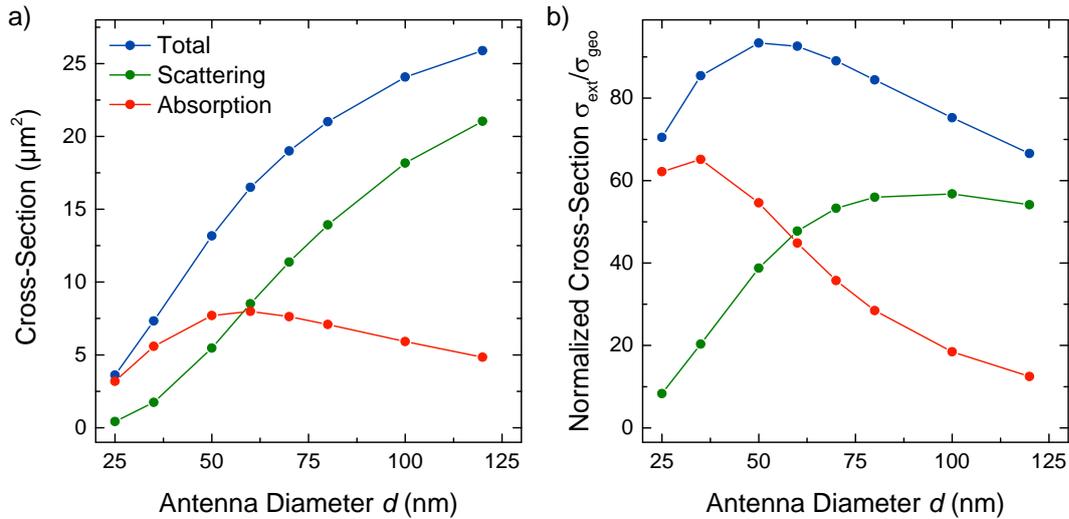


Abbildung 6.2: a) Absoluter Streu-, Absorptions- und Extinktionsquerschnitt einer Nanoantenne für verschiedene Durchmesser und b) zugehörige auf den geometrischen Querschnitt normierte Querschnitte. Die Antennenlänge wurde so variiert, dass sich stets eine Resonanzfrequenz von $\omega_{\text{res}} = 1\,250\text{ cm}^{-1}$ ergibt. Bei einem Durchmesser von ungefähr 60 nm zeigt der absolute Absorptionsquerschnitt ein Maximum. Bei etwa dem gleichen Durchmesser schneiden sich die Kurven des Streu- und Absorptionsquerschnittes und der normierte Extinktionsquerschnitt zeigt seinen maximalen Wert. (Daten entnommen aus [168].)

6.2 Untersuchungen des SEIRA-Signals mittels FDTD-Simulationen

In diesem Abschnitt wird zunächst der Einfluss des Verhältnisses von Streuung zu Absorption einer Nanoantenne auf verstärkte Schwingungssignale untersucht. Anschließend wird untersucht, welchen Einfluss die Oszillatorstärke der Molekülschicht auf die Kopplung der Nanoantenne mit der Schwingungsbande hat. Alle in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse beruhen auf FDTD-Simulationen.

6.2.1 Einfluss von Streuung und Absorption auf SEIRA-Signale

Um den Einfluss verschiedener Parameter zu untersuchen, wurde das folgende Testsystem verwendet (siehe eingefügte Skizze in Abbildung 6.3): Ausgangspunkt ist wie im vorherigen Abschnitt eine zylindrische Nanoantenne, welche aus Gold besteht. Hinzu kommt nun eine die Antenne umgebende Schicht der Schichtdicke $t = 10\text{ nm}$, die aus einem fiktiven Material besteht. Dieses Material wurde mit dem in Abschnitt 2.3.1 eingeführten Lorentz-Modell beschrieben. Dabei

6 Einfluss von Streuung und Absorption auf den SEIRA Effekt

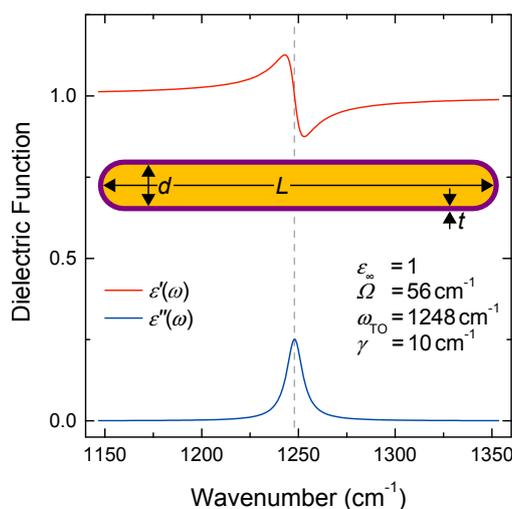


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des untersuchten Systems, zusammengesetzt aus einer Nanoantenne der Länge L und dem Durchmessers d , bestehend aus Gold (dielektrische Funktion nach Palik [169]), umhüllt mit einem fiktiven Material, dessen dielektrische Funktion gezeigt ist. Der dielektrische Hintergrund wurde auf $\varepsilon_\infty = 1$ gesetzt, um die Resonanzfrequenz der Antenne nicht zu beeinflussen. Die Schichtdicke wurde auf $t = 10$ nm festgelegt. (Daten entnommen aus [168].)

wurde der dielektrische Hintergrund $\varepsilon_\infty = 1$ gesetzt. Dies hat den Vorteil, dass die Resonanzfrequenz der Antenne aufgrund der umgebenden Schicht kaum beeinflusst wird. Die Resonanzfrequenz des Lorentz-Oszillators wurde auf $\omega_{\text{vib}} = 1248 \text{ cm}^{-1}$ festgelegt, sodass dieselben Antennen, die bereits in Abschnitt 6.1.2 verwendet wurden auch hier genutzt werden können, da deren Resonanzfrequenz bei $\omega_{\text{res}} \approx 1250 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Die Dämpfung und die Oszillatorstärke wurden auf $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ und $\Omega = 56 \text{ cm}^{-1}$ gesetzt, was einer typischen Schwingungsbande eines organischen Moleküls entspricht. Die sich aus diesen Parametern ergebende dielektrische Funktion ist in Abbildung 6.3 zusammen mit einer Skizze des Modells gezeigt.

In Abbildung 6.4a sind die drei Querschnitte (Absorption, Streuung und Extinktion) für verschiedene Antennen mit der umhüllenden Molekülschicht gezeigt. Die Spektren im linken Teil der Abbildung stammen von einer Antenne mit einem relativ kleinen Durchmesser von $d = 35 \text{ nm}$, was dazu führt, dass der Absorptionsquerschnitt deutlich größer ist als der Streuquerschnitt. Das schmale Molekülsignal, welches sich auf der breiten plasmonischen Resonanz befindet zeigt in allen drei Kurven einen deutlichen Peak, der den jeweiligen Querschnitt an dieser Stelle abschwächt, genau wie in der Theorie bei der Erläuterung des Fano-Effekts (Abschnitt 2.7.2.1) vorhergesagt. Die aus der Streuung und Absorption resultierende Extinktion der Schwingungsbande setzt sich in diesem Fall aus nahezu identischen Anteilen zusammen. Vergrößert man den Durchmesser (mittlere Spektren in Abbildung 6.4), so ändert sich das Verhalten in der Streuung nur quantitativ, das Signal wird lediglich größer. In der Absorption hingegen ist nahezu kein Molekülsignal mehr vorhanden, obwohl der Absorptionsquerschnitt der Antenne genauso groß ist wie der Streuquerschnitt. In diesem Fall ist das gemessene Extinktionssignal des Moleküls also ausschließlich durch Streuung gegeben. Vergrößert man den Durchmesser weiter (Spektren in der rechten Spalte

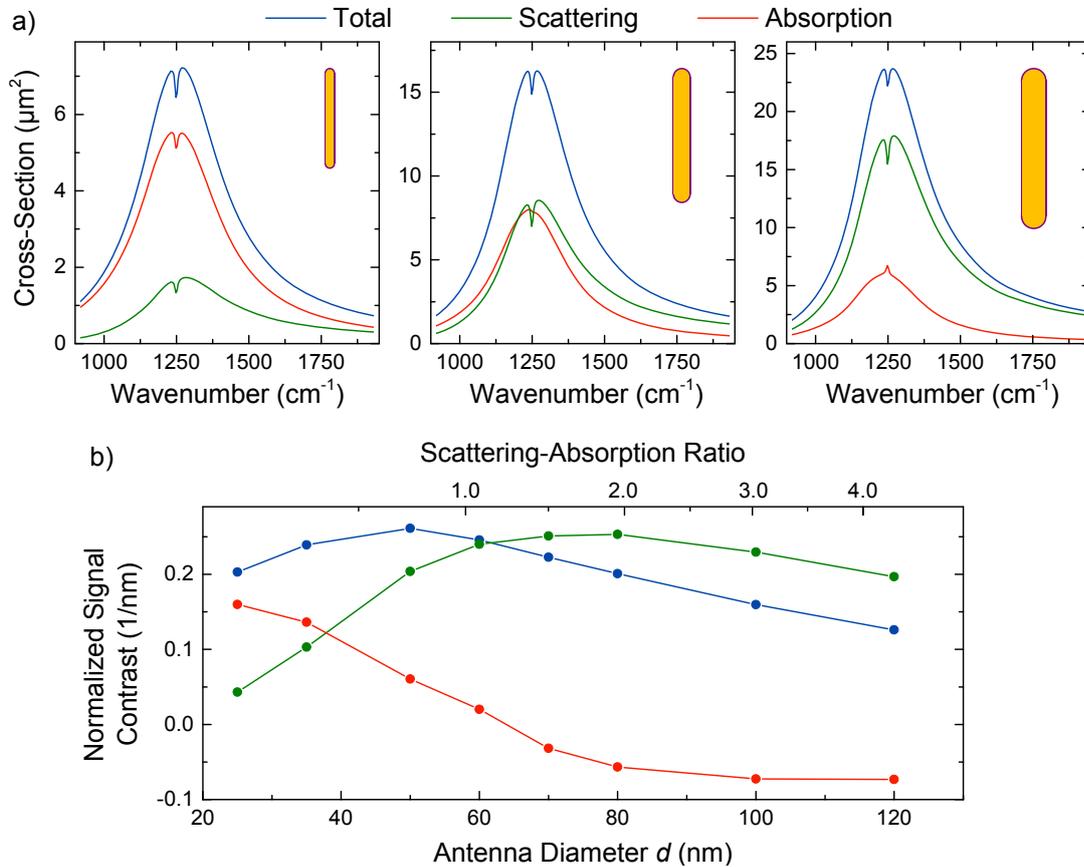


Abbildung 6.4: a) Absorptions-, Streu- und Extinktionsquerschnitt einer hauptsächlich absorbierenden Nanoantenne (links, $d = 35$ nm), einer Antenne mit ähnlich großem Streu- und Absorptionsquerschnitt (Mitte, $d = 60$ nm) und einer Antenne, deren Streuung dominant ist (rechts, $d = 100$ nm). b) Ausgelesene Signalstärke, normiert auf das Volumen der Moleküllschicht für verschiedene Antennendurchmesser. Als obere x-Achse ist das Verhältnis des Maximums im Streuquerschnitt zum Maximum des Absorptionsquerschnitts der Antenne aufgetragen. Das maximale normierte SEIRA-Signal erhält man, wenn Streu- und Absorptionsquerschnitt der Nanoantenne ungefähr gleich groß sind, was bei einem Durchmesser von ungefähr $d = 50 - 60$ nm der Fall ist. Bei größeren Durchmessern wird das Absorptionssignal negativ, das heißt es wirkt dem Streusignal entgegen und schwächt somit das Signal in der Extinktion ab. (Abbildung abgeändert entnommen aus [168].)

6 Einfluss von Streuung und Absorption auf den SEIRA Effekt

von Abbildung 6.4), so vergrößert sich das Streusignal weiter und auch in der Absorption ist wieder ein Signal des Moleküls auszumachen. Jedoch zeigt das Absorptionssignal nun in die entgegengesetzte Richtung und schwächt somit das Signal in der Extinktion ab. Diese Situation ist daher für Transmissionsmessungen ungünstig.

Um die Signale quantitativ auszuwerten wurden alle simulierten Spektren grundlinienkorrigiert, nach dem in Abschnitt 3.5.1.1 eingeführten Verfahren. Da sich mit zunehmendem Antennendurchmesser das Volumen der Molekülschicht vergrößert, wurden die extrahierten Molekülsignale auf dieses Volumen normiert. Als Signal wurde wie bisher auch der *Peak-to-Peak*-Wert extrahiert, wobei das Signal als positiv bezeichnet wurde, wenn es der Antennenresonanz entgegenwirkt und als negativ, wenn es in die gleiche Richtung wie die Antennenresonanz zeigt. Die so ermittelten Werte sind in Abbildung 6.4b gegen den Durchmesser der Antenne aufgetragen. Zusätzlich wurde eine zweite Abszisse eingezeichnet, in der das Verhältnis von Streuung zu Absorption der bloßen Nanoantenne aufgetragen ist. Bei einer Antenne, die hauptsächlich absorbiert ist dieser Wert sehr klein, bei einer Antenne die hauptsächlich Licht streut, sehr groß. Bei sehr kleinen Durchmessern geht das Streusignal gegen null und das Signal in der Extinktion wird hauptsächlich durch Absorption erzeugt. Vergrößert man den Durchmesser, so wird das Absorptionssignal verringert, was aber durch einen Anstieg des Streusignals überkompensiert wird und so zu einer Vergrößerung des Extinktionssignals führt. Bei einem Durchmesser von 50 nm zeigt das Signal der Extinktion sein Maximum und wird in diesem Fall hauptsächlich durch Streuung erzeugt. Das Streusignal steigt für größere Durchmesser bis zu einem Wert von $d = 80$ nm zwar weiter an, wird aber durch ein negatives Absorptionssignal ausgelöscht. Die Änderungen des Absorptionssignals zeigen, dass es verschiedene Kopplungsbereiche gibt. Ist die Absorption dominierend, so zeigt sich eine fano-artige Kopplung, bei der ein Antiabsorptionspeak zu beobachten ist. Ist hingegen die Streuung dominant, so zeigt sich im Absorptionsquerschnitt ein Absorptionspeak anstelle eines Antiabsorptionspeaks, was auf eine schwächere Kopplung hindeutet.

Der optimale Durchmesser für eine Messung eines Molekülsignals in Transmission beträgt daher für Gold 50 nm, derselbe Durchmesser, bei dem auch der normierte Extinktionsquerschnitt der bloßen Nanoantenne maximal wird. Bei diesem Durchmesser setzt sich die Extinktion der Antenne aus nahezu gleich großen Teilen von Streuung und Absorption zusammen, wohingegen das Molekülsignal ein reines Streusignal ist. Bei anderen Metallen verändert sich aufgrund der unterschiedlichen Streuraten verschiedener Metalle der optimale Durchmesser, bei dem Streu- und Absorptionsquerschnitt gleich groß sind.

6.2.2 Einfluss der Oszillatorstärke auf den SEIRA-Effekt

Im vorangegangenen Abschnitt wurde untersucht, wie sich die SEIRA-Signale einer dünnen Molekülschicht ändern, wenn sich die Eigenschaften der verwendeten Nanoantenne ändern. Hier soll nun untersucht werden wie sich diese Signale ändern, wenn sich die Molekülschicht, genauer gesagt die Oszillatorstärke, verändert. Die Molekülschicht wurde, wie bisher, mit dem Modell eines Lorentz-Oszillators beschrieben. Die Resonanzfrequenz und die Dämpfung wurden auf $\omega_{\text{vib}} = 1064 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ gesetzt. Der dielektrische Hintergrund wurde auf einen Wert von $\varepsilon_{\infty} = 2.14$ festgelegt. Die Oszillatorstärke wurde variiert mit folgenden Werten $\Omega = \{50, 100, 214, 500, 950 \text{ cm}^{-1}\}$. Die ersten beiden Werte entsprechen einem schwachen Oszillator, das heißt, der Realteil der dielektrischen Funktion ist bei allen Frequenzen positiv (siehe Abbildung 6.5). Schwache Oszillatoren sind typisch für organische oder biologische Moleküle, wie zum Beispiel die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle ODT und CBP. Die dritte gewählte Oszillatorstärke repräsentiert den Übergang von einem schwachen zu einem starken Oszillator, der Realteil der dielektrischen Funktion nimmt in seinem Minimum genau den Wert null an. Die beiden größten Oszillatorstärken beschreiben einen starken Oszillator, dessen Realteil negative Werte annimmt. Solche starken Oszillatoren findet man zum Beispiel bei optischen Phononen in Ionenkristallen, wie zum Beispiel bei dem in dieser Arbeit ebenfalls verwendeten SiO_2 . Der Real- und der Imaginärteil aller fünf Oszillatoren sind in Abbildung 6.5a zusammen mit der Energieverlust-Funktion $\text{Im}(-1/\varepsilon(\omega))$ gezeigt. Interessant ist das Verhalten des Maximums der Energieverlust-Funktion, welches bei einer Frequenz von $\omega_{\text{max}} = \omega_{\text{res}} + \Omega^2/2\varepsilon_{\infty}\omega_{\text{res}}$ liegt und damit für größer werdende Oszillatorstärken zunehmend zu höheren Frequenzen verschoben wird. Diese Frequenz wird auch als ω_{LO} bezeichnet, da sie näherungsweise der longitudinal optischen Phononfrequenz am Γ -Punkt der Phononendispersion entspricht [30]. Die Frequenz des maximalen Imaginärteils wird aus gleichem Grund auch als ω_{TO} (transversal optisch) bezeichnet. Die phononische Anregung bei der ω_{LO} -Frequenz, kann unter senkrechtem Einfall nicht angeregt werden, da der nötige Wellenvektor parallel zur Schicht nicht vorhanden ist [170]. Eine Anregung ist jedoch unter schrägem Lichteinfall mit p-polarisiertem Licht möglich. Ebenfalls möglich ist die Anregung unter senkrechtem Lichteinfall mit Hilfe einer Nanoantenne, da diese aufgrund der Streuprozesse im Nahfeld den nötigen Wellenvektor zur Verfügung stellen kann [146].

Das simulierte System entspricht im Wesentlichen dem, welches bereits im vorangegangenen Abschnitt verwendet wurde. Eine zylindrische Antenne, umgeben mit einer 10 nm dicken Hülle mit den optischen Eigenschaften der verschiedenen Oszillatoren. Die Länge der Antenne wurde so angepasst, dass die Resonanzfrequenz immer möglichst genau mit dem Maximum der Energieverlust-Funktion ω_{LO} übereinstimmt. Die Länge ist zusammen mit den Absorptions-, Streu-, und

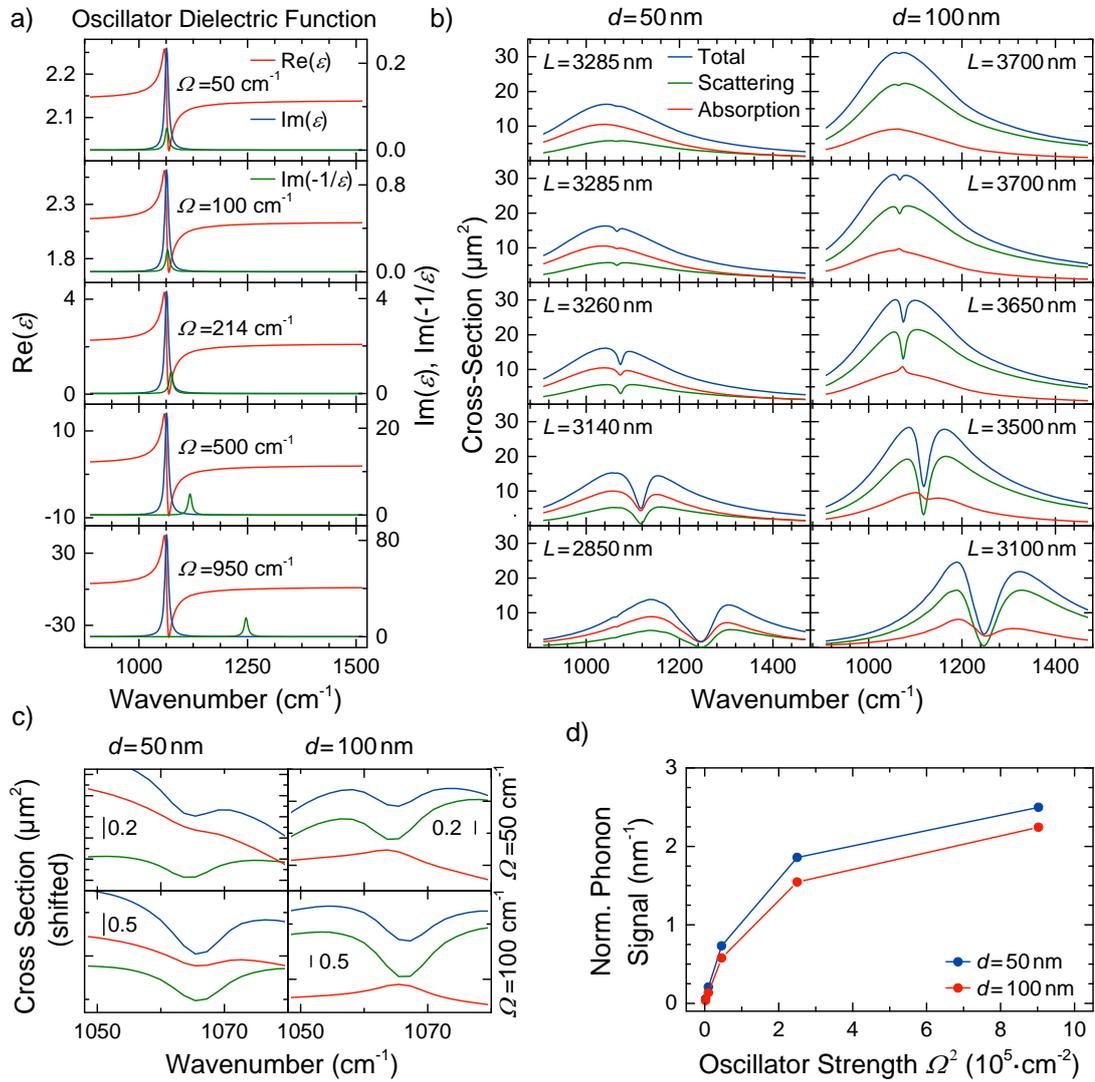


Abbildung 6.5: a) Dielektrische Funktion sowie Energieverlust-Funktion der verwendeten Oszillatoren. Der mittlere Oszillator mit einer Stärke von $\Omega = 214\text{ cm}^{-1}$ repräsentiert den Übergang von einem schwachen zu einem starken Oszillator. b) Simulierte Absorptions-, Streu- und Extinktionsquerschnitte für Antennen mit einem Durchmesser von $d = 50\text{ nm}$ (links) und $d = 100\text{ nm}$ (rechts) umhüllt mit einer 10 nm dicken Schicht bestehend aus dem in (a) beschriebenen Material. c) Zoom auf die Schwingungsbände für die beiden schwächsten Oszillatoren. d) Auf das Volumen der Hülle normiertes Extinktionssignal der beobachteten Bände. (Abbildung abgeändert entnommen aus [168].)

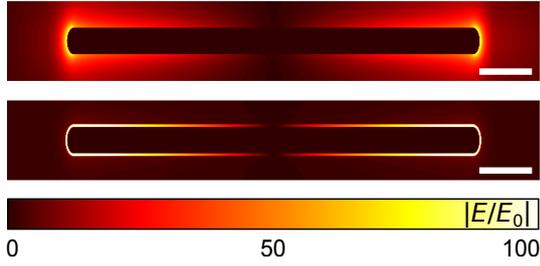


Abbildung 6.6: Nahfeldverteilung einer Nanoantenne mit und einer Nanoantenne ohne eine Hülle bestehend aus einem starken Oszillator bei der LO-Frequenz $\omega_{\text{LO}} = 1\,247\text{ cm}^{-1}$. Die Nahfeldverteilung mit der Hülle gehört zu den in Abbildung 6.5 unten rechts gezeigten Spektren. Die Maßstableiste hat eine Länge von 200 nm. (Abbildung abgeändert entnommen aus [171].)

Extinktionsquerschnitten in Abbildung 6.5b für zwei verschiedene Antennendurchmesser gezeigt. Der kleinere Durchmesser ($d = 50\text{ nm}$) repräsentiert eine Antenne, deren Streuung etwas kleiner ist als die Absorption. In diesem Fall verringern alle gefundenen Schwingungssignale, die stets bei der LO-Frequenz auftreten, den Streu-, Absorptions- und Extinktionsquerschnitt der Antenne. Bei der Antenne mit dem größeren Durchmesser ($d = 100\text{ nm}$) findet man analog zum vorangegangenen Abschnitt Absorptionssignale in entgegengesetzte Richtung. Diese Signale, die das Extinktionssignal abschwächen, treten jedoch nur bei schwachen Oszillatoren auf. Die beiden starken Oszillatoren (unten rechts in Abbildung 6.5b) zeigen hingegen ein Antiabsorptionssignal. Zusammen mit dem vorangegangenen Abschnitt zeigt sich, dass ein negatives Absorptionssignal, also eines, das der Streuung entgegen wirkt, nur dann gefunden werden kann, wenn die Antenne schwach absorbiert, also die Strahlungsdämpfung größer als die intrinsische Dämpfung ist ($\omega_{\text{res}}^2 \Gamma > \gamma$) und mit einem schwachen Oszillator gekoppelt wird. In allen anderen Fällen tritt eine Antiabsorption auf.

Abbildung 6.5c zeigt die Signalstärke in der Extinktion, wie zuvor auch auf das Volumen des Oszillatormaterials normiert, für die verschiedenen Oszillatorstärken. Anfangs ist ein starker Anstieg des Signals zu beobachten, wobei dieses bei den stärksten hier verwendeten Oszillatorstärken bereits anfängt in Sättigung zu gehen. Der Oszillator modifiziert die Antennenresonanz bereits so, dass der Streuquerschnitt bei der LO-Frequenz nahezu komplett verschwindet. Die Antenne ist im Streusignal daher vollständig und im Extinktionssignal nahezu vollständig transparent, was auch als Phonon-Polariton induzierte Transparenz (PPIT) bezeichnet wird [171].

Ein Vergleich der beiden Nahfelder einer Antenne mit und einer ohne der Hülle bestehend aus dem stärksten verwendeten Oszillator zeigt den Grund der induzierten Transparenz: Die Verteilung (Abbildung 6.6) bei der LO-Frequenz zeigt, dass das elektromagnetische Feld nahezu vollständig innerhalb der Molekülschicht lokalisiert ist. Das reine elektromagnetische Feld wird also transferiert in eine gemischte Anregung aus elektromagnetischem Feld mit einem Phonon [171]. Außerhalb der Molekülschicht, nur wenige Nanometer von der Antenne entfernt,

ist das sonst extrem starke elektromagnetische Feld der Antenne nahezu nicht vorhanden.

6.3 Experimentelle Untersuchungen des SEIRA-Signals

In diesem Abschnitt sollen Teile der bisher beschriebenen Ergebnisse, welche ausschließlich auf Simulationen beruhen, experimentell bestätigt werden. Im Vergleich zu den Simulationen müssen in den Experimenten einige Einschränkungen beachtet werden. Zum einen wird ein Substrat benötigt, zum anderen ist die verwendete zylindrische Antennengeometrie mit der verwendeten Herstellungsmethode nicht realisierbar. Eine getrennte Messung von Streuung und Absorption ist mit dem zur Verfügung stehenden Aufbau nicht möglich, sodass lediglich das Extinktionsspektrum zur Verfügung steht.

Um den Einfluss des Verhältnisses von Streuung zu Absorption auf das gemessene SEIRA-Signal in Transmission zu untersuchen, wurden drei verschiedene Proben hergestellt. Die Probenherstellung wurde von XINGHUI YIN vom 4. Physikalischen Institut in Stuttgart übernommen. Auf allen drei Proben wurden quaderförmige Antennen aus Gold präpariert, deren Breite von $w = 20$ nm bis $w = 200$ nm variiert wurde. Der Unterschied der drei Proben besteht in der Höhe h der Antennen, die innerhalb einer Probe nicht variiert werden kann. Ausgewählt wurden die drei Höhen $h_1 = 20$ nm, $h_2 = 50$ nm und $h_3 = 200$ nm, mit den es möglich ist das Verhalten der Antennen von überwiegender Absorption bis hin zu dominanter Streuung zu variieren. Um die Ergebnisse möglichst gut mit den simulierten Resultaten zu vergleichen wird die Höhe und Breite in einen effektiven Durchmesser d_{eff} umgerechnet, der eine zylindrische Antenne mit identischem Volumen beschreibt:

$$d_{\text{eff}} = 2\sqrt{\frac{w \times h}{\pi}}. \quad (6.3.1)$$

Als Testmolekül wurde, wie in Kapitel 3, CBP verwendet, welches von SABINA HILLEBRANDT auf alle drei Proben gleichzeitig aufgebracht wurde. Um eine identische Schichtdicke auf allen drei Proben zu garantieren wurden diese auf einem rotierenden Probenhalter mit identischem Abstand zur Drehachse aufgebracht. Anschließend wurde die Schichtdicke analog zu Abschnitt 3.4 zu $d_{\text{CBP}} = 4.7$ nm bestimmt.

Da die Experimente mit einzelnen Nanoantennen durchgeführt wurden, um die in Abschnitt 2.5.6 diskutierten Einflüsse von *Arrays* zu umgehen, wurden alle Messungen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Drei der erhaltenen Spektren sind in Abbildung 6.7a gezeigt und repräsentieren einen kleinen, einen

6.3 Experimentelle Untersuchungen des SEIRA-Signals

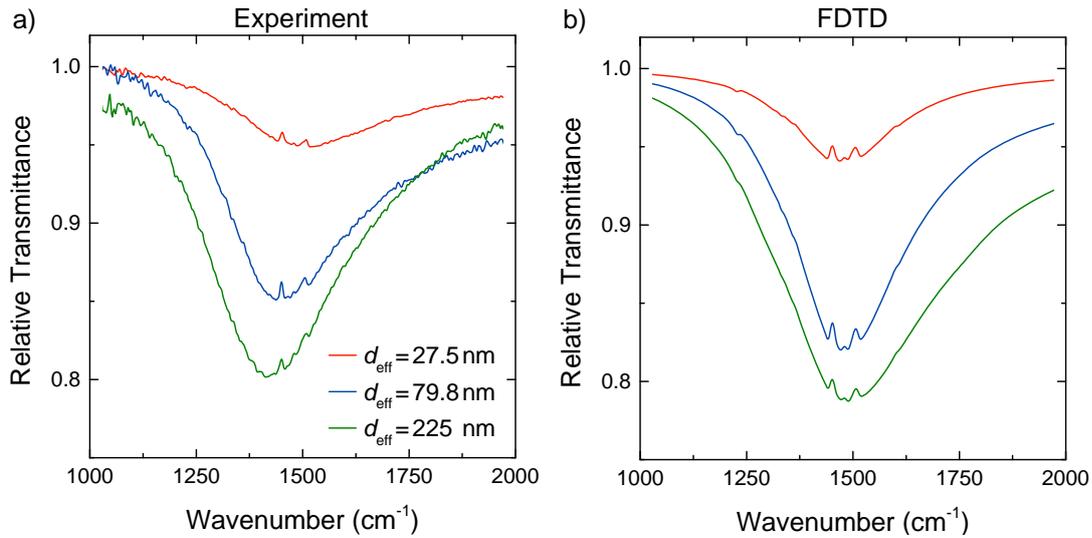


Abbildung 6.7: Gemessene (a) und simulierte (b) Antennenspektren mit einer 5 nm dicken CBP-Schicht für drei verschiedene effektive Durchmesser d_{eff} . Die Antennen und die CBP-Schicht wurden in den Simulationen analog zu der in Abbildung 3.8 gezeigten Geometrie beschrieben. Sowohl Experiment als auch Simulation zeigen, dass das CBP-Signal bei dem mittleren hier gezeigten Durchmesser maximal ist, obwohl das Antennensignal bei dem größeren Durchmesser deutlich größer ist.

mittleren und einen großen Antennendurchmesser d_{eff} . Die Spektren zeigen ein ähnliches Verhalten wie die bereits gezeigten Simulationen: Das Antennensignal nimmt ab, wenn der Durchmesser verringert wird, jedoch gilt das nicht für das SEIRA-Signal der CBP-Schicht. Dieses Signal ist sehr schwach für den größten gezeigten Durchmesser und ist deutlich stärker für den mittleren Durchmesser. Zum Vergleich wurden FDTD-Simulationen mit der im Experiment verwendeten Geometrie angefertigt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.7b gezeigt und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Zur quantitativen Auswertung wurden alle Spektren grundlinienkorrigiert und der *Peak-to-Peak*-Wert der stärksten CBP-Bande ausgelesen. Diese Bande lässt sich mit einem Lorentz-Oszillator¹ mit den Parametern $\varepsilon_{\infty} = 2.9$, $\Omega = 122$ cm⁻¹, $\omega_{\text{vib}} = 1450$ cm⁻¹, $\gamma = 7.3$ cm⁻¹ beschreiben, was einem schwachen Oszillator entspricht, ähnlich dem, der in Abschnitt 6.2.1 diskutiert wurde. Abbildung 6.8 zeigt den *Peak-to-Peak*-Wert für verschiedene effektive Durchmesser, wobei in Teil a) der Abbildung die gemessenen Signale gezeigt sind und in Teil b) simulierte Werte. Da die Proben homogen mit CBP bedeckt sind wurde darauf verzichtet die gemessenen Signale auf das Molekülvolumen zu normieren. Die Messungen zeigen

¹Eine bessere Beschreibung ist mit einem Brendel-Oszillator möglich (siehe Abschnitt 2.3.1.2). Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Simulationen wird hier ein Lorentz-Oszillator verwendet.

6 Einfluss von Streuung und Absorption auf den SEIRA Effekt

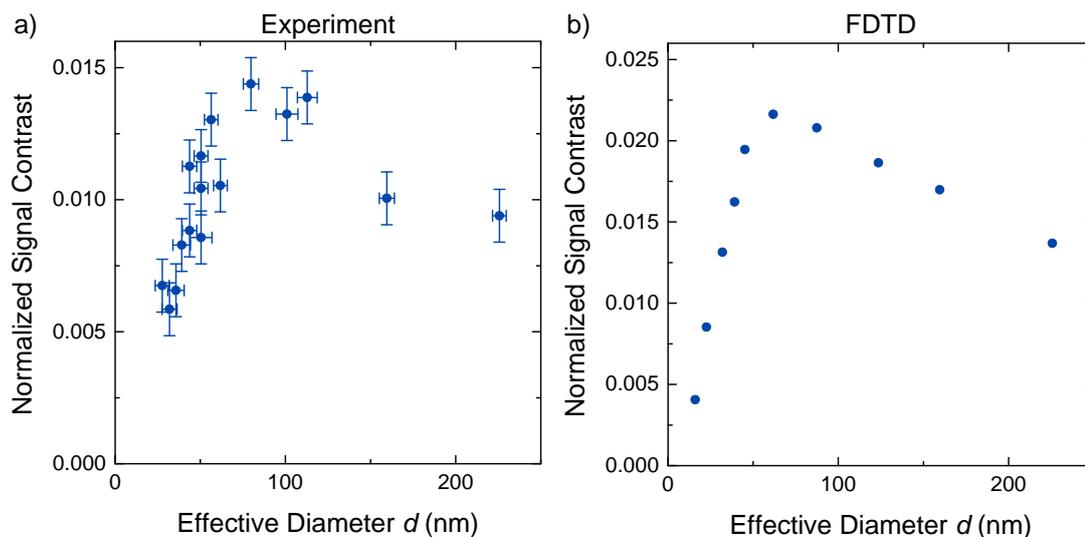


Abbildung 6.8: Gemessene (a) und simulierte (b) Abhängigkeit des SEIRA-Signals einer 5 nm dicken CBP-Schicht vom Durchmesser der Nanoantennen. Das gemessene Signal wird maximal bei einem Durchmesser von $d_{\text{eff, exp}} \approx 80$ nm, das simulierte bei $d_{\text{eff, sim}} \approx 60$ nm. Die Unterschiede lassen sich auf die elektronische Dämpfung des Goldes zurückführen, die in den Simulationen zu niedrig angesetzt wurde.

ein ähnliches Verhalten wie das Modellsystem aus Abschnitt 6.2.1: Bei kleinen Durchmessern ist zunächst ein Anstieg des gemessenen Signals zu sehen. Ab einem effektiven Durchmesser von ungefähr $d_{\text{eff, exp}} = 80$ nm fällt das Signal jedoch wieder ab. Die simulierten Werte bestätigen dieses Verhalten, zeigen jedoch ihren maximalen Wert bei einem deutlich kleineren Durchmesser ($d_{\text{eff, sim}} = 60$ nm). Dieser Unterschied deutet darauf hin, dass die intrinsische Dämpfung des Goldes im Experiment deutlich größer ist als in den Simulationen. Zur Modellierung der dielektrischen Funktion von Gold wurde auf Drude-Parameter aus Referenz [43] zurückgegriffen. Dort wurde bei vergleichbarer Herstellung des Goldfilms eine elektronische Dämpfung von $\gamma = 384 \text{ cm}^{-1}$ gemessen, jedoch wird dort ebenfalls darauf hingewiesen, dass dieser Wert Schwankungen, je nach Rauigkeit und Korngröße, unterliegt. Deshalb wurde die dielektrische Funktion eines Goldfilms, welcher unter identischen Bedingungen hergestellt wurde, mit Hilfe eines Ellipsometers vermessen [45]. Ein Modellierung der gemessenen Daten ergibt eine elektronische Dämpfung von $\gamma = 461 \text{ cm}^{-1}$, die deutlich größer ist als in den Simulationen angenommen. Aus diesem Grund liegt der optimale Durchmesser, bei dem die SEIRA-Signale maximal werden, in den Simulationen bei etwas niedrigeren Durchmessern, da die Bedingung ($\omega_{\text{res}}^2 \Gamma > \gamma$) schon bei kleinerem Larmor-Zeitparameter Γ erfüllt ist, welcher vom Volumen abhängt (siehe Abschnitt 2.5.3).

Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass für die optimale SEIRA-Verstärkung der Durchmesser der Nanoantennen eine entscheidende Rolle spielt. Anhand von Simulationen und Experimenten wurde gezeigt, dass sowohl Streu- als auch Absorptionsquerschnitt eine starke Abhängigkeit vom Durchmesser der Nanoantenne aufweisen. Der auf den geometrischen Querschnitt normierte Extinktionsquerschnitt einer Nanoantenne, die aus Gold besteht, wird maximal bei einem Durchmesser von ca. $d = 50$ nm. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Extinktion bei diesem Durchmesser zu gleichen Teilen aus Streuung und Absorption zusammensetzt. Des Weiteren wurde untersucht, welchen Einfluss Streuung und Absorption auf SEIRA-Signale haben: Bei großen Durchmessern wurde in der Absorption ein SEIRA-Signal beobachtet, welches in entgegengesetzte Richtung zeigt, und so das in Extinktion gemessene Signal abschwächt. Der optimale Durchmesser, bei dem die SEIRA-Signale maximal werden, ist identisch mit dem Durchmesser maximaler Extinktion. Interessanterweise wird das gemessene Signal bei diesem Durchmesser fast ausschließlich durch Streuung erzeugt und ist in der Absorption kaum sichtbar.

6 Einfluss von Streuung und Absorption auf den SEIRA Effekt

7 Inverse Nanostrukturen

In den bisherigen Kapiteln wurden verschiedene Arten von Nanostrukturen, wie zum Beispiel Dimere (Kapitel 3), freistehende Antennen (Kapitel 4) oder poröse Antennen (Kapitel 5) genutzt, um Signale von winzigen Molekülmengen zu verstärken. All diese Experimente hatten eine Gemeinsamkeit, nämlich die Nutzung von metallischen Nanoantennen, in denen ein LSP angeregt wurde. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von inversen Nanostrukturen, die aus einem Loch in einem durchgängigen metallischen Film bestehen. Nach dem Babinet'schen Prinzip erzeugt solch eine Struktur das exakt gleiche Beugungsbild wie die inverse Struktur. Nach diesem Prinzip kann also eine Nanoantenne durch ihre inverse Struktur, einen schmalen Schlitz in einem Metallfilm (im Folgenden Nanoschlitz genannt), ersetzt werden. Dass das Prinzip auch für plasmonische Strukturen anwendbar ist, wurde bereits in diversen Publikationen gezeigt [172–178]. In diesem Kapitel soll die Nutzung von Nanoschlitz für SEIRA untersucht werden. Dazu werden die Fernfeldspektren von Nanoantennen mit denen von Nanoschlitz verglichen, die Nahfeldverteilungen untersucht sowie die SEIRA-Signale beider Systeme gegeneinander gestellt. Des Weiteren wird die Geometrie der Nanoschlitz, das heißt die Geometrie eines einzelnen Schlitzes als auch die Periodizitäten in *Arrays*, mit dem Ziel optimiert, ein maximales SEIRA-Signal zu erreichen.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate sind bereits als Artikel in *ACS Photonics* veröffentlicht [179], dem viele der gezeigten Abbildungen entnommen sind.

7.1 Babinet'sches Prinzip

Das Babinet'sche Prinzip, welches auf den französischen Physiker JACQUES BABINET zurückgeht, ist ein Theorem aus der Optik, das besagt, dass die Beugungsbilder zweier zueinander komplementärer Objekte identisch sind, mit der Ausnahme des Bereiches, in den die geometrisch-optische Abbildung fällt [180]. Dies lässt sich anhand einer einfachen Überlegung zeigen:

Ausgangspunkt ist eine Lichtquelle, die einen Schirm mit der Amplitude $E_0(\vec{x})$ beleuchtet. Bringt man nun eine Lochblende, zwischen Lichtquelle und Schirm, so erhält man auf dem Schirm eine ortsabhängige Amplitude $E_L(\vec{x})$, die man in einen geometrischen Anteil $E_{L, \text{geo}}(\vec{x})$ und einen Beugungsanteil $E_{L, \text{beu}}(\vec{x})$

7 Inverse Nanostrukturen

zerlegen kann. Demnach gilt:

$$E_L(\vec{x}) = E_{L,\text{geo}}(\vec{x}) + E_{L,\text{beu}}(\vec{x}) . \quad (7.1.1)$$

Analog kann nun eine komplementäre Blende, eine Kreisscheibe, in den Strahlengang gebracht werden. Daraus erhält man

$$E_K(\vec{x}) = E_{K,\text{geo}}(\vec{x}) + E_{K,\text{beu}}(\vec{x}) . \quad (7.1.2)$$

Aufgrund des Superpositionsprinzips, oder anders ausgedrückt, da die Blenden jeweils das Licht ausschneiden, dass die jeweils andere Blende durchlässt, gilt

$$E_L(\vec{x}) + E_K(\vec{x}) = E_0(\vec{x}) . \quad (7.1.3)$$

Außerdem muss die Summe der geometrischen Anteile ebenfalls der ursprünglichen geometrischen Amplitude entsprechen [181]

$$E_{L,\text{geo}}(\vec{x}) + E_{K,\text{geo}}(\vec{x}) = E_{0,\text{geo}}(\vec{x}) = E_0(\vec{x}) . \quad (7.1.4)$$

Kombiniert man die Gleichungen 7.1.1–7.1.4, so erhält man

$$E_{K,\text{beu}}(\vec{x}) = -E_{L,\text{beu}}(\vec{x}) . \quad (7.1.5)$$

Die Amplitude der Beugungsanteile der Kreis- und der Lochblende sind daher betragsmäßig gleich groß, mit entgegengesetztem Vorzeichen [182]. Die Intensität ist also in beiden Fällen identisch, lediglich die Phase ist entgegengesetzt. Ergo besagt das Babinetsche Prinzip, dass in allen Bereichen, in denen der geometrische Anteil null ist, also in allen Bereichen außerhalb der direkten Vorwärtsstreuung, die gemessene Intensität für zwei zueinander komplementäre Objekte gleich groß ist [180].

Um nun das Spektrum eines Nanoschlitzes mit dem einer Nanoantenne zu vergleichen, müssen noch einige Feinheiten betrachtet werden. Eine strikte Anwendung des Babinetschen Prinzips ist nur dann erlaubt, wenn die betrachteten Objekte unendlich dünn und perfekt undurchlässig für elektromagnetische Strahlung sind. Aus dem Babinetschen Prinzip folgt somit, dass die Streuung beider Objekte identisch ist, es trifft allerdings keine Aussage über die Absorption der beiden Objekte, die, wie in Kapitel 6 diskutiert, eine wichtige Rolle spielt. Vernachlässigt man die Absorption, oder nimmt an, dass sie in beiden Fällen identisch ist, so folgt daraus, dass das Transmissionsspektrum $T \approx 1 - S - A$ einer Nanoantenne gleich dem Reflexionsspektrum $R \approx 1 - S - A$ eines Nanoschlitzes ist. Bei einer Nanoantenne wird alles Licht transmittiert, das nicht gestreut (S) oder absorbiert (A) wird. Bei einem Nanoschlitz hingegen wird jenes Licht vom Goldfilm reflektiert, das nicht gestreut oder absorbiert wird. Reflexion und Transmission

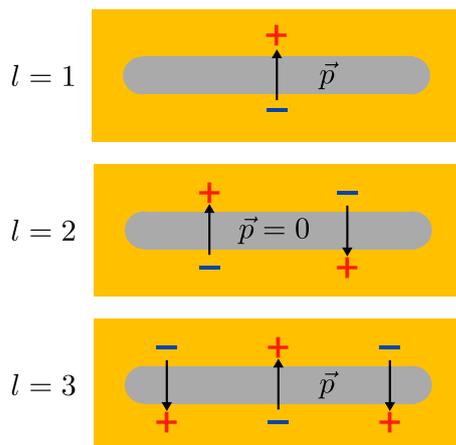


Abbildung 7.1: Ladungsträgerverteilung der drei ersten Moden ($l = 1 - 3$) eines Nanoschlitzes. Das sich aus der Ladungsträgerverteilung ergebende Dipolmoment \vec{p} ist mit Pfeilen eingezeichnet. Aufgrund der Symmetrie ist das Dipolmoment gerader Moden null. Vergleicht man die Orientierung des Dipolmoments bezüglich der langen Achse der Struktur, so stellt man fest, dass es bei einem Schlitz senkrecht zu dieser und nicht parallel, wie im Falle einer Antennen, orientiert ist.

tauschen also ihre jeweiligen Rollen aus.

Des Weiteren muss die Polarisation des Lichtes gedreht werden: Die Anregung einer Nanoantenne weist stets ein Dipolmoment entlang der langen Antennenachse auf, weshalb das Licht parallel zu dieser Achse polarisiert werden muss. Betrachtet man die Ladungsträgerverteilung eines Nanoschlitzes [178, 183, 184], welche für die ersten drei Moden in Abbildung 7.1 dargestellt ist, so erkennt man, dass die sich ergebenden Dipolmomente stets senkrecht zur langen Achse des Schlitzes ausgerichtet sind. Das Dipolmoment ist also im Vergleich zu einer Nanoantenne um 90° gedreht, weshalb auch die Polarisation des anregenden Lichtes um 90° gedreht werden muss. Genau wie bei Nanoantennen, weisen die geraden Moden eines Nanoschlitzes kein Dipolmoment auf und können daher nicht mit Licht in Wechselwirkung treten. Ein weiteres Resultat der unterschiedlichen Ladungsträgerverteilungen ist eine deutlich unterschiedliche Nahfeldverteilung, welche in Abschnitt 7.3.2 diskutiert wird.

7.2 Präparation von Nanoschlitzten mittels Elektronenstrahlolithografie unter Verwendung eines Positivlacks

Zur Herstellung der Nanoschlitzte wurden in der vorliegenden Arbeit drei verschiedene Ansätze verwendet, die alle auf dem *top-down*-Prinzip basieren. Zwei der Verfahren beruhen auf der in Abschnitt 2.8 eingeführten Elektronenstrahlolithografie, das dritte auf dem direkten Strukturieren eines Goldfilms mittels fokussiertem Ionenstrahl-Ätzen. In diesem Abschnitt wird die Präparation mittels EBL unter Verwendung eines Positivlacks beschrieben. Die beiden anderen Herstellungsmethoden sind im Anhang (Abschnitt A.5) gezeigt.

Um Nanoschlitzte mit Hilfe eines Positivlacks herzustellen, muss das bisher

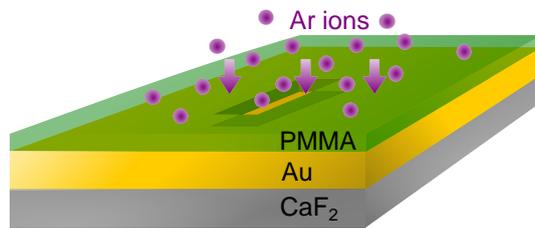


Abbildung 7.2: Schematische Illustration des entscheidenden Schrittes der Nanoschlitz-Herstellung. Mittels EBL wird eine PMMA-Schicht strukturiert, die anschließend als Schablone für den gezeigten Ätzschritt fungiert. Das Gold wird während des Ätzens mittels Argon-Ionen nur an den Stellen entfernt, die vorher belichtet wurden. (Abbildung entnommen aus [179].)

verwendete EBL-Schema angepasst werden. So wird in einem ersten Schritt die Goldschicht aufgedampft, auf die anschließend der Fotolack aufgebracht wird. Um Aufladungseffekte zu verhindern wird in einem dritten Schritt, wie bisher auch, eine dünne Aluminiumschicht aufgedampft. Der Fotolack kann nun beschrieben werden, wobei die Bereiche belichtet werden, die später das Innere des Nanoschlitzes bilden sollen. Anschließend wird das Aluminium entfernt und die Probe entwickelt. Die so erstellte strukturierte PMMA-Schicht wird nun als Ätzmaske genutzt (siehe Abbildung 7.2). Dazu werden Argon-Ionen verwendet, die durch eine Spannung von 300 V auf die Probe beschleunigt werden und so das Gold abtragen. Der Prozess wurde bei einem Druck von $p = 5 \times 10^{-4}$ mbar und einem Ionenstrom von $I = 16$ mA durchgeführt. Daraus ergeben sich Ätzraten von ungefähr $R_{\text{Au}} = 1.3$ nm/s, $R_{\text{PMMA}} = 1.1$ nm/s und $R_{\text{CaF}_2} = 0.9$ nm/s. Damit nur das Gold innerhalb der gewünschten Bereiche entfernt wird muss die Schichtdicke des PMMA etwa der des Goldes entsprechen. Da eine gewisse Restdicke der PMMA-Schicht nötig ist, um eine Aufrauung der Goldschicht zu verhindern ist es sinnvoll eine ca. 2.5-mal dickere PMMA-Schicht als die Goldschicht zu verwenden. Um eine vollständige Entfernung des Goldes zu garantieren und so einen Kurzschluss des Schlitzes zu verhindern, werden zusätzlich mehrere Nanometer des CaF₂-Substrates entfernt. In einen abschließenden Schritt können die PMMA-Reste in Aceton gelöst werden. SEM-Aufnahmen von so hergestellten Nanoschlitz-Arrays sind in Abbildung 7.3 gezeigt.

Die Vorteile dieser Methode sind die gute laterale Auflösung von unter 20 nm sowie die Möglichkeit großflächige Bereiche zu strukturieren. Des Weiteren ist die Höhe der Schlitzes beliebig einstellbar und auch Höhen von $h > 100$ nm sind unter Verwendung einer geeigneten PMMA-Schicht realisierbar. Des Weiteren ist das Verfahren *Lift-off* frei.

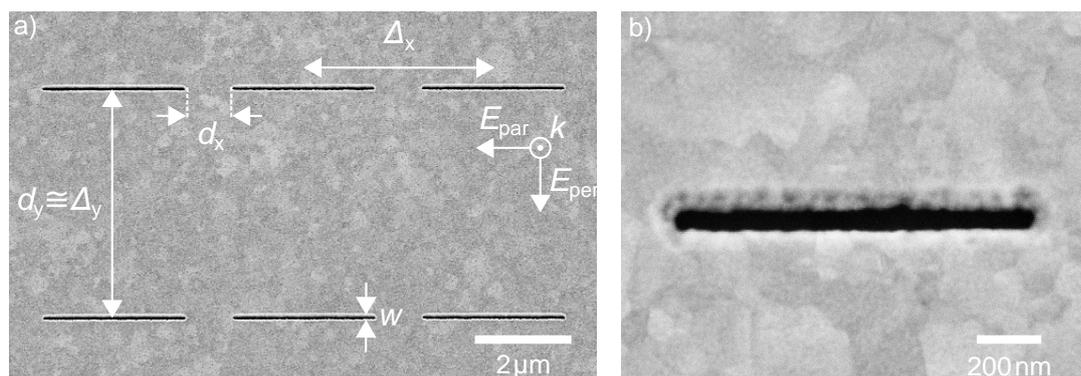


Abbildung 7.3: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Nanoschlitz-Arrays in einem polykristallinen Goldfilm, hergestellt mittels EBL unter Verwendung eines Positiv-Fotolacks. Die Kristallite sind durch einen leicht unterschiedlichen Kontrast in der Aufnahme zu erkennen. a) Ausschnitt eines Nanoschlitz-Arrays. Die Abstände der Schlitz-Arrays ($d_{x,y}$), die Periodizitäten ($\Delta_{x,y}$) und die Schlitzbreite (w) sind eingezeichnet. b) Aufnahme eines einzelnen Nanoschlitzes. (Abbildung abgeändert entnommen aus [179].)

7.3 Optische Eigenschaften

Im folgenden Abschnitt sollen die optischen Eigenschaften von Nanoschlitz-Arrays diskutiert werden. Die Herstellungsmethode erlaubt sowohl die Präparation einzelner Schlitz-Arrays als auch ausgedehnter Arrays. Alle vorgestellten Messungen wurden sowohl mit Einzelschlitz-Arrays als auch mit Arrays durchgeführt. Da die Array-Messungen ein wesentlich besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zeigen und daher aussagekräftigere Resultate ergeben, werden im Folgenden ausschließlich Resultate von Schlitz-Arrays diskutiert. Die zugehörigen Experimente mit einzelnen Schlitz-Arrays sind im Anhang A.4 gezeigt. Des Weiteren wurden Proben charakterisiert, die mit anderen Herstellungsmethoden präpariert wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind ebenfalls im Anhang (Abschnitt A.5) gezeigt.

7.3.1 IR-Messungen

Abbildung 7.4a zeigt die IR-optischen Eigenschaften von Nanoschlitz-Arrays mit einer Schlitzbreite von $w = 50 \text{ nm}$, Abständen von $d_x = 1 \text{ }\mu\text{m}$, $d_y = 5 \text{ }\mu\text{m}$ und Schlitzlängen zwischen $0.75 \text{ }\mu\text{m}$ und $3.0 \text{ }\mu\text{m}$. Regt man die Nanoschlitz-Arrays mit Licht, welches senkrecht zur langen Schlitzachse polarisiert ist, an, so ergeben sich scharfe Resonanzen, die über den kompletten IR-Spektralbereich abgestimmt werden können. Ist das Licht hingegen entlang der langen Schlitzachse polarisiert, so zeigen sich keinerlei Anregungen (schwarze Kurve). Die Nanoschlitz-Arrays zeigen also, wie bereits in Abschnitt 7.1 diskutiert, ein inverses Polarisationsverhalten verglichen mit Nanoantennen. Liest man die Resonanzwellenlängen aus und trägt

7 Inverse Nanostrukturen

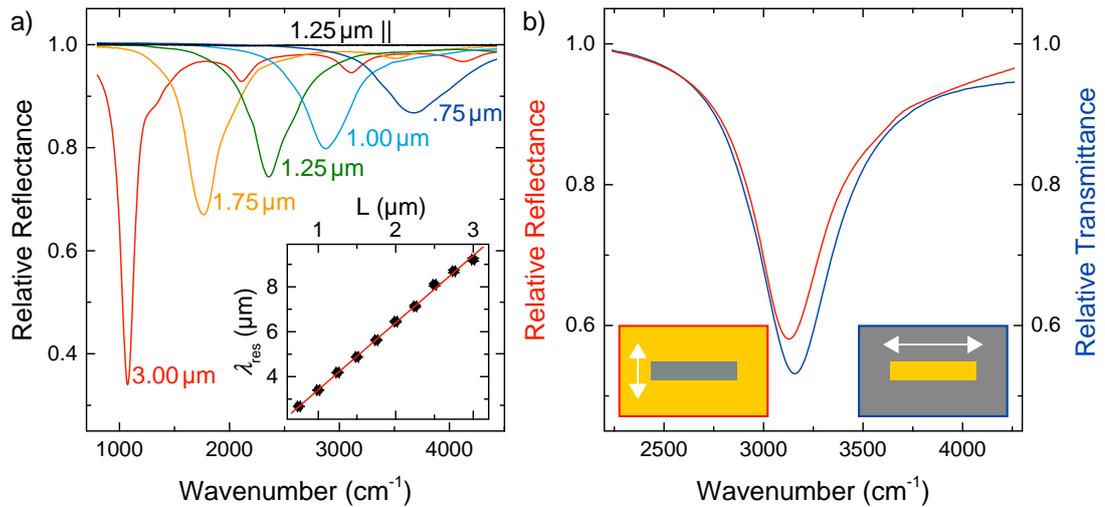


Abbildung 7.4: a) Relative Reflexionsspektren von Nanoschlitz-Arrays mit Dimensionen von $w = 50 \text{ nm}$, $d_x = 1 \mu\text{m}$, $d_y = 5 \mu\text{m}$ und verschiedenen Längen, wie angegeben. Für das Array mit einer Länge von $1.25 \mu\text{m}$ ist zusätzlich das Spektrum für parallel polarisiertes Licht gezeigt. In diesem Fall können die Nanoschlitzte nicht angeregt werden, was in einer 100%-Linie resultiert. Der Zusammenhang zwischen der resonanten Wellenlänge und der Schlitzlänge ist im eingefügten Graph gezeigt und ist, wie von Nanoantennen bekannt, perfekt linear. b) Vergleich des Transmissionsspektrums eines Nanoantennen-Arrays mit dem Reflexionsspektrum eines Nanoschlitz-Arrays von exakt gleicher Geometrie. Die verschiedenen Polarisierungen, die zur Anregung benötigt werden sind eingezeichnet. (Abbildung entnommen aus [179].)

diese gegen die Schlitzlänge auf (eingefügter Graph in Abbildung 7.4a) so erhält man genau wie bei Nanoantennen einen perfekt linearen Zusammenhang.

Der direkte Vergleich zwischen einem Nanoantennen-Array und einem Nanoschlitz-Array, das eine in Transmissions-, das andere in Reflexionsgeometrie gemessen, ist in Abbildung 7.4b gezeigt. Beide Arrays bestehen aus Nanoantennen/Nanoschlitzten mit einer Länge von 900 nm und einer Breite von $w = 50 \text{ nm}$ angeordnet in Arrays mit Periodizitäten von $p_x = 2.6 \mu\text{m}$ sowie $p_y = 1.7 \mu\text{m}$. Die Übereinstimmung der beiden Spektren ist sehr gut. Die Nanoschlitzte zeigen eine geringfügig schmalere Resonanz mit einer minimal kleineren Resonanzfrequenz und einer leicht kleineren Extinktion. Die Unterschiede sind allerdings so minimal, dass sie ebenfalls von Fabrikations-Toleranzen stammen könnten. Die gute Übereinstimmung ist bemerkenswert, da das Babinet'sche Prinzip nur die Übereinstimmung der Streuteile vorhersagt. Wie aber bereits in Kapitel 6 diskutiert, spielt neben der Streuung einer Nanoantenne ebenfalls die Absorption eine große Rolle. Da die Extinktionsspektren nahezu identisch sind muss dies aufgrund des identischen Streuquerschnitts ebenfalls näherungsweise für die Absorption gelten.

7.3.2 Nahfeldverteilung

Um abzuschätzen, welchen Nutzen Nanoschlitz für die oberflächenverstärkte Spektroskopie mit sich bringen, ist es hilfreich die Nahfeldverteilung eines Nanoschlitzes zu betrachten und diese mit der einer Nanoantenne zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurden beide Nahfeldverteilungen simuliert. Die Geometrie ($w = 50 \text{ nm}$, $L = 1 \text{ }\mu\text{m}$, $d_x = d_y = 1.7 \text{ }\mu\text{m}$) wurde so gewählt, dass sie mit den im Folgenden gezeigten SEIRA-Messungen übereinstimmt. Um die optischen Eigenschaften der *Arrays* zu simulieren wurden in den Simulationen periodische Randbedingungen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.5a dargestellt. Teil a) der Abbildung zeigt die elektrische und die magnetische Intensitätsverteilung eines Nanoschlitzes als auch einer Nanoantenne, jeweils normiert auf die einfallende elektrische/magnetische Intensität der anregenden ebenen Welle. Obwohl die gemessenen Fernfeldspektren beider Strukturen kaum voneinander zu unterscheiden sind, zeigen die Nahfeldverteilungen ein gänzlich unterschiedliches Verhalten. Betrachtet man die elektrische Feldkomponente, so sieht man, dass die Nanoantenne zwei *Hot-Spots* an den beiden Spitzen der Nanoantenne aufweist. Der Nanoschlitz hingegen zeigt einen einzigen *Hot-Spot* im Zentrum des Nanoschlitzes, welcher nicht nur deutlich ausgedehnter ist als der der Nanoantenne, sondern ebenfalls einen nahezu konstanten Werte über die komplette Schlitzbreite annimmt. Dies kann von Vorteil sein, wenn man die Schwingungsbanden ausgehnter Objekte oder großer Moleküle, wie zum Beispiel Proteine, verstärken möchte.

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Tatsache, dass das elektrische Feld des Nanoschlitzes sich ausschließlich innerhalb des Schlitzes befindet. Wird die Breite des Schlitzes verkleinert führt dies zu einer stärkeren Lokalisierung des Nahfeldes, was in Abschnitt 7.3.4 näher betrachtet wird. Vergleicht man die maximale Intensität des elektrischen Feldes (I/I_0), so ergibt sich für beide Strukturen ein ähnlicher Wert von ungefähr 2500. Ebenfalls interessant ist das Verhalten der magnetischen Feldkomponente, welche sich genau umgekehrt verhält: Die Verteilung des magnetischen Feldes des Nanoschlitzes erinnert an die Verteilung des elektrischen Feldes der Nanoantenne. Sie zeigt zwei *Hot-Spots* an den beiden Spitzen des Schlitzes. Die magnetische Feldstärke zeigt ihr Maximum ebenfalls innerhalb des Schlitzes, allerdings reicht diese im Gegensatz zu der elektrischen Feldstärke ebenfalls in die Goldschicht hinein. Die Ähnlichkeit der magnetischen Moments des Nanoschlitzes, welches entlang der langen Schlitzachse ausgerichtet ist, mit der des elektrischen Moments der Nanoantenne, welches ebenfalls entlang der langen Achse der Nanoantenne verläuft, lässt sich als magnetischer Charakter der Nanoschlitz-Anregung interpretieren [178]. Umgekehrt verhält sich auch die magnetische Komponente der Nanoantenne ähnlich wie die elektrische des Nanoschlitzes.

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Nahfeldverteilungen ist es schwierig anhand

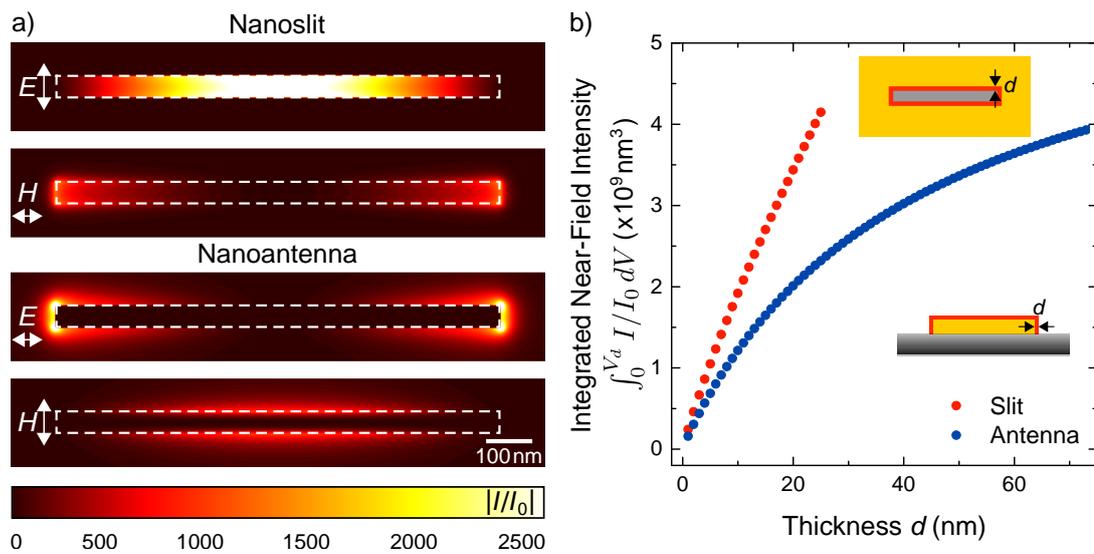


Abbildung 7.5: a) Simulierte elektrische und magnetische Nahfeldintensitätsverteilung eines resonant angeregten Nanoschlitz-Arrays sowie eines Nanoantennen-Arrays normiert auf die einfallende Intensität der anregenden ebenen Welle. Beide Verteilungen wurden in einer Ebene parallel zum Substrat auf halber Höhe der Nanostrukturen aufgenommen. Während die Nanoantenne bei Anregung mit Licht parallel zur langen Achse zwei elektrische *Hot-Spots* an den Spitzen der Antenne mit einer Ausdehnung von einigen zehn Nanometern aufweist, zeigt der Nanoschlitz bei senkrechter Anregung einen ausgedehnten, deutlich größeren *Hot-Spot* in der Mitte des Nanoschlitzes. b) Nahfeldintensität integriert über eine die Nanostruktur umgebende Schale mit dicker werdender Schichtdicke d (siehe eingefügte schematische Zeichnungen). Der integrierte Wert der Nahfeldintensität des Nanoschlitzes ist für alle Schichtdicken größer als der der Nanoantenne. Bei $d = w/2 = 25 \text{ nm}$ ist der Nanoschlitz komplett ausgefüllt. (Abbildung entnommen aus [179].)

von Abbildung 7.5a zu entscheiden welche der beiden Strukturen eine bessere Plattform für SEIRA-Messungen oder Sensorik-Anwendungen im Allgemeinen, darstellt. Wenn man molekulare Schichten, wie zum Beispiel selbstorganisierende Monolagen oder aufgedampfte Schichten, die die Nanostrukturen bedecken, betrachtet, so lässt sich diese Frage beantworten indem man die elektrische Nahfeldintensität innerhalb eines die Nanostruktur umhüllenden Volumens bis zu einem Abstand d integriert. Dies ist in Abbildung 7.5b gezeigt. In den eingefügten schematischen Zeichnung wird nochmals verdeutlicht, welche Bereiche für die Integration berücksichtigt wurden: Für die Nanoantenne wurde das Integrationsvolumen in jede Richtung ausgedehnt, mit Ausnahme der Richtung in welcher sich das Substrat befindet, da diese Bereiche nicht für eine Moleküladsorption zur Verfügung stehen¹. Für den Nanoschlitz wurden für die Integration nur die

¹Teile dieser Bereiche können wie in Kapitel 4 gezeigt ebenfalls genutzt werden, indem die

Bereiche innerhalb des Schlitzes berücksichtigt.

Der Verlauf der integrierten Nahfeldintensität zeigt für Nanoantennen einen starken Anstieg bei kleinen Abständen. Dies ist auf die *Hot-Spots* der Nanoantennen zurückzuführen, die direkt an der Oberfläche am stärksten sind. Mit zunehmendem Abstand nimmt die Intensität der *Hot-Spots* ab und daher wird die Steigung der integrierten Intensität flacher. Experimentell wurde dieser Verlauf bereits bestätigt, durch *in situ* Messungen von SEIRA-Signalen dünner molekularer Schichten während des Aufdampfens [185]. Betrachtet man den Verlauf der Kurve für Nanoschlitz, so zeigt sich ein anderes Verhalten: Wie bei den Nanoantennen ist bei kleinen Abständen ein starker Anstieg der integrierten Nahfeldintensität mit zunehmender Schichtdicke zu beobachten. Allerdings bleibt die Steigung des Anstiegs auch bei größeren Abständen nahezu konstant und flacht nicht wie im Falle der Nanoantenne ab. Dies ist eine Konsequenz des ausgedehnten *Hot-Spots* des Nanoschlitzes, welcher über die gesamte Breite des Schlitzes eine nahezu konstanten Nahfeldintensität aufweist.

Wie bereits erwähnt ist dieses Verhalten ein enormer Vorteil bei der Verstärkung von großen Molekülen, sowie beispielsweise beim Nachweis von Proteinen, bei denen zusätzlich häufig Funktionalisierungsschichten eingesetzt werden, die für eine selektive Adsorption von bestimmten Proteinen sorgen [13]. Diese notwendigen Schichten führen zu einem Abstand zwischen dem eigentlichen Molekül und den Nanostrukturen, was bei einer Nanoantenne zu einer geringeren Nahfeldintensität führt, nicht jedoch bei einem Nanoschlitz.

Zusätzlich muss an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass das Integrationsvolumen im Falle der Nanoantenne deutlich größer ist, da eine zusätzliche Fläche, die Oberseite der Nanoantenne, berücksichtigt wurde. Würde man die gezeigte Kurve auf das integrierte Volumen normieren, also den Mittelwert der Nahfeldintensität betrachten, so wäre der Unterschied zwischen Nanoantenne und Nanoschlitz deutlich größer.

7.3.3 SEIRA Messungen

Um die Überlegenheit der Nanoschlitz gegenüber den Nanoantennen unter Beweis zu stellen, wurden je eine Probe mit Nanoantennen und eine mit Nanoschlitz mit einer Monolage ODT präpariert. Dabei wurde wie in Abschnitt 4.4.2.1 beschrieben vorgegangen. Im Vergleich zu aufgedampften Molekülschichten, wie es zum Beispiel bei der CBP der Fall ist, hat die selbstorganisierte ODT-Monolage den Vorteil, dass die Bedeckung auf den Nanostrukturen genau bekannt ist. Dies ermöglicht einen präzisen Vergleich der beiden Strukturen. Abbildung 7.6a zeigt die Spektren zweier *Arrays* nahezu identischer Geometrie,

Nanoantennen auf einem Sockel präpariert werden. Für einen direkten Vergleich mit den Nanoschlitz soll dieser Spezialfall jedoch außer Acht gelassen werden.

eines aus Nanoantennen, das andere bestehend aus Nanoschlitz. Lediglich die Länge der beiden *Arrays* unterscheidet sich marginal ($L_{\text{Schlitz}} = 1\,000\text{ nm}$, $L_{\text{Antenne}} = 1\,050\text{ nm}$), damit die Resonanzfrequenzen bei beiden *Arrays* optimal mit den ODT-Banden übereinstimmen. Zum quantitativen Vergleich wurden beide Spektren basislinienkorrigiert, was in Teil b) der Abbildung gezeigt ist. In beiden so gewonnenen Schwingungsspektren sind alle vier charakteristischen ODT-Banden als fano-artige Signale zu erkennen. Zum Vergleich wird die intensivste Bande bei $\omega_{\text{vib}} = 2\,918\text{ cm}^{-1}$ herangezogen. Das Schwingungsspektrum der Nanoantennen zeigt für diese Bande eine Intensität von ca. 8.4%. Das Nanoschlitz-*Array* hingegen zeigt eine Signalstärke von ungefähr 23.9% und somit ein fast dreimal größeres Signal. Vergleicht man das gefundene Ergebnis mit den Nahfeldintegrationen, welche in Abschnitt 7.3.2 gezeigt wurden, so fällt der Unterschied der beiden Spektren deutlich stärker aus, als man erwarten würde. Der Unterschied der integrierten Nahfelder beträgt bei einer Schichtdicke von 3 nm, was ungefähr der Schichtdicke von ODT entspricht, lediglich einen Faktor 1.5 und nicht wie hier gefunden einen Faktor 2.8. Mögliche Gründe für diese Diskrepanz sind die Diskretisierung der FDTD-Simulationen, die im Bereich der betrachteten Schichtdicke liegt. Die Integration, die in der Praxis einer Summe über diskrete Punkte mit einem Abstand von 1 nm entspricht, könnte daher bei solch kleinen Schichtdicken nicht genau genug sein. Da der Rechenaufwand der Simulationen jedoch näherungsweise mit der vierten Potenz des Gitterabstandes ansteigt (siehe Abschnitt 2.6.1), sind Simulationen mit einer deutlich feineren Auflösung technisch nicht möglich. Ein weiterer denkbarer Grund für die Abweichung ist die Tatsache, dass bei der Integration der Nahfeldintensität des Nanoschlitzes die Bereiche auf der Goldschicht, außerhalb des Schlitzes, nicht berücksichtigt wurden. Im Experiment lagern sich jedoch an dieser Oberfläche ebenfalls Moleküle an. Da die Nahfeldverstärkung außerhalb des Schlitzes jedoch extrem klein ist und zusätzlich die Hintergrundmessung, auf die die Messung normiert wurde, ebenfalls auf einem ODT-bedeckten Spiegel durchgeführt wurde, sollten diese Moleküle keinen nennenswerten Beitrag zum gemessenen Signal liefern und können daher vernachlässigt werden. Des Weiteren zeigen die SEIRA-Signale der beiden Messungen leicht unterschiedliche Linienformen, was auf geringfügige Unterschiede der plasmonischen Kopplung hindeutet.

Verstärkungsfaktor

Zur Berechnung eines Verstärkungsfaktors wird, wie bei allen bisherigen ODT-Messungen, die in Abschnitt 2.7.2.2 eingeführte Formel

$$EF_{\text{SEIRA}} = \frac{I_{\text{SEIRA}}}{I_{\text{IRRAS}}} \cdot \frac{N_{\text{IRRAS}}}{N_{\text{SEIRA}}} \cdot \frac{\sin^2 \varphi}{\cos \varphi} \cdot 2 \cdot (n_{\text{Substrat}} + 1) \quad (7.3.1)$$

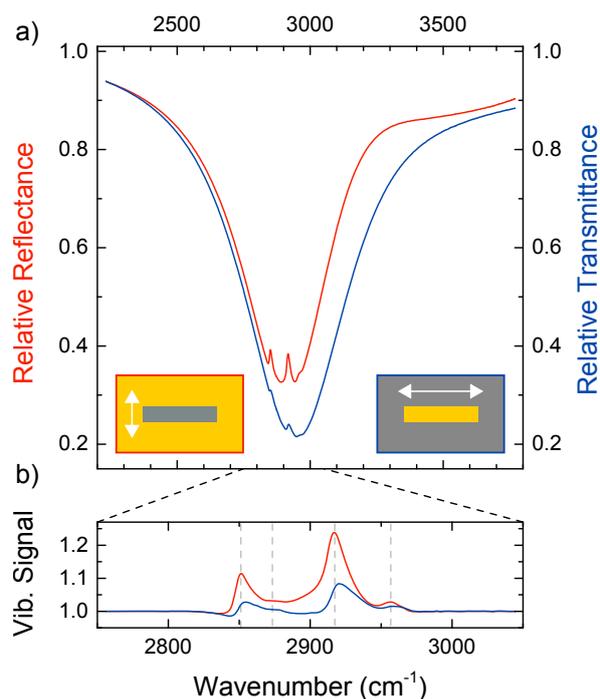


Abbildung 7.6: a) Relatives Reflexionsspektrum (Transmissionsspektrum) eines Nanoschlitz-Arrays (Nanoantennen-Arrays) bedeckt mit einer Monolage ODT. Die Dimensionen beider Arrays sind $w = 50$ nm, $p_x = p_y = 1.7$ μ m, $L_{\text{Schlitz}} = 1000$ nm ($L_{\text{Antenne}} = 1050$ nm) und damit nahezu identisch. b) Basislinienkorrigiertes Schwingungsspektrum der ODT-Moleküle. Die vier ODT-Banden sind mit vertikalen gestrichelten Linien markiert. Die Signale des Nanoschlitzes sind mehr als doppelt so groß wie die der Nanoantenne. (Abbildung entnommen aus [179].)

verwendet. Dabei sind für Antennen und Schlitzte alle Größen identisch, außer der gemessenen Signalstärke, welche aus Abbildung 7.6 extrahiert wurde, und der Anzahl der zum Signal beitragenden Moleküle N_{SEIRA} . Für die Nanoantennen werden, wie bisher, die Moleküle welche sich auf der Stirnfläche der Antennen befinden berücksichtigt. Daher gilt

$$N_{\text{SEIRA, Antenne}} \propto 2 \times w \times h. \quad (7.3.2)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Nahfeldverteilung (siehe Abschnitt 7.3.2) ist die Anzahl der Moleküle, die bei einen Nanoschlitzten zum Signal beitragen, nicht durch die Moleküle gegeben, die sich an den Enden der Schlitzte befinden, sondern durch die Moleküle, die an den langen Seiten der Schlitzte adsorbieren. Daher ergibt sich folgender Zusammenhang

$$N_{\text{SEIRA, Schlitz}} \propto 2 \times L \times h. \quad (7.3.3)$$

Setze man alle Größen in Gleichung 7.3.1 ein, so ergibt sich ein Verstärkungsfaktor von $EF_{\text{Schlitz}} = 13\,500$ für die Nanoschlitzte, sowie ein Wert von $EF_{\text{Antenne}} = 93\,400$ für die Nanoantennen. Obwohl das Signal der Nanoschlitzte fast dreimal größer ist als das der Nanoantennen ergibt sich ein deutlich kleinerer Verstärkungsfaktor, da ca. 20-mal mehr Moleküle zum Signal beitragen. Die Abschätzung des Verstärkungsfaktors wurde konservativ durchgeführt, indem so gut wie alle Moleküle innerhalb des Schlitzes berücksichtigt wurden. Eine Abschätzung, in der nur die

Hälfte der Moleküle auf den länglichen Seitenwänden berücksichtigt werden wäre anhand von Abbildung 7.5 ebenfalls zu rechtfertigen, würde die Aussage des Ergebnisses aber nur quantitativ und nicht qualitativ verändern.

Obwohl Nanoschlitzte einen deutlich kleineren Verstärkungsfaktor als Nanoantennen zeigen sind diese trotzdem ein interessantes Substrat für die oberflächenverstärkte Spektroskopie, da durch die ausgedehnten *Hot-Spots* wesentlich mehr Moleküle zum Signal beitragen, was verglichen mit Nanoantennen, zu einem deutlich größeren Signal bei gleicher Adsorbatdichte führt.

7.3.4 Einfluss der Schlitzbreite auf die SEIRA-Signalstärke

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, dass sich Nanoschlitz-*Arrays* prinzipiell für die oberflächenverstärkte Spektroskopie eignen, soll in diesem und dem darauffolgenden Abschnitt die Geometrie der Nanoschlitzte, mit Hinblick auf eine möglichst hohe Verstärkung, optimiert werden. In diesem Abschnitt soll zunächst der Einfluss der Schlitzbreite geklärt werden.

Um den Einfluss der Schlitzbreite systematisch zu untersuchen, wurden Nanoschlitz-*Arrays* mit Breiten w zwischen 35 nm und 250 nm hergestellt. Die Abstände der Schlitzte innerhalb der *Arrays* wurden konstant bei einem Wert von $d_x = d_y = 1.7 \mu\text{m}$ gehalten. Die Länge dabei so variiert, dass sich stets eine Resonanzfrequenz passend zu den untersuchten Schwingungsbanden ergab. Bei den schmalsten Schlitzten war dies bei einer Länge von $L = 900$ nm der Fall, für breitere Schlitzte musste die Länge auf bis zu $L = 1000$ nm vergrößert werden. Alle untersuchten *Arrays* befinden sich auf derselben Probe, was eine Vergleichbarkeit sicherstellt. Als Adsorbatmolekül wurde, wie im vorherigen Abschnitt, ODT eingesetzt. Die zugehörigen Reflexionsspektren sind in Abbildung 7.7a gezeigt. Neben der Verschiebung der Resonanzfrequenz, die durch Anpassung der Länge kompensiert wurde, werden die Resonanzen der Nanoschlitzte mit zunehmender Schlitzbreite deutlich breiter, was wie in Kapitel 6 auf einen erhöhten Streuquerschnitt zurückgeführt werden kann. Unterhalb einer Schlitzbreite von $w = 50$ nm ist eine abrupte Abnahme der Extinktion der Nanoschlitz-*Arrays* zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass bei diesen *Arrays* die Präparation nur teilweise erfolgreich war.

Betrachtet man die verstärkten Schwingungsbanden, welche in Abbildung 7.7a gezeigt sind, so erkennt man, dass bei den breitesten Schlitzten nur ein sehr schwaches ODT-Signal zu erkennen ist, welches mit kleiner werdendem w stark zunimmt. Um diesen Effekt quantitativ zu untersuchen wurde der *Peak-to-Peak*-Wert der stärksten ODT-Bande ausgelesen und in Teil c) der Abbildung gegen die Schlitzbreite aufgetragen. Ein Vorteil der Nanoschlitzte ist der, dass die Molekülanzahl, die zum SEIRA-Signal beiträgt, unabhängig von der Schlitzbreite ist. Grund dafür ist, dass die Fläche der länglichen Seitenwände durch

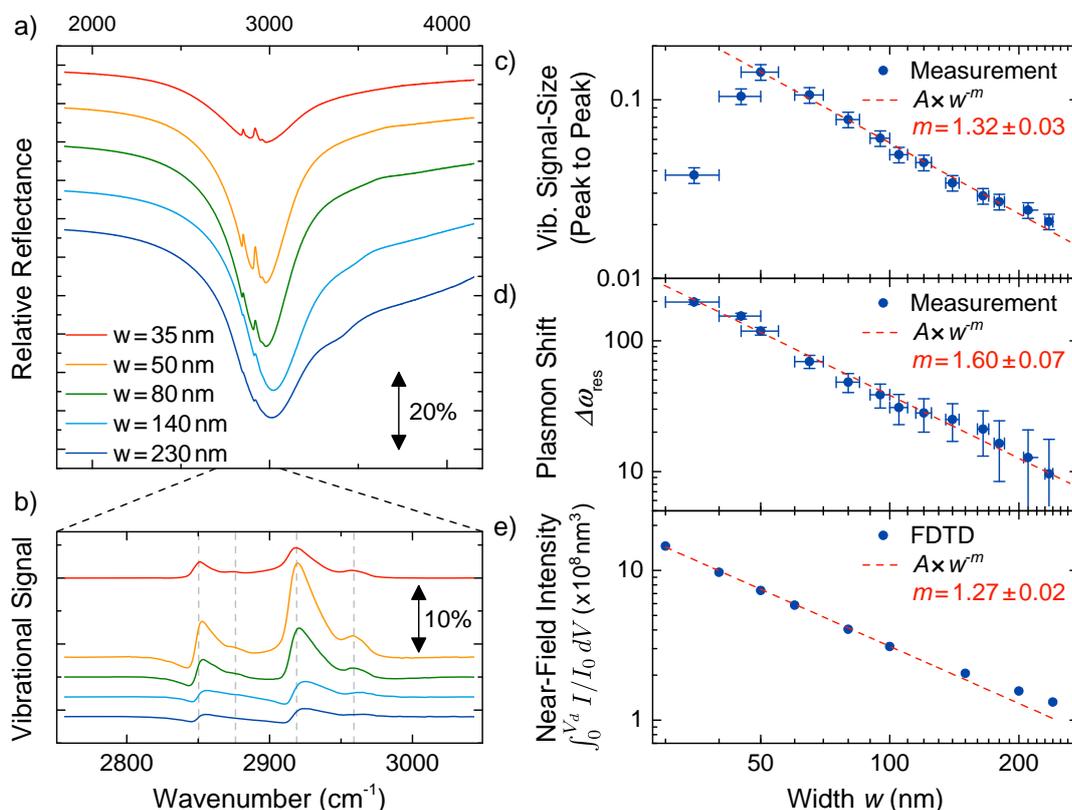


Abbildung 7.7: Einfluss der Schlitzbreite w auf die SEIRA-Signalstärke: Relative Reflexion (a) und basislinienkorrigierte Schwingungsspektren (b) von Nanoschlitzten mit variierender Breite w zwischen 35 nm und 230 nm. Die Spektren sind gegeneinander verschoben. c) *Peak-to-Peak*-Wert der asymmetrischen Streckschwingung ($\omega_{\text{vib}} = 2920 \text{ cm}^{-1}$) und d) Verschiebung der plasmonischen Resonanzfrequenz aufgrund der ODT-Schicht. e) Integrierte Nahfeldintensität im Bereich der ODT-Schicht. Aufgrund des geraden Verlaufs in den doppelt logarithmischen Abbildungen (c)-(e) wurde an die gemessenen und simulierten Daten das Potenzgesetz $A \times w^{-m}$ gefittet, welches den Verlauf der Daten gut reproduziert. Die resultierenden Steigungen m sind jeweils angegeben. (Abbildung entnommen aus [179].)

$A_{\text{active}} = 2 \times L \times h$ gegeben ist und damit unabhängig von der Breite ist. Durch eine Verringerung der Schlitzbreite kann also das Nahfeld stärker konzentriert werden ohne die nutzbare *Hot-Spot*-Fläche zu verkleinern. Bei einer Nanoantenne hingegen wird die aktive Fläche immer kleiner, da sie durch die schmale Stirnfläche bestimmt wird, die direkt proportional zur Breite ist. Wenn man die minimalen Änderungen der Schlitzlänge außer Acht lässt, ist die Anzahl an detektierten Molekülen also für alle Breiten identisch. Daraus folgt, dass der Verstärkungsfaktor direkt proportional zur gemessenen Signalstärke ist. Die Kurve zeigt einen linearen Anstieg in der doppelt logarithmischen Auftragung, wie es bereits bei den Nanoantennen-Dimeren in Kapitel 3 der Fall war. Von einer anfänglichen Signalstärke von ca. 2% bei einer Breite $w = 240$ nm lässt sich das Signal auf über 14% steigern. Der Einfluss der Schlitzbreite w lässt sich also mit dem Einfluss der Lückengröße g_x eines Nanoantennen-Dimers vergleichen. Dies lässt sich am einfachsten erklären, indem man die Ladungsträgerverteilung der beiden Systeme vergleicht. In beiden Fällen sind gegensätzliche Ladungsträger durch eine Lücke im Nanometerbereich voneinander getrennt. Verkleinert man diese Lücke, so hat es in beiden Fällen ähnliche Konsequenzen. Bei kleiner werdender Lücke verschiebt sich die Resonanzfrequenz in beiden Systemen zu kleineren Frequenzen, da die Rückstellkräfte innerhalb der Nanoantenne beziehungsweise des Nanoschlitzes durch die starken Anziehungskräfte der gegenteiligen Ladungen stark abgeschwächt werden. Die Veränderungen im Nahfeld sind ebenfalls ähnlich. In beiden Fällen steigt die Nahfeldstärke stark an, wenn die Lückengröße g_x oder die Schlitzbreite w reduziert wird. Dieser Nahfeldanstieg erklärt den deutlichen Anstieg des gemessenen SEIRA-Signals, der in Abbildung 7.7c zu sehen ist. Nicht nur der Anstieg der Nahfeldintensität ist ähnlich, sondern auch die räumliche Verteilung: Bei einem Nanoantennen-Dimer stellt sich bei kleinen Lücken ein nahezu konstantes Nahfeld über die komplette Lücke ein. Genau dieses Verhalten zeigt auch ein Nanoschlitz, bei welchem, wie in Abbildung 7.5 zu sehen, das Nahfeld über die komplette Schlitzbreite hinweg nahezu konstant ist. Vergrößert man die Schlitzbreite zu mehr als 100 nm, so ist die Nahfeldstärke nicht mehr konstant über die komplette Breite, sondern fällt zur Mitte der Schlitzes hin deutlich ab und zeigt ihr Maximum direkt an den länglichen Seitenwänden.

Aufgrund der Ähnlichkeit des Einflusses der Schlitzbreite zur Lückengröße eines Nanoantennen-Dimers wurde der Verlauf der gemessenen SEIRA-Signalstärken mit dem gleichen Modell, nämlich dem Potenzgesetz $EF = A \times w^{-m}$ beschrieben. Da die beiden Datenpunkte mit der kleinsten Schlitzbreite offensichtlich nicht dem Verlauf folgen, wurden diese beiden Punkte für den *Fit* nicht berücksichtigt. Das Ergebnis des *Fits* ist eine Steigung $m = 1.32 \pm 0.03$, was zu einem Zusammenhang des elektrischen Feldes von $|E| \propto w^{-0.66}$ führt.

Ein Vergleich der gefundenen Werte für m mit denen aus Kapitel 3, in dem ein experimenteller Werte von $m_{\text{exp, Dimer}} = 0.97 \pm 0.06$ für Nanoantennen-Dimere gefunden wurde, zeigt den enormen Einfluss der Schlitzbreite w . Da bei den

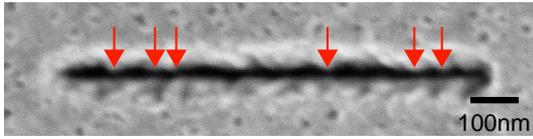


Abbildung 7.8: SEM-Aufnahme eines defekten Nanoschlitzes mit einer Breite von $w \approx 35$ nm. Die roten Pfeile markieren Stellen, an denen der Nanoschlitzes möglicherweise kurzgeschlossen ist. (Abbildung entnommen aus [179].)

Nanoantennen-Dimeren bei sehr kleinen Lücken Probleme bei der Befüllung der Lücken mit den verwendeten Molekülen auftraten, ist der dort experimentell gefundene Wert von m zu klein. Vergleicht man den hier gefundenen Exponent mit dem simulierten Wert aus Kapitel 3 ($m_{\text{sim, Dimer}} = 1.50 \pm 0.05$), so zeigt sich eine bessere Übereinstimmung.

Neben dem SEIRA-Signal ist in Abbildung 7.7d die plasmonische Resonanzverschiebung, die aufgrund der ODT-Schicht entsteht (siehe Abschnitt 2.5.4) gegen die Schlitzbreite aufgetragen. Es kann ein ähnliches Verhalten, nämlich ein deutlicher Anstieg der Verschiebung mit abnehmender Schlitzbreite beobachtet werden. Jedoch ist der Anstieg in diesem Fall bis zu den kleinsten Schlitzbreiten zu beobachten und bricht nicht wie im Fall der Signalstärke unterhalb von 50 nm zusammen. Ein *Fit* des Potenzgesetzes beschreibt die Daten sehr gut und führt zu einer leicht höheren Steigung von $m = 1.60 \pm 0.07$.

Um die gefundenen Resultate mit FDTD-Simulationen zu vergleichen, wurden die Nahfeldverteilungen der gemessenen *Arrays* simuliert. Anschließend wurde die Nahfeldintensität in den Bereichen, in denen ODT adsorbiert, integriert. Der so gewonnene Wert ist in Abbildung 7.7e gegen die Schlitzbreite aufgetragen. Auch diese Kurve wurde mit dem Potenzgesetz beschrieben, was zu einer Steigung von $m = 1.27 \pm 0.02$ führt. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Wert, der bei den SEIRA-Signalstärken gefunden wurde, überein, jedoch ist der Abfall unterhalb einer Schlitzbreite von 50 nm nicht zu beobachten.

Es bleibt also zu klären, warum bei der SEIRA-Signalstärke ein schlagartiger Abfall unterhalb von 50 nm zu beobachten ist, der in den beiden anderen gezeigten Kurven nicht auftritt. Neben einem Abfall der SEIRA-Signalstärke ist, wie eingangs bereits erwähnt, unterhalb von $w = 50$ nm ebenfalls eine schlagartige Abnahme der Extinktion der Nanoschlitz-*Arrays* zu beobachten. Eine Erklärung, die beide Effekte erklärt liefert die SEM-Aufnahme in Abbildung 7.8, die deutlich macht, dass einige defekte Nanoschlitzes innerhalb der *Arrays* existieren. Diese Defekte entstehen, wenn kleine Mengen an Gold während des Ätzvorgangs im Schlitz verbleiben oder sich dort wieder ablagern und so den Nanoschlitz kurzschließen. Dies führt dazu, dass diese Schlitzes nicht länger zum Signal beitragen und so das gemessene SEIRA-Signal und die Extinktion verringern. Jedoch haben diese Defekte einen sehr kleinen Einfluss auf die Verschiebung der Resonanzfrequenz $\Delta\omega_{\text{res}}$, da diese unabhängig von der Anzahl der gemessenen Schlitzes ist und daher auch unterhalb von 50 nm Schlitzbreite zunimmt. Aus

diesem Grund wurden die Datenpunkte beim *Fit* der Resonanzverschiebung berücksichtigt, jedoch nicht beim *Fit* der SEIRA-Signalstärke.

7.3.5 Kopplungseffekte in Nanoschlitz-Arrays

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die Geometrie der Nanoschlitz an sich optimiert wurde, soll in diesem Abschnitt der Fokus auf die Kopplungseffekte in Nanoschlitz-Arrays gelegt werden. Die Kopplung von Nanoantennen wurde bereits im Grundlagenteil (Abschnitt 2.5.6) erläutert und es wurde dargelegt, dass kollektive Anregungen von Antennen zu einer erhöhten Nahfeldstärke und somit zu einem erhöhten SEIRA-Signal führen können, wenn die Periodizitäten des Arrays,

$$p_{x,y} = \frac{\lambda_{\text{kollektiv}}}{n_{\text{Substrat}}}, \quad (7.3.4)$$

dem Vielfachen der Wellenlänge im Substrat entsprechen. Die Formel geht vereinfacht davon aus, dass nur eine Wechselwirkung mit dem nächsten Nachbarn in x - und y -Richtung stattfindet. Eine genauere Betrachtung liefert Formel 2.5.13, die in der Praxis jedoch unnötig ist.

Um zu untersuchen, ob dieses Verhalten auch auf Nanoschlitz zutrifft, wurden Nanoschlitz-Arrays hergestellt, bei denen die Abstände der Nanoschlitz in beiden Richtungen unabhängig voneinander variiert wurden. Der minimale Abstand betrug 50 nm, der maximale 6 μm , was ungefähr dem doppelten der resonanten Wellenlänge entspricht. Der jeweils andere Abstand wurde auf $d = 1.7 \mu\text{m}$ fixiert. Um das Kopplungsverhalten von Nanoschlitz zu untersuchen, wurden verschiedene Parameter ausgewertet. Zunächst soll der Einfluss auf die plasmonischen Eigenschaften, nämlich die Resonanzfrequenz ω_{res} , der Qualitätsfaktor, welcher definiert ist als der Quotient der Resonanzfrequenz und der Halbwertsbreite $Q = \omega_{\text{res}}/\Gamma$ sowie der Extinktionsquerschnitt $\sigma_{\text{ext}} = (1 - R_{\text{min}}) \times (n_s + 1) / 2 \times p_x \times p_y$ normiert auf den geometrischen Querschnitt $\sigma_{\text{geo}} = L \times w$, betrachtet werden. Alle drei Größen wurden für Nanoschlitz-Arrays konstanter Länge, nämlich $L = 1000 \text{ nm}$, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.9 gezeigt. Bei Abständen in transversaler Richtung (d_x), die kleiner als ein Viertel der resonanten Wellenlänge eines einzelnen Nanoschlitzes sind ($d_x < \lambda_{\text{res}}/4$), setzt eine starke Rotverschiebung der Resonanzfrequenz ein, wohingegen in longitudinaler Richtung (d_y) eine Blauverschiebung einsetzt, sobald der Abstand eine halbe Wellenlänge unterschreitet ($d_y < \lambda_{\text{res}}/2$). Bei einem Abstand von ungefähr $d_y = \lambda_{\text{res}}/2$ hat die Resonanzfrequenz ihr Minimum und steigt für größere Abstände erneut an, bis der Abstand einer Wellenlänge entspricht. Dieses Verhalten ist vor allem in longitudinaler Richtung zu beobachten, in transversaler Richtung sind nur sehr kleine Schwankungen der Resonanzfrequenz zu beobachten. Dies kann durch die Abstrahlcharakteristik

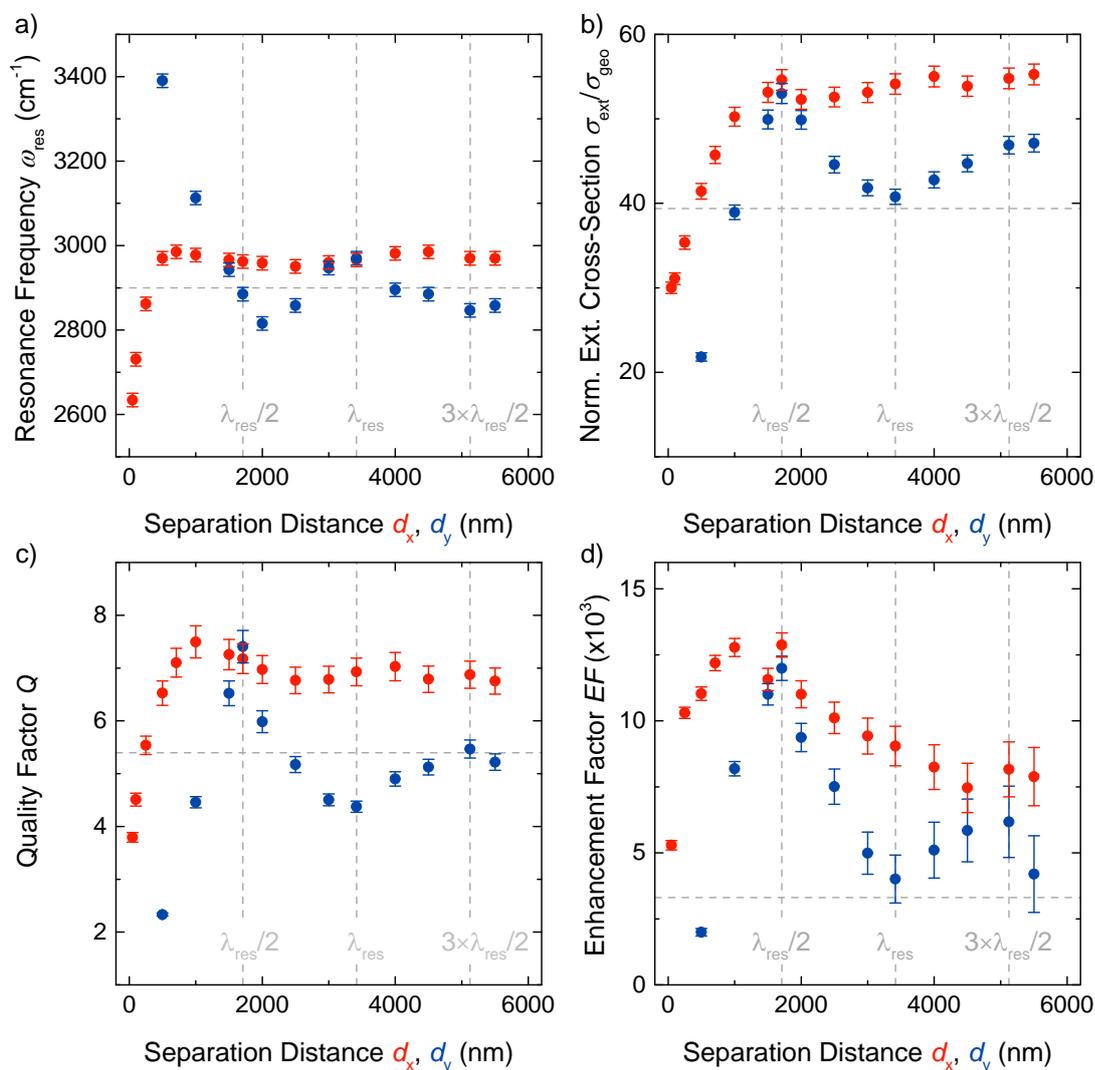


Abbildung 7.9: Kopplungseffekte in Nanoschlitz-Arrays: a) Resonanzfrequenz, b) Normierter Extinktionsquerschnitt, c) Qualitätsfaktor und d) SEIRA-Signalstärke für Nanoschlitz-Arrays mit einer Länge von $L = 1000$ nm, einer Breite von $w = 50$ nm und variierenden Abständen d_x, d_y . Der jeweils nicht variierte Abstand wurde auf $d = 1.7 \mu\text{m}$ fixiert. Für Teil d) wurde die Länge der Nanoslitze so angepasst, dass die Resonanzfrequenz in allen Fällen mit der betrachteten Schwingungsbande der Methylengruppe ($\omega_{\text{vib}} = 2918 \text{ cm}^{-1}$) zusammenfällt. (Abbildung entnommen aus [179].)

eines Nanoschlitzes erklärt werden, welche ihr Maximum senkrecht zur langen Schlitzachse zeigt. Dieses Verhalten ist bereits von Nanoantennen bekannt, bei denen das Emissionsprofil die Form eines Torus zeigt, was zu einer verschwindend kleinen Abstrahlung entlang der Antennenachse führt [108]. Da das Babinet'sche Prinzip aussagt, dass das Streuverhalten der Nanoschlitzes identisch ist mit dem der Nanoantennen, gilt dies ebenfalls für Nanoschlitzes. Daher ist die Kopplung in transversaler Richtung deutlich schwächer als die in longitudinaler Richtung. Interessanter als das Verhalten der Resonanzfrequenz ist das des Extinktionsquerschnittes und des Qualitätsfaktors (Abbildung 7.9b und c): Bei einem Abstand von $d = \lambda_{\text{res}}/2 \times i$ mit einem ungeraden i zeigen die Resonanzen der Schlitz-*Arrays* sowohl eine erhöhte normierte Extinktion, als auch einen erhöhten Qualitätsfaktor. Bei Abständen, bei denen i einen geraden Wert annimmt, zeigen die Ergebnisse eine verringerte Extinktion und einen deutlich kleineren Qualitätsfaktor, der nur noch halb so groß ist, wie im maximalen Fall. Wie bereits bei der Resonanzfrequenz, ist auch hier das Verhalten deutlich ausgeprägter in longitudinaler Richtung. Fällt der Abstand unter eine halbe Wellenlänge, so nimmt sowohl die Extinktion, als auch der Qualitätsfaktors stark ab, was ebenfalls von Nanoantennen bekannt ist [39, 79] und in Abbildung 7.10 deutlich zu sehen ist. Abschließend soll nun die wichtigste Größe, die SEIRA-Signalstärke, betrachtet werden. Um die SEIRA-Verstärkung einer ODT-Monolage zu charakterisieren, wurde die Resonanzfrequenz durch eine geringe Variation der Länge fixiert. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 7.10 gezeigt. Teil a) zeigt die Spektren für unterschiedliche Abstände in x -Richtung, Teil b) solche für die Variation des y -Abstandes. Zur quantitativen Auswertung wurden die Spektren basislinienkorrigiert und der *Peak-to-Peak*-Wert der asymmetrischen Streckschwingung der Methylengruppe wurde ausgelesen. Die zugehörigen Datenpunkte sind in Abbildung 7.9d gezeigt. Das Verhalten ist sehr ähnlich dem des Qualitätsfaktors und des normierten Extinktionsquerschnittes, aber nochmals deutlicher ausgeprägter: Bei einem Abstand von $d = \lambda_{\text{res}}/2$ wird der größte Verstärkungsfaktor mit $EF = 12\,500$ erreicht, welcher bei Vergrößerung des Abstandes auf $EF = 4\,000$ bei einem Abstand von $d_y = \lambda_{\text{res}}$ abfällt.

Zum Vergleich wurde zusätzlich zu den untersuchten Nanoschlitz-*Arrays* ein einzelner Nanoschlitz, ebenfalls präpariert mit einer ODT-Monolage, charakterisiert. Das Reflexionsspektrum dieses Schlitzes ist in Abbildung 7.11 gezeigt. Wie bei den Schlitz-*Arrays* wurde die Resonanzfrequenz, der Extinktionsquerschnitt normiert auf den geometrischen Querschnitt, der Qualitätsfaktor und der Verstärkungsfaktor ausgelesen beziehungsweise berechnet und zum Vergleich in Abbildung 7.9 als gestrichelte horizontale Linie eingezeichnet. Der einzelne Nanoschlitz zeigt eine Resonanzfrequenz, die der der *Arrays* bei sehr großen Abständen entspricht, bei denen die Kopplung vernachlässigt werden kann. Der normierte Extinktionsquerschnitt und der Verstärkungsfaktor des einzelnen Schlitzes entspricht dem niedrigsten Wert der *Arrays*, welcher bei einem Abstand von $d_y = \lambda_{\text{res}}$ auftritt.

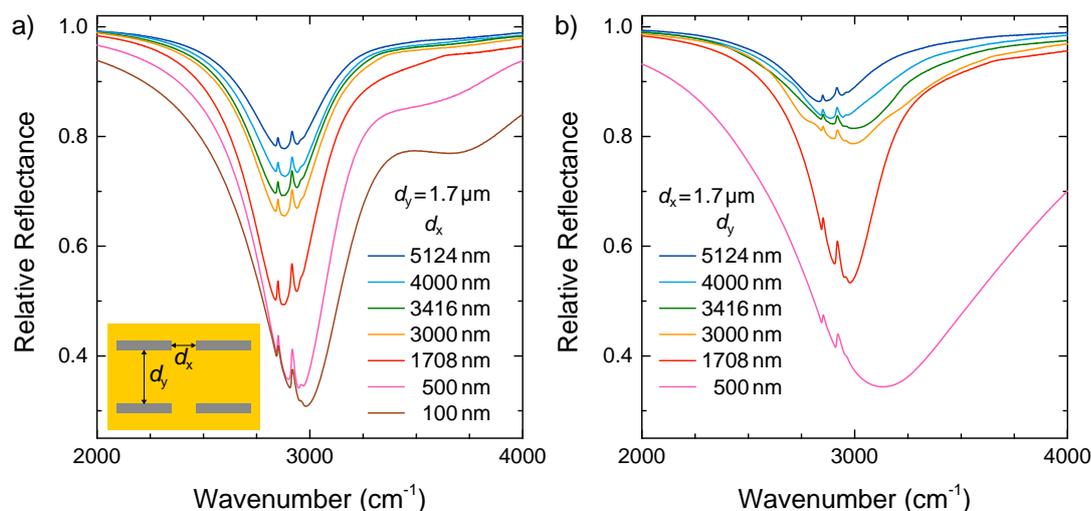


Abbildung 7.10: SEIRA-Spektren einer Monolage ODT auf Nanoschlitz-Arrays mit verschiedenen Schlitz-Anordnungen: a) Einfluss des longitudinalen Abstandes d_y , welcher bei fixiertem transversalem Abstand variiert wurde. b) Einfluss des transversalen Abstandes d_x , bei fixiertem longitudinale Abstand. (Abbildung entnommen aus der Supporting Information von [179].)

Im Gegensatz zu Nanoantennen zeigen Nanoschlitz eine maximalen Verstärkungsfaktor, einen maximalen Extinktionsquerschnitt und einen maximalen Qualitätsfaktor wenn die Schlitzabstände der halben resonanten Wellenlänge entsprechen. Die optimalen Abstände sind, im Gegensatz zu Formel 7.3.4, unabhängig vom Brechungsindex des Substrates. Der Vergleich zum einzelnen Schlitz zeigt, dass die SEIRA-Verstärkung durch die Kopplung nahezu vervierfacht werden kann, was einer deutlich ausgeprägteren Kopplung als der bei Nanoantennen entspricht. Dieses Verhalten deutet auf einen anderen Kopplungsmechanismus hin. Während Nanoantennen über Photonen, die sich im CaF_2 -Substrat ausbreiten, koppeln, scheint die Kopplung bei Nanoschlitz über den Austausch eines SPP an der Gold-Luft-Grenzfläche stattzufinden. Für nicht zu dünne Goldschichten und Frequenzen weit unterhalb der Plasmafrequenz, wie es im IR der Fall ist, entspricht die Wellenlänge des SPP λ_{SPP} an der Gold-Luft-Grenzfläche der Vakuumwellenlänge, wie bereits im Theorieteil (Abbildung 2.5b), anhand der Dispersionsrelation eines SPP auf einem 50 nm dicken Goldfilm, gezeigt wurde. Die Kopplung über die Luft, oder das Substrat kann anhand des deutlich anderen Verhaltens, verglichen mit Nanoantennen, ausgeschlossen werden.

Zusammenfassung

Zusammengefasst konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass sowohl einzelne Nanoschlitz, als auch Nanoschlitz-Arrays mittels einer Kombination aus

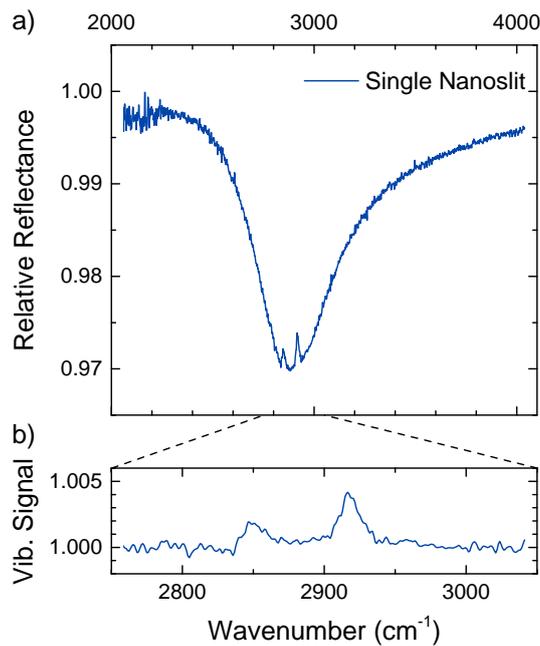


Abbildung 7.11: Relative Reflexion (a) und basislinienkorrigiertes Schwingungsspektrum (b) eines einzelnen Nanoschlitzes präpariert mit einer ODT-Schicht. Länge und Breite entsprechen den Werten der Nanoschlitz-Arrays $L = 1000$ nm und $w = 50$ nm, was damit einen direkten Vergleich erlaubt. (Abbildung entnommen aus der Supporting Information von [179].)

EBL und anschließendem Argon-Ätzen präpariert werden können, die starke und schmale Resonanzen aufweisen und anhand der Länge über den gesamten IR-Spektralbereich abgestimmt werden können. Es wurde demonstriert, dass Nanoschlitzes ein deutlich stärkeres SEIRA-Signal zeigen als Nanoantennen, was auf ausgedehnten *Hot-Spots* zurückgeführt werden konnte. Des Weiteren wurde dargelegt, dass die Schlitzbreite einen starken Einfluss auf die Nahfeldintensität hat, ähnlich wie die Lückengröße bei einem Nanoantennen-Dimer. Abschließend wurde die Kopplung zwischen Nanoschlitzes untersucht und optimiert. Es wurde gezeigt, dass die SEIRA-Verstärkung durch die Kopplung deutlich erhöht werden kann, wenn der longitudinale Abstand der halben Resonanzwellenlänge entspricht. Für die Anwendung von Nanoschlitzes als SEIRA-Substrat wurde gezeigt, dass die optimale Geometrie gegeben ist durch $w \leq 50$ nm und $d_x = d_y = \lambda_{\text{res}}/2$.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Arten von Nanostrukturen hinsichtlich ihrer Nutzbarkeit für die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie untersucht. Es kamen Nanoantennen-Dimere, freistehende Nanoantennen, poröse Nanoantennen und inverse Nanostrukturen zum Einsatz. Des Weiteren wurde untersucht, welchen Einfluss die Streuung und die Absorption einer Nanoantenne auf die SEIRA-Signalstärke und Linienform haben. Diese fünf Themen sollen in den folgenden Abschnitten einzeln zusammengefasst und ein Ausblick gegeben werden.

Nanoantennen-Dimere als Substrat für die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie

Im ersten Teil der Arbeit wurde gezeigt, dass mittels photochemischen Wachstums die Lücke zwischen zwei zuvor mittels EBL präparierten Nanoantennen verringert werden kann. Dadurch konnten Nanoantennen-Dimere mit Lücken im Bereich von bis zu 3 nm bis 50 nm präpariert werden. Auf die so hergestellten Strukturen wurde eine dünne Schicht des organischen Moleküls CBP aufgedampft, deren oberflächenverstärkte Signale untersucht wurden. Die Studien ergaben, dass durch Verwendung von Dimeren der Effekt der oberflächenverstärkten IR-Spektroskopie im Vergleich zu ungekoppelten Nanostrukturen um mehr als eine Größenordnung vergrößert werden kann. Es konnte demonstriert werden, dass mit Hilfe der Dimere ein Nachweis und eine Charakterisierung von weniger als 10 000 Molekülen möglich ist, was einer Molekülmenge im Zeptomol Bereich entspricht. Da die plasmonischen Resonanzen der Dimere eine Halbwertsbreite von mehreren Hundert Wellenzahlen aufweisen können mit einem Dimer mehrere Schwingungsbanden innerhalb des *Fingerprint*-Bereichs simultan detektiert und charakterisiert werden, was eine grundlegende Voraussetzung für die sichere Identifizierung unbekannter Substanzen ist. Der Vergleich der gemessenen Daten mit FDTD-Simulationen ergab zunehmende Abweichung bei abnehmender Lückengröße, was auf Probleme bei der homogenen Befüllung der Lücken mit dem verwendeten Molekül zurückgeführt werden konnte.

Ausblick

Nanoantennen-Dimere, mit Lücken im Nanometerbereich, sind ein vielversprechendes Substrat für diverse oberflächenverstärkte Spektroskopiemethoden, da

sie zu einer erheblichen Verbesserung des Detektionslimits führen. Für eine Etablierung dieser Strukturen sind jedoch neue Fertigungsmethoden nötig, die eine einfachere und, noch wichtiger, eine reproduzierbare Präparation ermöglichen. Des Weiteren ist es sinnvoll, die Dimere durch ein Array mit Abständen im Nanometerbereich zu ersetzen, was zu einer deutlichen Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses führt und eine Messung mit einer thermischen Lichtquelle ermöglicht. Schlussendlich sind weitere Studien nötig, die sich mit der Adsorption von Molekülen auf der Nanometerskala beschäftigen, um die Befüllung der kleinen Lücken zu optimieren.

Freistehende Nanoantennen

Außerdem konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass mittels RIE freistehende Nanoantennen, die nur partiell mit dem Substrat verbunden sind, präpariert werden können. Die IR-optischen Eigenschaften der präparierten Strukturen wurden mit denen konventioneller Nanostrukturen, welche sich direkt auf dem Substrat befinden, verglichen. Der Vergleich ergab, dass freistehenden Nanoantennen bei nahezu doppelter Länge eine identische Resonanzfrequenz besitzen, wie das planare Pendant. Neben den Unterschieden in der Resonanzfrequenz wurden deutliche Abweichungen in der plasmonischen Linienform gefunden, die vor allem in Reflexionsgeometrie auftreten. Diese Unterschiede konnten mit einem einfachen Modell zweier interferierender Teilstrahlen qualitativ und quantitativ erklärt werden. Mit Hilfe von FDTD-Simulationen wurde die Nahfeldverteilung der verwendeten Strukturen untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass die freistehenden Antennen eine maximale Nahfeldintensität aufweisen, wenn die Podesthöhe genau der Hälfte der resonanten Wellenlänge entspricht. Dies konnte auf die Ausbildung stehender Wellen, ähnlich eines Hohlraumresonators zurückgeführt werden. Um die Eigenschaften der Strukturen hinsichtlich der SEIRA-Verstärkung zu charakterisieren wurden zwei unterschiedliche Systeme untersucht. Zum einen wurde die natürliche Oxidschicht der Siliziumoberfläche verwendet. Da die *Hot-Spots* der freistehenden Antenne durch das RIE nahezu kein Si/SiO₂ enthalten wurden deutlich verringerte Phonon-Polariton-Signale gemessen. Zum anderen wurde eine Monolage ODT verwendet, die aufgrund der deutlich vergrößerten Fläche, die für die Adsorption von Molekülen zur Verfügung steht, zusammen mit der erhöhten Nahfeldintensität zu einer um ca. eine Größenordnung erhöhten Signalstärke der SEIRA-Signale führte.

Ausblick

Die durchgeführten Experimente veranschaulichen, dass freistehende Antennen zu einer deutlichen Erhöhung der Verstärkungsfaktoren führen. Jedoch wurde in dieser Arbeit nur der prinzipielle Effekt untersucht und darauf verzichtet die

Strukturen zu optimieren, weshalb die gefundenen Verstärkungsfaktoren deutlich kleiner sind als die anderer Experimente. Die verwendeten Strukturen bieten jedoch einige Ansatzpunkte zur Verbesserung: Zum einen sollte der Querschnitt der Strukturen deutlich verringert und die Podesthöhe optimal auf die Resonanzfrequenz angepasst werden, zum anderen könnten die Strukturen zusätzlich mit Lücken im Nanometerbereich kombiniert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung ist die Verwendung eines Substrats, das einen höheren Reflexionskoeffizient aufweist. Dadurch können sich die stehenden Wellen effektiver ausbilden, was zu einer weiteren Vergrößerung der Nahfeldintensität führen sollte.

Einfluss der Porosität auf die plasmonischen Eigenschaften von Nanoantennen

Weiterhin wurden in der vorliegenden Arbeit poröse Nanostrukturen untersucht und ihre optischen Eigenschaften mit denen glatter Antennen verglichen. Es wurde gezeigt, dass sich die optischen Fernfeldeigenschaften poröser Nanostrukturen mit einer Effektiv-Medien-Theorie präzise beschreiben lassen. Durch eine Absenkung der Plasmafrequenz und eine Erhöhung der Streurate konnte so die Resonanzfrequenz, die Extinktion und die Halbwertsbreite der porösen Strukturen beschreiben werden. Bei bekanntem Füllfaktor der porösen Strukturen lässt sich so eine Vorhersage über die optischen Eigenschaften treffen, was eine aufwendige Simulation unter Verwendung der exakten Geometrie obsolet macht. Eine Vorhersage über die Nahfeldverteilung lässt sich anhand eines solchen EMT-Modells nicht treffen. Um diese zu untersuchen wurden FDTD-Simulationen mit Antennen verschiedener Oberflächenrauigkeit durchgeführt. Anhand der Simulationen wurde veranschaulicht, dass an Spitzen und Kanten rauer Antennen hohe Nahfeldintensitäten erzeugt werden können, jedoch zeigte sich im Mittel keine Erhöhung der Nahfeldintensität. Dies hat zur Folge, dass SEIRA-Messungen der Schwingungsbanden einer dünnen molekularen Schicht in beiden Fällen nahezu identische Signalstärken ergaben.

Ausblick

Die Experimente ergaben, dass poröse Nanoantennen ein nahezu identisches SEIRA-Signal erzeugen wie glatte Antennen. Jedoch wurde dies nur für das physisorbierte Molekül CBP untersucht. Unklar ist, ob dies auch für chemisorbierte Moleküle wie beispielsweise ODT gilt. Aufgrund der deutlich größeren Oberfläche der porösen Struktur ist davon auszugehen, dass wesentlich mehr ODT-Moleküle auf den rauen Strukturen adsorbieren, was wiederum zu einem größeren SEIRA-Signal führt, jedoch nicht zu einem höheren Verstärkungsfaktor. Um dies genauer zu untersuchen, sollten die Experimente mit einem Molekül, welches auf Gold chemisorbiert wiederholt werden. Des Weiteren ist unklar inwie-

weit die Resultate auf Nanoantennen übertragen werden können, die mittels EBL präpariert wurden. Diese Strukturen haben zwar ebenfalls eine raue Oberfläche, allerdings ist diese Rauigkeit deutlich unterschiedlich zu der hier verwendeten Porosität. Um diesen Einfluss zu untersuchen werden aktuell Untersuchungen von JOCHEN VOGT durchgeführt, um die optischen Eigenschaften von rauen, mittels EBL hergestellten Antennen, mit denen glatter einkristalliner Antennen zu vergleichen [186, 187].

Einfluss von Streuung und Absorption auf den SEIRA Effekt

Des Weiteren wurde untersucht, welchen Einfluss der Durchmesser einer Nanoantenne auf das Verhältnis von Streuung zu Absorption einer Nanoantenne hat und wie die SEIRA-Signale dadurch beeinflusst werden. Anhand von diversen FDTD-Simulationen wurde gezeigt, dass die Extinktion einer Nanoantenne bei kleinen Durchmessern von $d < 20$ nm nahezu vollständig auf Absorption beruht und bei großen Durchmessern von $d > 150$ nm überwiegend auf Streuung von Licht. Bei einem Durchmesser im Bereich von $d = 50$ nm ergaben sich nahezu identische Streu- und Absorptionsquerschnitte. Bei diesem Gleichgewicht konnte ein Maximum im normierten Extinktionsquerschnitt der Nanoantenne nachgewiesen werden. Weiterhin wurde untersucht, wie sich das Verhältnis von Streuung zu Absorption auf die Signalstärke von verstärkten Schwingungsbanden auswirkt. Es konnte demonstriert werden, dass diese Signale ebenfalls bei einem Durchmesser von $d = 50$ nm maximal werden, bei dem das SEIRA-Signal fast vollständig durch Lichtstreuung hervorgerufen wird. Bei größeren Durchmessern wurde in der Absorption ein SEIRA-Signal beobachtet, welches in entgegengesetzte Richtung zeigt und so das in der Extinktion vorhandene Signal abschwächt. Anhand von Transmissionsmessungen konnten die durch Simulationen gefundenen Resultate teilweise bestätigt werden. Da eine separate Messung von Streuung und Absorption im Experiment nicht möglich war, konnten einige Aussagen experimentell nicht überprüft werden.

Ausblick

Um die mittels FDTD-Simulationen gefundenen Resultate vollständig zu bestätigen, ist eine getrennte Messungen von Streuung und Absorption anzustreben. Dazu wäre ein Aufbau nötig, der das gesamte von der Antenne gestreute Licht detektiert.

Inverse Nanostrukturen

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit wurden inverse Nanostrukturen untersucht. Es wurden verschiedene Herstellungsmethoden vorgestellt und die jeweiligen Vor- und Nachteile diskutiert. Als vielversprechendste Methode stellte sich die Kombination von EBL mit anschließendem Ar-Ionen-Ätzen heraus. Diese Methode erlaubt die Präparation von einzelnen Nanoschlitzten sowie von ausgedehnten Arrays bestehend aus mehreren Tausend Schlitzten. Die so hergestellten Strukturen wurden charakterisiert und ein Vergleich mit dem inversen Pendant – den Nanoantennen – ergab eine bemerkenswert gute Übereinstimmung, wie durch das Babinetsche Prinzip vorhergesagt. Um die Nahfeldverteilung von Nanoschlitzten zu untersuchen wurden FDTD-Simulationen durchgeführt, die verglichen mit Nanoantennen eine grundlegend unterschiedliche Nahfeldverteilung zeigen. Im Gegensatz zu Nanoantennen konzentrieren Nanoschlitzte das elektromagnetische Feld in einen einzigen *Hot-Spot*, der sich im Zentrum des Nanoschlitzes befindet. Das von den Antennen bekannt Dipolmuster findet sich bei Nanoschlitzten in der magnetischen Komponente wieder, welche zwei *Hot-Spots* an den Spitzen des Schlitzes aufweist. Es wurde demonstriert, dass Nanoschlitzte bei identischer Geometrie und Adsorbatdichte ein deutlich stärkeres SEIRA-Signal generieren als Nanoantennen. Des Weiteren wurde untersucht, welchen Einfluss die Schlitzbreite auf die SEIRA-Signalstärke hat. Die Messungen zeigen einen starken Anstieg der Signalstärke bei abnehmender Schlitzbreite, ähnlich dem Verhalten der untersuchten Nanoantennen-Dimere bei Verringerung der Lückengröße. Um die Arraygeometrie von Nanoschlitzten zu optimieren wurden der Einfluss des transversalen sowie des longitudinalen Abstandes untersucht. Die höchste Extinktion, die schmalste Resonanz sowie das höchste SEIRA-Signal wurden gefunden, wenn beide Abstände der halben Resonanzwellenlänge entsprechen. Dieses Ergebnis deutet auf einen Unterschied im Kopplungsverhalten verglichen mit Nanoantennen, hin. Während Nanoantennen über Photonen, die sich im CaF_2 -Substrat ausbreiten, koppeln, weisen die Resultate darauf hin, dass die Kopplung bei Nanoschlitzten über den Austausch eines SPP an der Gold-Luft-Grenzfläche stattfindet.

Ausblick

Die gemessene Abhängigkeit des SEIRA-Signals in Abhängigkeit der Schlitzbreite deutet einen Weg an, wie die Nanoschlitzte weiter optimiert werden können. Die Herstellung von Nanoschlitzten mit einer Breite unterhalb von 50 nm führte in dieser Arbeit zu Defekten innerhalb der Nanoschlitzarrays. Um die Qualität dieser Strukturen zu verbessern muss vor allem der Ätzprozess mittels Ar-Ionen optimiert werden.

Eine weitere interessante Möglichkeit die Nahfeldintensität einer inversen Struktur zu erhöhen ist die Verwendung von so genannten Nanodiabolostrukturen.

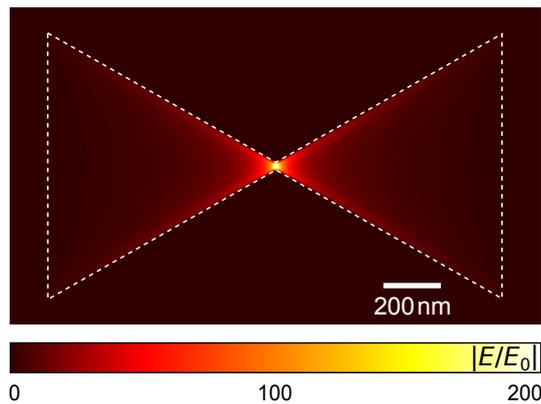


Abbildung 8.1: Simulierte Nahfeldverteilung einer Nanodiabolostruktur: Durch die schmale Breite in der Mitte der Struktur kann das elektromagnetische Nahfeld in ein extrem kleines Volumen komprimiert werden, in welchem die Feldstärke mehr als 200-fach erhöht ist.

Die simulierte Nahfeldverteilung einer solchen Struktur ist in Abbildung 8.1 gezeigt. Durch die schmale Breite in der Mitte der Struktur lässt sich das elektromagnetische Nahfeld in ein extrem kleines Volumen konzentrieren, was den Nachweis geringer Molekülmengen ermöglichen sollte. Die außerordentlich hohe Nahfeldintensität einer solchen Struktur wurde kürzlich experimentell in Referenz [188] bestätigt, jedoch wurden solche Strukturen bisher nicht für SEIRA genutzt. Ein interessantes Einsatzgebiet für Nanoschlitzte ist zum Beispiel die Charakterisierung kleiner Partikel und Staubteilchen. Aufgrund des ausgedehnten *Hot-Spots* im Zentrum eines Nanoschlitzes sollten Nanoschlitzte deutlich besser für diese Anwendung geeignet sein als Nanoantennen.

Literaturverzeichnis

- [1] HALAS, N. J., S. LAL, W.-S. CHANG, S. LINK und P. NORDLANDER: *Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures*. Chemical Reviews, 111(6):3913–3961, 2011.
- [2] MIE, G.: *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Annalen der Physik, 330(3):377–445, 1908.
- [3] NEUMANN, O., A. S. URBAN, J. DAY, S. LAL, P. NORDLANDER und N. J. HALAS: *Solar Vapor Generation Enabled by Nanoparticles*. ACS Nano, 7(1):42–49, 2013.
- [4] LIU, Z., W. HOU, P. PAVASKAR, M. AYKOL und S. B. CRONIN: *Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting Under Visible Illumination*. Nano Letters, 11(3):1111–1116, 2011.
- [5] TITTL, A., X. YIN, H. GIESSEN, X.-D. TIAN, Z.-Q. TIAN, C. KREMERS, D. N. CHIGRIN und N. LIU: *Plasmonic Smart Dust for Probing Local Chemical Reactions*. Nano Letters, 13(4):1816–1821, 2013.
- [6] CATCHPOLE, K. R. und A. POLMAN: *Plasmonic solar cells*. Optics Express, 16(26):21793–21800, 2008.
- [7] GOBIN, A. M., M. H. LEE, N. J. HALAS, W. D. JAMES, R. A. DREZEK und J. L. WEST: *Near-Infrared Resonant Nanoshells for Combined Optical Imaging and Photothermal Cancer Therapy*. Nano Letters, 7(7):1929–1934, 2007.
- [8] LE RU, E. C., E. BLACKIE, M. MEYER und P. G. ETCHEGOIN: *Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 111(37):13794–13803, 2007.
- [9] KNEIPP, K., Y. WANG, H. KNEIPP, L. T. PERELMAN, I. ITZKAN, R. R. DASARI und M. S. FELD: *Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*. Physical Review Letters, 78:1667–1670, 1997.
- [10] NIE, S. und S. R. EMORY: *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*. Science, 275(5303):1102–1106, 1997.

- [11] NEUBRECH, F., A. PUCCI, T. W. CORNELIUS, S. KARIM, A. GARCÍA-ETXARRI und J. AIZPURUA: *Resonant Plasmonic and Vibrational Coupling in a Tailored Nanoantenna for Infrared Detection*. Physical Review Letters, 101(15):157403, 2008.
- [12] ADATO, R., A. A. YANIK, J. J. AMSDEN, D. L. KAPLAN, F. G. OMENETTO, M. K. HONG, S. ERRAMILLI und H. ALTUG: *Ultra-sensitive vibrational spectroscopy of protein monolayers with plasmonic nanoantenna arrays*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 106(46):19227–19232, 2009.
- [13] BOCHTERLE, J.: *Nanoantennenverstärkte Infrarotspektroskopie von Molekülen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [14] SYLVIA, J. M., J. A. JANNI, J. D. KLEIN und K. M. SPENCER: *Surface-Enhanced Raman Detection of 2,4-Dinitrotoluene Impurity Vapor as a Marker To Locate Landmines*. Analytical Chemistry, 72(23):5834–5840, 2000.
- [15] WEBER, D., J. KATZMANN, F. NEUBRECH, T. HÄRTLING und A. PUCCI: *Spectral tuning of IR-resonant nanoantennas by nanogap engineering*. Optical Materials Express, 1(7):1301–1306, 2011.
- [16] NEUBRECH, F., D. WEBER, J. KATZMANN, C. HUCK, A. TOMA, E. DI FABRIZIO, A. PUCCI und T. HÄRTLING: *Infrared Optical Properties of Nanoantenna Dimers with Photochemically Narrowed Gaps in the 5 nm Regime*. ACS Nano, 6(8):7326–7332, 2012.
- [17] AIZPURUA, J., G. W. BRYANT, L. J. RICHTER, F. J. GARCÍA DE ABAJO, B. K. KELLEY und T. MALLOUK: *Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy*. Physical Review B, 71(23):235420, 2005.
- [18] DREGELY, D., F. NEUBRECH, H. DUAN, R. VOGELGESANG und H. GIESSEN: *Vibrational near-field mapping of planar and buried three-dimensional plasmonic nanostructures*. Nature Communications, 4(2237):2237, 2013.
- [19] ALONSO-GONZALEZ, P., P. ALBELLA, M. SCHNELL, J. CHEN, F. HUTH, A. GARCIA-ETXARRI, F. CASANOVA, F. GOLMAR, L. ARZUBIAGA, L. HUESO, J. AIZPURUA und R. HILLENBRAND: *Resolving the electromagnetic mechanism of surface-enhanced light scattering at single hot spots*. Nature Communications, 3:684, 2012.
- [20] LE RU, E. C. und P. ETCHEGOIN: *Rigorous justification of the $|E|/4$ enhancement factor in Surface Enhanced Raman Spectroscopy*. Chemical Physics Letters, 423(1–3):63 – 66, 2006.

- [21] SAWAI, Y., B. TAKIMOTO, H. NABIKA, K. AJITO und K. MURAKOSHI: *Observation of a Small Number of Molecules at a Metal Nanogap Arrayed on a Solid Surface Using Surface-Enhanced Raman Scattering*. Journal of the American Chemical Society, 129(6):1658–1662, 2007.
- [22] WANG, H., C. S. LEVIN und N. J. HALAS: *Nanosphere Arrays with Controlled Sub-10-nm Gaps as Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates*. Journal of the American Chemical Society, 127(43):14992–14993, 2005.
- [23] KINKHABWALA, A., Z. YU, S. FAN, Y. AVLASEVICH, K. MULLEN und M. E.: *Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna*. Nature Photonics, 3(11):654 – 657, 2009.
- [24] VALAMANESH, M., Y. BORENSZTEIN, C. LANGLOIS und E. LACAZE: *Substrate Effect on the Plasmon Resonance of Supported Flat Silver Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 115(7):2914–2922, 2011.
- [25] CURRY, A., G. NUSZ, A. CHILKOTI und A. WAX: *Substrate effect on refractive index dependence of plasmon resonance for individual silver nanoparticles observed using darkfield micro-spectroscopy*. Optics Express, 13(7):2668–2677, 2005.
- [26] FERNÁNDEZ-GARCÍA, R., Y. SONNEFRAUD, A. I. FERNÁNDEZ-DOMÍNGUEZ, V. GIANNINI und S. A. MAIER: *Design considerations for near-field enhancement in optical antennas*. Contemporary Physics, 55(1):1–11, 2014.
- [27] MAIER, S.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, New York, USA, 2007.
- [28] ASHCROFT, N. W. und N. D. MERMIN: *Solid state physics*. Brooks/Cole Thomson Learning, Singapore [u.a.], College ed., 28. print. Auflage, 2001.
- [29] JACKSON, J. D.: *Classical electrodynamics*. Wiley, New York, Weinheim [u.a.], 3. ed. Auflage, 1999.
- [30] S.HUNKLINGER: *Festkörperphysik*. Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH, 2007.
- [31] NOVOTNY, L. und B. HECHT: *Principles of nano-optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [32] RAETHER, H.: *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Nummer 111 in *Springer tracts in modern physics ; 111 ; Springer tracts in modern physics*. Springer, Berlin ; Heidelberg [u.a.], 1988.

- [33] NEUBRECH, F.: *Untersuchung plasmonischer und thermischer Eigenschaften von Goldnanodrähten mittels Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2006.
- [34] HUCK, C.: *Kleine Lücken zwischen Nanoantennen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2012.
- [35] VOGT, J.: *Präparation von Nanolücken zwischen Nanoantennen zur oberflächenverstärkten Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [36] WEBER, D.: *Vorstudien zur antennenresonanzverstärkten Raman-Spektroskopie mit Anregung im nahen Infrarot-Spektralbereich*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, 2008.
- [37] BOCHTERLE, J.: *Temperaturabhängigkeit der infrarot-optischen Eigenschaften von Gold-Nanostreifen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2010.
- [38] NEUBRECH, F.: *Oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie mittels Gold-Nanoantennen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2008.
- [39] WEBER, D.: *Nanogaps for Nanoantenna-Assisted Infrared Spectroscopy*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2011.
- [40] ENDERS, D.: *Surface Enhanced Infrared Absorption on Au Nanoparticle Films for Optical Biosensing*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2005.
- [41] MENG, F.: *IR Spectroscopy Studies of Silver and Copper Nano-films*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2007.
- [42] DRUDE, P.: *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Annalen der Physik, 306(3):566–613, 1900.
- [43] TROLLMANN, J. und A. PUCCI: *Infrared Dielectric Function of Gold Films in Relation to Their Morphology*. The Journal of Physical Chemistry C, 118(27):15011–15018, 2014.
- [44] TROLLMANN, J.: *Infrarot-Ellipsometrie-Untersuchungen zum Einfluss von Wärme und Feuchte auf organische Halbleiter sowie zum Einfluss der Morphologie von Goldfilmen auf ihre dielektrische Funktion*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [45] SENDNER, M.: *Private Kommunikation*, 2015. Ellipsometriemessung des Goldfilms.

- [46] JOHNSON, P. B. und R. W. CHRISTY: *Optical Constants of the Noble Metals*. Physical Review B, 6:4370–4379, 1972.
- [47] PISCHEL, J.: *Über die schwingungsspektroskopische Untersuchung von Anregungen im mittleren und fernen Infrarot an Oberflächen metallischer Einkristalle*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [48] GRIFFITHS, P. R. und J. A. DE HASETH: *Fourier transform infrared spectrometry*. Nummer 171 in *Chemical analysis ; 171 ; Chemical analysis*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2. ed. Auflage, 2007.
- [49] HILLEBRANDT, S.: *Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie an selbstorganisierenden Monolagen auf Gold*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [50] THEISS, W.: *SCOUT - software package for optical spectroscopy*. W.Theiss Hard- and Software Dr.-Bernhard-Klein-Str. 110 D-52078 Aachen, Germany, 2011. Version 3.48.
- [51] GLASER, T.: *Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [52] RICHTER, L. J., T. P. PETRALLI-MALLOW und J. C. STEPHENSON: *Vibrationally resolved sum-frequency generation with broad-bandwidth infrared pulses*. Optics Letters, 23(20):1594–1596, 1998.
- [53] NISHI, N., D. HOBARA, M. YAMAMOTO und T. KAKIUCHI: *Chain-length-dependent change in the structure of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on Au(111) probed by broad-bandwidth sum frequency generation spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, 118(4):1904–1911, 2003.
- [54] PORTER, M. D., T. B. BRIGHT, D. L. ALLARA und C. E. D. CHIDSEY: *Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry*. Journal of the American Chemical Society, 109(12):3559–3568, 1987.
- [55] ZAYATS, A. V., I. I. SMOLYANINOV und A. A. MARADUDIN: *Nano-optics of surface plasmon polaritons*. Physics Reports, 408(3-4):131 – 314, 2005.
- [56] PITARKE, J. M., V. M. SILKIN, E. V. CHULKOV und P. M. ECHENIQUE: *Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons*. Reports on Progress in Physics, 70(1):1, 2007.

- [57] OTTO, A.: *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 216:398–410, 1968.
- [58] KRETSCHMANN, E.: *Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 241:313–324, 1971.
- [59] WIKIPEDIA: *Oberflächenplasmon*. <https://de.wikipedia.org/wiki/Oberflächenplasmon> Stand: September 2015.
- [60] NEUBRECH, F., A. GARCIA-ETXARRI, D. WEBER, J. BOCHTERLE, H. SHEN, M. L. DE LA CHAPELLE, G. W. BRYANT, J. AIZPURUA und A. PUCCI: *Defect-induced activation of symmetry forbidden infrared resonances in individual metallic nanorods*. Applied Physics Letters, 96(21):213111, 2010.
- [61] NOVOTNY, L.: *Effective Wavelength Scaling for Optical Antennas*. Physical Review Letters, 98(26):266802, 2007.
- [62] KATS, M. A., N. YU, P. GENEVET, Z. GABURRO und F. CAPASSO: *Effect of radiation damping on the spectral response of plasmonic components*. Optics Express, 19(22):21748–21753, 2011.
- [63] ALONSO-GONZÁLEZ, P., P. ALBELLA, F. NEUBRECH, C. HUCK, J. CHEN, F. GOLMAR, F. CASANOVA, L. E. HUESO, A. PUCCI, J. AIZPURUA und R. HILLENBRAND: *Experimental Verification of the Spectral Shift between Near- and Far-Field Peak Intensities of Plasmonic Infrared Nanoantennas*. Physical Review Letters, 110:203902, 2013.
- [64] VOGT, J., C. HUCK, F. NEUBRECH, A. TOMA, D. GERBERT und A. PUCCI: *Impact of the plasmonic near- and far-field resonance-energy shift on the enhancement of infrared vibrational signals*. Physical Chemistry Chemical Physics, 17:21169–21175, 2015.
- [65] ZULOAGA, J. und P. NORDLANDER: *On the Energy Shift between Near-Field and Far-Field Peak Intensities in Localized Plasmon Systems*. Nano Letters, 11(3):1280–1283, 2011.
- [66] BRYANT, G. W., F. J. GARCIA DE ABAJO und J. AIZPURUA: *Mapping the Plasmon Resonances of Metallic Nanoantennas*. Nano Letters, 8(2):631–636, 2008.
- [67] HUCK, C., A. TOMA, F. NEUBRECH, M. CHIRUMAMILLA, J. VOGT, F. DE ANGELIS und A. PUCCI: *Gold Nanoantennas on a Pedestal for*

- Plasmonic Enhancement in the Infrared*. ACS Photonics, 2(4):497–505, 2015.
- [68] DVOYNNENKO, M., A. GONCHARENKO, V. ROMANIUK und E. VENGER: *Effects of dimension on optical transmittance of semicontinuous gold films*. Physica B: Condensed Matter, 299(1-2):88 – 93, 2001.
- [69] NEUBRECH, F., T. KOLB, R. LOVRINCIC, G. FAHSOLD, A. PUCCI, J. AIZPURUA, T. W. CORNELIUS, M. E. TOIMIL-MOLARES, R. NEUMANN und S. KARIM: *Resonances of individual metal nanowires in the infrared*. Applied Physics Letters, 89(25):253104, 2006.
- [70] MOCK, J. J., D. R. SMITH und S. SCHULTZ: *Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles*. Nano Letters, 3(4):485–491, 2003.
- [71] AUGUIÉ, B., X. M. BENDAÑA, W. L. BARNES und F. J. GARCÍA DE ABAJO: *Diffraction arrays of gold nanoparticles near an interface: Critical role of the substrate*. Physical Review B, 82:155447, 2010.
- [72] LIAO, P. F. und A. WOKAUN: *Lightning rod effect in surface enhanced Raman scattering*. The Journal of Chemical Physics, 76(1):751–752, 1982.
- [73] GRAND, J., M. L. DE LA CHAPELLE, J.-L. BIJEON, P.-M. ADAM, A. VIAL und P. ROYER: *Role of localized surface plasmons in surface-enhanced Raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays*. Physical Review B, 72:033407, 2005.
- [74] ALBER, I., W. SIGLE, S. MÜLLER, R. NEUMANN, O. PICT, M. RAUBER, P. A. VAN AKEN und M. E. TOIMIL-MOLARES: *Visualization of Multipolar Longitudinal and Transversal Surface Plasmon Modes in Nanowire Dimers*. ACS Nano, 5(12):9845–9853, 2011.
- [75] ALBER, I., W. SIGLE, F. DEMMING-JANSSEN, R. NEUMANN, C. TRAUTMANN, P. A. VAN AKEN und M. E. TOIMIL-MOLARES: *Multipole Surface Plasmon Resonances in Conductively Coupled Metal Nanowire Dimers*. ACS Nano, 6(11):9711–9717, 2012.
- [76] ALONSO-GONZÁLEZ, P., P. ALBELLA, F. GOLMAR, L. ARZUBIAGA, F. CASANOVA, L. E. HUESO, J. AIZPURUA und R. HILLENBRAND: *Visualizing the near-field coupling and interference of bonding and anti-bonding modes in infrared dimer nanoantennas*. Optics Express, 21(1):1270–1280, 2013.

- [77] ABB, M., Y. WANG, N. PAPASIMAKIS, C. H. DE GROOT und O. L. MUSKENS: *Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Metal Oxide Plasmonic Antenna Arrays*. Nano Letters, 14(1):346–352, 2014.
- [78] KICHIN, G., T. WEISS, H. GAO, J. HENZIE, T. ODOM, S. TIKHODEEV und H. GIESSEN: *Metal-dielectric photonic crystal superlattice: 1D and 2D models and empty lattice approximation*. Physica B: Condensed Matter, 407(20):4037 – 4042, 2012.
- [79] WEBER, D., P. ALBELLA, P. ALONSO-GONZÁLEZ, F. NEUBRECH, H. GUI, T. NAGAO, R. HILLENBRAND, J. AIZPURUA und A. PUC-CI: *Longitudinal and transverse coupling in infrared gold nanoantenna arrays: long range versus short range interaction regimes*. Optics Express, 19(16):15047–15061, 2011.
- [80] BAGHERI, S., K. WEBER, T. GISSIBL, T. WEISS, F. NEUBRECH und H. GIESSEN: *Fabrication of Square-Centimeter Plasmonic Nanoantenna Arrays by Femtosecond Direct Laser Writing Lithography: Effects of Collective Excitations on SEIRA Enhancement*. ACS Photonics, 2(6):779–786, 2015.
- [81] HICKS, E. M., S. ZOU, G. C. SCHATZ, K. G. SPEARS, R. P. VAN DUYNÉ, L. GUNNARSSON, T. RINDZEVICIUS, B. KASEMO und M. KÄLL: *Controlling Plasmon Line Shapes through Diffractive Coupling in Linear Arrays of Cylindrical Nanoparticles Fabricated by Electron Beam Lithography*. Nano Letters, 5(6):1065–1070, 2005.
- [82] PIRZADEH, Z., T. PAKIZEH, V. MILJKOVIC, C. LANGHAMMER und A. DMITRIEV: *Plasmon-Interband Coupling in Nickel Nanoantennas*. ACS Photonics, 1(3):158–162, 2014.
- [83] YEE, K.: *Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media*. Antennas and Propagation, IEEE Transactions on, 14(3):302 –307, 1966.
- [84] *Lumerical Solutions, Inc. www.lumerical.com/tcad-products/fdtd/*.
- [85] *bwGRiD (www.bw-grid.de), member of the German D-Grid initiative, funded by the Ministry for Education and Research (Bundesministerium für Bildung und Forschung) and the Ministry for Science, Research and Arts Baden-Wuerttemberg (Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg)*.
- [86] *Computational resource bwUniCluster funded by the Ministry of Science, Research and the Arts Baden-Württemberg and the Universities of the State of Baden-Württemberg, Germany, within the framework program bwHPC*.

- [87] LAROCHE, T. und A. VIAL: *FDTD Spectroscopic Study of Metallic Nanostructures: On the Pertinent Employment of Tabulated Permittivities*. In: WANG, Z. M. (Herausgeber): *One-Dimensional Nanostructures*, Band 3 der Reihe *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*, Seiten 147–173. Springer New York, 2008.
- [88] SCHNEIDER, J. B.: *Understanding the Finite-Difference Time-Domain Method*. www.eecs.wsu.edu/~schneidj/ufdtd, 2010.
- [89] BERENGER, J.-P.: *A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves*. *Journal of Computational Physics*, 114(2):185 – 200, 1994.
- [90] GEDNEY, S. und B. ZHAO: *An Auxiliary Differential Equation Formulation for the Complex-Frequency Shifted PML*. *Antennas and Propagation, IEEE Transactions on*, 58(3):838–847, 2010.
- [91] CHEW, W. C. und W. H. WEEDON: *A 3D perfectly matched medium from modified maxwell's equations with stretched coordinates*. *Microwave and Optical Technology Letters*, 7(13):599–604, 1994.
- [92] TEIXEIRA, F. und W. CHEW: *General closed-form PML constitutive tensors to match arbitrary bianisotropic and dispersive linear media*. *Microwave and Guided Wave Letters, IEEE*, 8(6):223–225, 1998.
- [93] KUNZ, K. und R. LUEBBERS: *The Finite Difference Time Domain Method for Electromagnetics*. Taylor & Francis, 1993.
- [94] SULLIVAN, D. M.: *Exceeding the Courant condition with the FDTD method*. *Microwave and Guided Wave Letters, IEEE*, 6(8):289–, 1996.
- [95] TAFLOVE, A. und S. C. HAGNESS: *Computational electrodynamics*. Artech House antennas and propagation library. Artech House, Boston [u.a.], 3. ed. Auflage, 2005.
- [96] AROCA, R.: *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [97] PUCCI, A., F. NEUBRECH, J. AIZPURUA, T. CORNELIUS und M. LAMY DE LA CHAPELLE: *One-Dimensional Nanostructures*, Band 3, Kapitel 8, Seiten 175–215. Springer, 2008.
- [98] BRADSHAW, A. und J. PRITCHARD: *Infra-red spectra of carbon monoxide on evaporated nickel films*. *Surface Science*, 17(2):372 – 386, 1969.

- [99] HARTSTEIN, A., J. R. KIRTLEY und J. C. TSANG: *Enhancement of the Infrared Absorption from Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers*. Physical Review Letters, 45:201–204, 1980.
- [100] NEUBRECH, F. und A. PUCCI: *Plasmonic Enhancement of Vibrational Excitations in the Infrared*. Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of, 19(3):4600809, 2013.
- [101] PRIEBE, A., M. SINTHER, G. FAHSOLD und A. PUCCI: *The correlation between film thickness and adsorbate line shape in surface enhanced infrared absorption*. Journal of Chemical Physics, 119(9):4887–4890, 2003.
- [102] FANO, U.: *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*. Physical Review, 124:1866–1878, 1961.
- [103] MOSKOVITS, M.: *Persistent misconceptions regarding SERS*. Physical Chemistry Chemical Physics, 15:5301–5311, 2013.
- [104] OTTO, A.: *The 'chemical' (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering*. Journal of Raman Spectroscopy, 36(6-7):497–509, 2005.
- [105] GÜNZLER, H. und H.-U. GREMLICH: *IR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Auflage, 2003.
- [106] HARRIS, F.: *On the use of windows for harmonic analysis with the discrete Fourier transform*. Proceedings of the IEEE, 66(1):51–83, 1978.
- [107] *ANKA Instrumentation Book 2012*. ANKA Synchrotron Radiation Facility, Karlsruhe Institute of Technology, a member of the Helmholtz Association, 2013.
- [108] HASENKAMPF, A.: *Verstärkte Infrarotspektroskopie von Molekülen mit Feldern aus Gold-Nanoantennen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2015.
- [109] DUAN, H., H. HU, K. KUMAR, Z. SHEN und J. K. W. YANG: *Direct and Reliable Patterning of Plasmonic Nanostructures with Sub-10-nm Gaps*. ACS Nano, 5(9):7593–7600, 2011.
- [110] HATAB, N. A., C.-H. HSUEH, A. L. GADDIS, S. T. RETTERER, J.-H. LI, G. ERES, Z. ZHANG und B. GU: *Free-Standing Optical Gold Bowtie Nanoantenna with Variable Gap Size for Enhanced Raman Spectroscopy*. Nano Letters, 10(12):4952–4955, 2010.
- [111] KÄLL, M., H. XU und P. JOHANSSON: *Field enhancement and molecular response in surface-enhanced Raman scattering and fluorescence spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 36(6-7):510–514, 2005.

- [112] TIAN, J.-H., B. LIU, LI, Z.-L. YANG, B. REN, S.-T. WU, TAO und Z.-Q. TIAN: *Study of Molecular Junctions with a Combined Surface-Enhanced Raman and Mechanically Controllable Break Junction Method*. Journal of the American Chemical Society, 128(46):14748–14749, 2006.
- [113] HUCK, C., F. NEUBRECH, J. VOGT, A. TOMA, D. GERBERT, J. KATZMANN, T. HÄRTLING und A. PUCCI: *Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Nanometer-Sized Gaps*. ACS Nano, 8(5):4908–4914, 2014.
- [114] LASSITER, J. B., J. AIZPURUA, L. I. HERNANDEZ, D. W. BRANDL, I. ROMERO, S. LAL, J. H. HAFNER, P. NORDLANDER und N. J. HALAS: *Close Encounters between Two Nanoshells*. Nano Letters, 8(4):1212–1218, 2008.
- [115] MUSKENS, O. L., V. GIANNINI, J. A. SÁNCHEZ-GIL und J. G. RIVAS: *Optical scattering resonances of single and coupled dimer plasmonic nanoantennas*. Optics Express, 15(26):17736–17746, 2007.
- [116] NORDLANDER, P., C. OUBRE, E. PRODAN, K. LI und M. I. STOCKMAN: *Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers*. Nano Letters, 4(5):899–903, 2004.
- [117] PRODAN, E., C. RADLOFF, N. J. HALAS und P. NORDLANDER: *A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures*. Science, 302(5644):419–422, 2003.
- [118] HU, W. W., K. SARVESWARAN, M. LIEBERMAN und G. H. BERNSTEIN: *Sub-10 nm electron beam lithography using cold development of poly(methylmethacrylate)*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 22(4):1711–1716, 2004.
- [119] DUAN, H., D. WINSTON, J. K. W. YANG, B. M. CORD, V. R. MANFRINATO und K. K. BERGGREN: *Sub-10-nm half-pitch electron-beam lithography by using poly(methyl methacrylate) as a negative resist*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 28(6):C6C58–C6C62, 2010.
- [120] HAN, G., D. WEBER, F. NEUBRECH, I. YAMADA, M. MITOME, Y. BANDO, A. PUCCI und T. NAGAO: *Infrared spectroscopic and electron microscopic characterization of gold nanogap structure fabricated by focused ion beam*. Nanotechnology, 22(27):275202, 2011.
- [121] HÄRTLING, T.: *Photochemical tuning of surface plasmon resonances in metal nanoparticles*. Dissertation, Universität Dresden, 2009.

- [122] KURIHARA, K., J. KIZLING, P. STENIUS und J. H. FENDLER: *Laser and pulse radiolytically induced colloidal gold formation in water and in water-in-oil microemulsions*. Journal of the American Chemical Society, 105(9):2574–2579, 1983.
- [123] HÄRTLING, T., Y. ALAVERDYAN, M. T. WENZEL, R. KULLOCK, M. KALL und L. M. ENG: *Photochemical Tuning of Plasmon Resonances in Single Gold Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 112(13):4920–4924, 2008.
- [124] HÄRTLING, T., A. SEIDENSTÜCKER, P. OLK, A. PLETTL, P. ZIEMANN und L. M. ENG: *Controlled photochemical particle growth in two-dimensional ordered metal nanoparticle arrays*. Nanotechnology, 21(14):145309, 2010.
- [125] MALLICK, K., Z. WANG und T. PAL: *Seed-mediated successive growth of gold particles accomplished by UV irradiation: a photochemical approach for size-controlled synthesis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 140(1):75 – 80, 2001.
- [126] FUNSTON, A. M., C. NOVO, T. J. DAVIS und P. MULVANEY: *Plasmon Coupling of Gold Nanorods at Short Distances and in Different Geometries*. Nano Letters, 9(4):1651–1658, 2009.
- [127] HUANG, J.-S., J. KERN, P. GEISLER, P. WEINMANN, M. KAMP, A. FORCHEL, P. BIAGIONI und B. HECHT: *Mode Imaging and Selection in Strongly Coupled Nanoantennas*. Nano Letters, 10(6):2105–2110, 2010.
- [128] TRÜGLER, A., J.-C. TINGUELY, G. JAKOPIC, U. HOHENESTER, J. R. KRENN und A. HOHENAU: *Near-field and SERS enhancement from rough plasmonic nanoparticles*. Physical Review B, 89:165409, 2014.
- [129] KERN, A. M. und O. J. F. MARTIN: *Excitation and Reemission of Molecules near Realistic Plasmonic Nanostructures*. Nano Letters, 11(2):482–487, 2011.
- [130] SAVITZKY, A. und M. J. E. GOLAY: *Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures*. Analytical Chemistry, 36(8):1627–1639, 1964.
- [131] EILERS, P. H. C.: *A Perfect Smoother*. Analytical Chemistry, 75(14):3631–3636, 2003.
- [132] MOSKOVITS, M.: *Surface-enhanced spectroscopy*. Reviews of Modern Physics, 57:783–826, 1985.

- [133] LE RU, E. C., J. GRAND, N. FÉLIDJ, J. AUBARD, G. LÉVI, A. HOHENAU, J. R. KRENN, E. BLACKIE und P. G. ETCHEGOIN: *Experimental Verification of the SERS Electromagnetic Model beyond the $|E|/4$ Approximation: Polarization Effects*. The Journal of Physical Chemistry C, 112(22):8117–8121, 2008.
- [134] HASENKAMPF, A., N. KRÖGER, A. SCHÖNHALS, W. PETRICH und A. PUCCI: *Surface-enhanced mid-infrared spectroscopy using a quantum cascade laser*. Optics Express, 23(5):5670–5680, 2015.
- [135] STEINLE, T., F. NEUBRECH, A. STEINMANN, X. YIN und H. GIESSEN: *Mid-infrared Fourier-transform spectroscopy with a high-brilliance tunable laser source: investigating sample areas down to 5 μm diameter*. Optics Express, 23(9):11105–11113, 2015.
- [136] GLASER, T., S. BECK, B. LUNKENHEIMER, D. DONHAUSER, A. KÖHN, M. KRÖGER und A. PUCCI: *Infrared study of the MoO₃ doping efficiency in 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)*. Organic Electronics, 14(2):575–583, 2013.
- [137] GLASER, T.: *Private Kommunikation*, 2013.
- [138] CETIN, A. E., D. ETEZADI und H. ALTUG: *Accessible Nearfields by Nanoantennas on Nanopedestals for Ultrasensitive Vibrational Spectroscopy*. Advanced Optical Materials, 2(9):866–872, 2014.
- [139] CHIRUMAMILLA, M., A. TOMA, A. GOPALAKRISHNAN, G. DAS, R. P. ZACCARIA, R. KRAHNE, E. RONDANINA, M. LEONCINI, C. LIBERALE, F. DE ANGELIS und *et al.*: *3D Nanostar Dimers with a Sub-10-nm Gap for Single-/Few-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering*. Advanced Materials, 26(15):2353–2358, 2014.
- [140] GOPALAKRISHNAN, A., M. CHIRUMAMILLA, F. DE ANGELIS, A. TOMA, R. P. ZACCARIA und R. KRAHNE: *Bimetallic 3D Nanostar Dimers in Ring Cavities: Recyclable and Robust Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates for Signal Detection from Few Molecules*. ACS Nano, 8(8):7986–7994, 2014.
- [141] AMELING, R., L. LANGGUTH, M. HENTSCHEL, M. MESCH, P. V. BRAUN und H. GIESSEN: *Cavity-enhanced localized plasmon resonance sensing*. Applied Physics Letters, 97(25):253116, 2010.
- [142] DMITRIEV, A., C. HÄGGLUND, S. CHEN, H. FREDRIKSSON, T. PAKIZEH, M. KÄLL und D. S. SUTHERLAND: *Enhanced Nanoplasmonic Optical*

- Sensors with Reduced Substrate Effect.* Nano Letters, 8(11):3893–3898, 2008.
- [143] OTTE, M. A., M.-C. ESTÉVEZ, L. G. CARRASCOSA, A. B. GONZÁLEZ-GUERRERO, L. M. LECHUGA und B. SEPÚLVEDA: *Improved Biosensing Capability with Novel Suspended Nanodisks.* The Journal of Physical Chemistry C, 115(13):5344–5351, 2011.
- [144] SHEN, Y., J. ZHOU, T. LIU, Y. TAO, R. JIANG, M. LIU, G. XIAO, J. ZHU, Z.-K. ZHOU, X. WANG, C. JIN und J. WANG: *Plasmonic gold mushroom arrays with refractive index sensing figures of merit approaching the theoretical limit.* Nature Communications, 4:–, 2013.
- [145] COTTAM, M. G. und D. R. TILLEY: *Introduction to Surface and Superlattice Excitations.* Cambridge University Press, 1989. Cambridge Books Online.
- [146] NEUBRECH, F., D. WEBER, D. ENDERS, T. NAGAO und A. PUCCI: *Antenna Sensing of Surface Phonon Polaritons.* The Journal of Physical Chemistry C, 114(16):7299–7301, 2010.
- [147] KLIEWER, K. L. und R. FUCHS: *Optical Modes of Vibration in an Ionic Crystal Slab Including Retardation. I. Nonradiative Region.* Physical Review, 144:495–503, 1966.
- [148] KLIEWER, K. L. und R. FUCHS: *Optical Modes of Vibration in an Ionic Crystal Slab Including Retardation. II. Radiative Region.* Physical Review, 150:573–588, 1966.
- [149] LOVE, J. C., L. A. ESTROFF, J. K. KRIEBEL, R. G. NUZZO und G. M. WHITESIDES: *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology.* Chemical Reviews, 105(4):1103–1170, 2005.
- [150] D’ANDREA, C., J. BOCHTERLE, A. TOMA, C. HUCK, F. NEUBRECH, E. MESSINA, B. FAZIO, O. M. MARAGO, E. DI FABRIZIO, M. LAMY DE LA CHAPELLE, P. G. GUCCIARDI und A. PUCCI: *Optical Nanoantennas for Multiband Surface-Enhanced Infrared and Raman Spectroscopy.* ACS Nano, 7(4):3522–3531, 2013.
- [151] CHAE, W.-S., J.-H. YOON, H. YU, D.-J. JANG und Y.-R. KIM: *Ultraviolet Emission of ZnS Nanoparticles Confined within a Functionalized Mesoporous Host.* The Journal of Physical Chemistry B, 108(31):11509–11513, 2004.

- [152] CHAE, W.-S., S.-W. LEE und Y.-R. KIM: *Templating Route to Mesoporous Nanocrystalline Titania Nanofibers*. Chemistry of Materials, 17(12):3072–3074, 2005.
- [153] CHAE, W.-S., M.-J. AN, S.-W. LEE, M.-S. SON, K.-H. YOO und Y.-R. KIM: *Templated Carbon Nanofiber with Mesoporosity and Semiconductivity*. The Journal of Physical Chemistry B, 110(13):6447–6450, 2006.
- [154] KUCHEYEV, S. O., J. R. HAYES, J. BIENER, T. HUSER, C. E. TALLEY und A. V. HAMZA: *Surface-enhanced Raman scattering on nanoporous Au*. Applied Physics Letters, 89(5):–, 2006.
- [155] QIAN, L. H., X. Q. YAN, T. FUJITA, A. INOUE und M. W. CHEN: *Surface enhanced Raman scattering of nanoporous gold: Smaller pore sizes stronger enhancements*. Applied Physics Letters, 90(15):–, 2007.
- [156] LEE, H.-O., E.-M. KIM, H. YU, J.-S. JUNG und W.-S. CHAE: *Advanced porous gold nanofibers for highly efficient and stable molecular sensing platforms*. Nanotechnology, 20(32):325604, 2009.
- [157] LU, L., A. EYCHMÜLLER, A. KOBAYASHI, Y. HIRANO, K. YOSHIDA, Y. KIKKAWA, K. TAWA und Y. OZAKI: *Designed Fabrication of Ordered Porous Au/Ag Nanostructured Films for Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates*. Langmuir, 22(6):2605–2609, 2006.
- [158] JENA, B. K. und C. R. RAJ: *Seedless, Surfactantless Room Temperature Synthesis of Single Crystalline Fluorescent Gold Nanoflowers with Pronounced SERS and Electrocatalytic Activity*. Chemistry of Materials, 20(11):3546–3548, 2008.
- [159] BRUGGEMAN, D. A. G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*. Annalen der Physik, 416(7):636–664, 1935.
- [160] FAHSOLD, G., M. SINTHER, A. PRIEBE, S. DIEZ und A. PUCCI: *Influence of morphology on adsorbate-induced changes in thin-film dynamic conductivity*. Physical Review B, 70:115406, 2004.
- [161] ALBER, I.: *Synthesis and Plasmonic Properties of Metallic Nanowires and Nanowire Dimers*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2012.
- [162] TOIMIL-MOLARES, M., J. BRÖTZ, V. BUSCHMANN, D. DOBREV, R. NEUMANN, R. SCHOLZ, I. SCHUCHERT, C. TRAUTMANN und J. VETTER:

- Etched heavy ion tracks in polycarbonate as template for copper nanowires.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 185(1-4):192 – 197, 2001.
- [163] SCHUBERT, I., C. HUCK, P. KRÖBER, F. NEUBRECH, A. PUCCI, M. E. TOIMIL-MOLARES und C. TRAUTMANN: *Influence of porosity on the plasmonic response of individual gold nanowires.* in preparation, 2015.
- [164] TOIMIL-MOLARES, M. E., V. BUSCHMANN, D. DOBREV, R. NEUMANN, R. SCHOLZ, I. U. SCHUCHERT und J. VETTER: *Single-crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes.* Advanced Materials, 13(1):62–65, 2001.
- [165] KARIM, S., M. TOIMIL-MOLARES, F. MAURER, G. MIEHE, W. ENSINGER, J. LIU, T. CORNELIUS and R. NEUMANN: *Synthesis of gold nanowires with controlled crystallographic characteristics.* Applied Physics A, 84(4):403–407, 2006.
- [166] RUF, T., M. CARDONA, C. S. J. PICKLES and R. SUSSMANN: *Temperature dependence of the refractive index of diamond up to 925K.* Physical Review B, 62:16578–16581, 2000.
- [167] LUMERICAL SOLUTIONS, I.: *Knowledge Base Article: Complex structures - Surface roughness,* 2015.
- [168] NEUMAN, T., C. HUCK, J. VOGT, F. NEUBRECH, R. HILLENBRAND, J. AIZPURUA and A. PUCCI: *On the Importance of Plasmonic Scattering for an Optimal Enhancement of Vibrational Absorption in SEIRA.* submitted to The Journal of Physical Chemistry C, 2015.
- [169] PALIK, E. D.: *Handbook of optical constants of solids.* Academic Press handbook series. Academic Press, New York [u.a.], 1985.
- [170] SENET, P., P. LAMBIN and A. LUCAS: *Standing-Wave Optical Phonons Confined in Ultrathin Overlayers of Ionic Materials.* Physical Review Letters, 74:570–573, 1995.
- [171] HUCK, C., J. VOGT, T. NEUMAN, F. NEUBRECH, J. AIZPURUA and A. PUCCI: *Phonon-Polariton Induced Transparency of Plasmonic Nanorods.* in preparation, 2015.
- [172] LIU, N., T. WEISS, M. MESCH, L. LANGGUTH, U. EIGENTHALER, M. HIRSCHER, C. SÖNNICHSEN and H. GIESSEN: *Planar Metamaterial Analogue of Electromagnetically Induced Transparency for Plasmonic Sensing.* Nano Letters, 10(4):1103–1107, 2010.

- [173] HENTSCHEL, M., T. WEISS, S. BAGHERI and H. GIESSEN: *Babinet to the Half: Coupling of Solid and Inverse Plasmonic Structures*. Nano Letters, 13(9):4428–4433, 2013.
- [174] ÖGÜT, B., R. VOGELGESANG, W. SIGLE, N. TALEBI, C. T. KOCH and P. A. VAN AKEN: *Hybridized Metal Slit Eigenmodes as an Illustration of Babinet's Principle*. ACS Nano, 5(8):6701–6706, 2011.
- [175] ZENTGRAF, T., T. P. MEYRATH, A. SEIDEL, S. KAISER, H. GIESSEN, C. ROCKSTUHL and F. LEDERER: *Babinet's principle for optical frequency metamaterials and nanoantennas*. Physical Review B, 76:033407, 2007.
- [176] FALCONE, F., T. LOPETEGI, M. A. G. LASO, J. D. BAENA, J. BONACHE, M. BERUETE, R. MARQUÈS, F. MARTÍN and M. SOROLLA: *Babinet Principle Applied to the Design of Metasurfaces and Metamaterials*. Physical Review Letters, 93:197401, 2004.
- [177] LIU, N., S. KAISER and H. GIESSEN: *Magnetoinductive and Electroinductive Coupling in Plasmonic Metamaterial Molecules*. Advanced Materials, 20(23):4521–4525, 2008.
- [178] YANG, H. U., R. L. OLMON, K. S. DERYCKX, X. G. XU, H. A. BECHTEL, Y. XU, B. A. LAIL and M. B. RASCHKE: *Accessing the Optical Magnetic Near-Field through Babinet's Principle*. ACS Photonics, 1(9):894–899, 2014.
- [179] HUCK, C., J. VOGT, M. SENDNER, D. HENGSTLER, F. NEUBRECH and A. PUCCI: *Plasmonic Enhancement of Infrared Vibrational Signals: Nanoslits versus Nanorods*. ACS Photonics, 2(10):1489–1497, 2015.
- [180] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 5 edition, 2009. In: Springer-Online.
- [181] HEBBEKER, T.: *Skript zur Physik III*. RWTH-Aachen, 2002/2003.
- [182] FRANZ, W.: *Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen*. Number 4 in *Ergebnisse der angewandten Mathematik ; 4 ; Ergebnisse der angewandten Mathematik*. Springer, 1957.
- [183] BOOKER, H.: *Slot aerials and their relation to complementary wire aerials (Babinet's principle)*. Electrical Engineers - Part IIIA: Radiolocation, Journal of the Institution of, 93(4):620–626, 1946.
- [184] ROSSOUW, D. and G. A. BOTTON: *Resonant optical excitations in complementary plasmonic nanostructures*. Optics Express, 20(7):6968–6973, 2012.

Literaturverzeichnis

- [185] NEUBRECH, F., S. BECK, T. GLASER, M. HENTSCHEL, H. GIESSEN and A. PUCCI: *Spatial Extent of Plasmonic Enhancement of Vibrational Signals in the Infrared*. ACS Nano, 8(6):6250–6258, 2014.
- [186] VOGT, J., C. HUCK, B. FRANK, X. YIN, F. NEUBRECH, H. GIESSEN and A. PUCCI: *Impact of Microscopic Properties on Surface-Enhanced Infrared Absorption*. in preparation, 2015.
- [187] VOGT, J.: (*in Vorbereitung*). Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2016.
- [188] KIM, M.-K., H. SIM, S. J. YOON, S.-H. GONG, C. W. AHN, Y.-H. CHO and Y.-H. LEE: *Squeezing Photons into a Point-Like Space*. Nano Letters, 15(6):4102–4107, 2015.
- [189] JOHNSON, F. A.: *Lattice Absorption Bands in Silicon*. Proceedings of the Physical Society, 73(2):265, 1959.
- [190] WETZEL, S.: *Infrarotspektroskopische Untersuchung von Siliziumoxiden, Silikaten, deren Wechselwirkung mit Metallinseln sowie Dampfdruckmessungen an Siliziummonoxid*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 20012.
- [191] LOVRINCIC, R.: *Über die Bestimmung der dynamischen Leitfähigkeit dünner Metallfilme auf der (1 0 0)-Diamantoberfläche mittels Infrarot-Spektroskopie*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2009.
- [192] BRUKER: *Hyperion Benutzerhandbuch*. Bruker Optic GmbH, Rudolf Planck Str. 27 D-76275 Ettlingen, 1.Auflage 2005 edition, 2005.
- [193] KOLLMANN, H., X. PIAO, M. ESMANN, S. F. BECKER, D. HOU, C. HUYNH, L.-O. KAUSCHOR, G. BÖSKER, H. VIEKER, A. BEYER, A. GÖLZHÄUSER, N. PARK, R. VOGELGESANG, M. SILIES and C. LIENAU: *Toward Plasmonics with Nanometer Precision: Nonlinear Optics of Helium-Ion Milled Gold Nanoantennas*. Nano Letters, 14(8):4778–4784, 2014.

A Anhang

A.1 Optische Eigenschaften der verwendeten Substrate

In der vorliegenden Arbeit kamen drei verschiedene Substrate zum Einsatz, deren optischen Eigenschaften in diesem Abschnitt erläutert werden.

A.1.1 Calciumfluorid

Für einen Großteil der durchgeführten Experimente wurde Calciumfluorid als Substrat verwendet. Der Hauptvorteil dieses Substrates ist die hohe Transmissivität (siehe Abbildung A.1) oberhalb von 1000 cm^{-1} und der damit verbundene kleine Brechungsindex von $n_{\text{CaF}_2} = 1.41$. Da die Dispersion von CaF_2 im MIR-Spektralbereich sehr klein ist wurde in den Simulationen stets ein konstanter, rein realer Brechungsindex verwendet, was den Rechenaufwand der Simulationen verringert. Unterhalb von 1000 cm^{-1} nimmt die Transmissivität von CaF_2 schlagartig ab, was auf das Reststrahlen-Band zurückgeführt werden kann.

Ein weiterer Vorteil von CaF_2 ist, dass es nicht nur im MIR-Bereich durchsichtig ist, sondern ebenfalls im sichtbaren Spektralbereich. Daher ist es möglich weitere Charakterisierungen der Proben in diesem Spektralbereich durchzuführen, wie es zum Beispiel in Referenz [150] gezeigt ist. Außerdem war dies eine Voraussetzung für das photochemische Wachstum (Kapitel 3), da der für das Wachstum benötigte Laser die Probe durch das Substrat beleuchtet, um die höchste Laserintensität an der Grenzfläche zwischen CaF_2 und dem photoaktiven Salz zu erhalten.

Ein Nachteil von CaF_2 ist die geringe chemische Beständigkeit gegen Säuren, was es zum Beispiel unmöglich macht die Proben mit bestimmten Chemikalien zu reinigen, oder poröse Nanostrukturen (Kapitel 5) auf diesem Substrat zu präparieren.

Die dielektrische Funktion von CaF_2 ist zum Beispiel in Referenz [13] gezeigt.

A.1.2 Silizium

Neben CaF_2 wurden in dieser Arbeit ebenfalls Substrate aus Silizium verwendet. Die optischen Eigenschaften von Si sind in Abbildung A.2 gezeigt. Die Transmissivität von Si ist im MIR-Spektralbereich aufgrund großer Reflektionsverluste deutlich geringer als die von CaF_2 und der Brechungsindex ist mit $n_{\text{Si}} = 3.41$

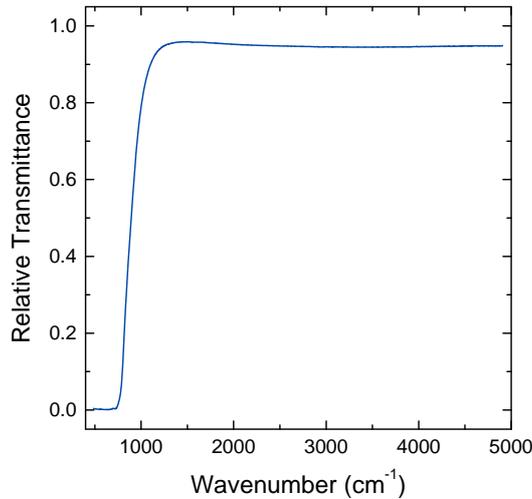


Abbildung A.1: Relative Transmissi-
on eines leeren CaF₂-Substrates. Als Re-
ferenz wurde der Leerkanal verwendet.
Oberhalb von 1 000 cm⁻¹ zeichnet sich
das Substrat durch eine hohe sehr kon-
stante Transmissivität aus. Unterhalb
von 1 000 cm⁻¹ geht die Transmissivität
aufgrund des Reststrahlen-Bands nahe-
zu auf null zurück.

deutlich größer. Dies hat zur Folge, dass die Antennenextinktion auf Si deutlich geringer ist als die auf Substraten mit geringerem Brechungsindex, was bereits in Abschnitt 2.5.4 diskutiert wurde. Unterhalb von 1 500 cm⁻¹ zeigt Si einige Absorptionsspeaks. Nahezu alle dieser Peaks sind auf Anregungen von Phononen zurückzuführen. Hauptsächlich handelt es sich um Zwei- oder Drei-Phonon-Prozesse aus Linearkombinationen der TO, LO, TA¹ und LA² Phononen [189].

Vorteile von Si sind die hohe chemische Beständigkeit, das breite Transmissionsfenster, das bis in den Terahertz-Bereich reicht sowie eine vergleichsweise gute Leitfähigkeit, die die Auflösung von SEM-Bildern deutlich verbessert. Des Weiteren ist die Herstellung von lithografischen Strukturen auf Si extrem gut erforscht, da es in der Halbleiterindustrie ein gängiges Material ist.

Die dielektrische Funktion von Si ist zum Beispiel in Referenz [190] gezeigt.

A.1.3 Diamant

Als dritte Substrat-Klasse wurde in dieser Arbeit Diamant verwendet, dessen optische Eigenschaften in Abbildung A.3 gezeigt sind. Ähnlich wie bei Si ist das IR-Spektrum von Zwei- (1 500 – 2 660 cm⁻¹) sowie Drei-Phonon-Prozessen (bis 3990 cm⁻¹) geprägt. Aufgrund der hohen Bandlücke von 5.5 eV ist eine Anregung von Interbandübergängen mit IR-Licht nicht möglich. In den Bereichen abseits der Multi-Phonon-Banden ist der Brechungsindex von Diamant gegeben durch $n_{\text{Diamant}} = 2.39$ und ist damit deutlich geringer als der von Si. Da Diamant häufig als Fenstermaterial zur Auskopplung von Synchrotronstrahlung verwendet wird,

¹Transversal akustisch

²Longitudinal akustisch

A.1 Optische Eigenschaften der verwendeten Substrate

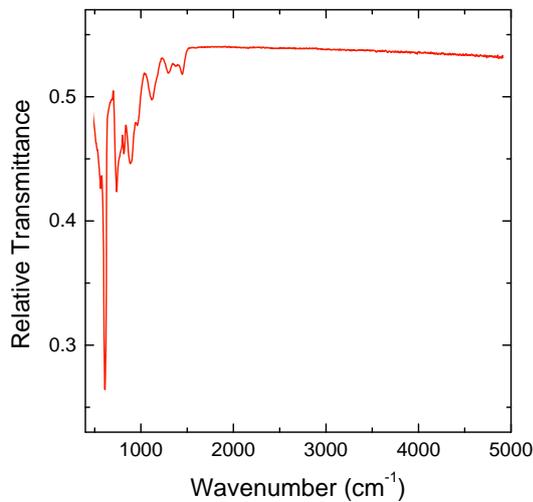


Abbildung A.2: Relative Transmission eines leeren Si-Substrates. Beide Seiten des Substrates sind mit einer dünnen natürlichen Oxidschicht bedeckt. Als Referenz wurde der Leerkanal verwendet. Oberhalb von 1500 cm^{-1} zeigt Si eine nahezu konstante Transmissivität von ca. 54%. Unterhalb dieser Frequenz zeigen sich Multiphonon-Absorptionsbänder, die die Transmissivität abschwächen.

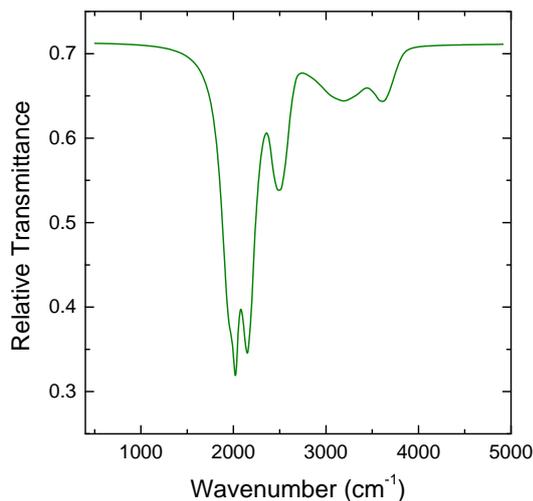


Abbildung A.3: Relative Transmission eines leeren Diamant-Substrates. Der MIR-Spektralbereich ist, ähnlich wie bei Si, durch die Multi-Phonon-Absorption geprägt. (Daten entnommen aus Referenz [191].)

kann es in Kombination mit einem Diamant-Substrat zu einer sehr geringen Intensität im Bereich von $1500 - 3000\text{ cm}^{-1}$ kommen, was die Messzeit erheblich ansteigen lässt.

Vorteile von Diamant sind zum Beispiel die hohe chemische Beständigkeit, weshalb es in Kapitel 5 als Substrat für die Herstellung poröser Nanostrukturen verwendet wurde.

Die dielektrische Funktion von Diamant ist zum Beispiel in Referenz [191] gezeigt.

A.2 Strahlengang des verwendeten IR-Mikroskops

Ein Großteil der in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurde mit dem *Hyperion 1000* IR-Mikroskop der Firma *Bruker* durchgeführt. Der Strahlengang des Geräts ist in Abbildung A.4 sowohl für Reflexion als auch für Transmission gezeigt. Herzstück des Aufbaus sind zwei baugleiche Schwarzschildobjektive, die als Kondensator und als Objektiv verwendet werden. Die Objektive haben eine Vergrößerung von 36x und einen Arbeitsabstand von 10.4 mm. Der maximale Winkel, unter dem Strahlung vom Objektiv aufgesammelt wird, beträgt 30° , was einer NA von 0.5 entspricht.

A.3 CBP-Stabilität

Für die Experimente in Kapitel 3, 5 und 6 wurde das Molekül CBP verwendet. Die optischen Eigenschaften von CBP wurden bereits in Abschnitt 2.3.1.2 erörtert. Neben den optischen Eigenschaften ist die Stabilität des Moleküls von entscheidender Bedeutung. Da gerade die Messungen einzelner Nanostrukturen extrem zeitaufwendig sind, muss sichergestellt werden, dass sich die verwendeten Proben auf der Zeitskala des Experiments nicht verändern. Zu diesem Zwecke wurden Messungen an einem Antennenarray, welches mit CBP bedampft wurde durchgeführt. Eine Messung wurde unmittelbar nach der Präparation der Probe durchgeführt, eine Weitere acht Tage danach. Die beiden so erhaltenen Spektren sind in Abbildung A.5 miteinander verglichen. Bis auf eine minimale Änderung der Basislinie zeigen beide Spektren exakt denselben Verlauf, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass CBP auf dieser Zeitskala stabil ist. Da alle Messungen, die CBP-Moleküle enthalten, nach spätestens einer Woche beendet wurden, wurden keine weiteren Messungen auf einer längeren Zeitskala durchgeführt.

A.4 Charakterisierung einzelner Nanoschlitz

In Kapitel 7 wurden die IR-optischen Eigenschaften von Nanoschlitz-Arrays untersucht. Identische Messungen wurden mit einzelnen Nanoschlitz durchgeföhrt und sollen in diesem Abschnitt gezeigt werden. Alle hier gezeigten Proben wurden mit dem in Abschnitt 7.2 gezeigten Verfahren hergestellt.

Abbildung A.6 zeigt die Reflexionsspektren einzelner Nanoschlitz mit einer Breite und Höhe von $w = h = 50$ nm. Analog zu den Arraymessungen zeigen sich scharfe Resonanzen, die anhand der Länge über den gesamten IR-Spektralbereich abgestimmt werden können. Wie bereits bei den Arrays zeigt sich ein linearer

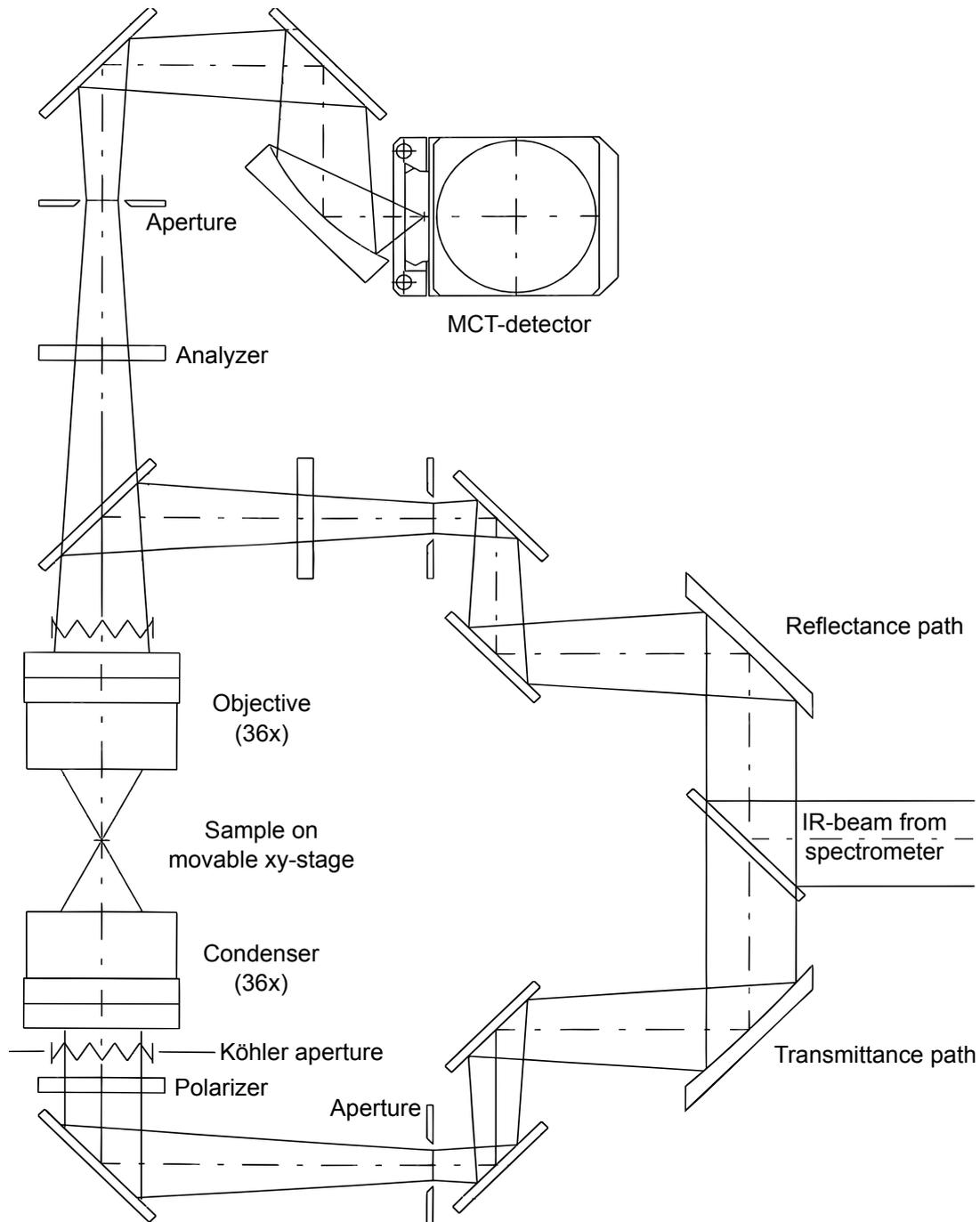


Abbildung A.4: Transmissions- und Reflexionsstrahlengang des *Hyperion 1000* IR-Mikroskops. Die wichtigsten Komponenten sind beschriftet. (Abbildung abgeändert entnommen aus Referenz [192].)

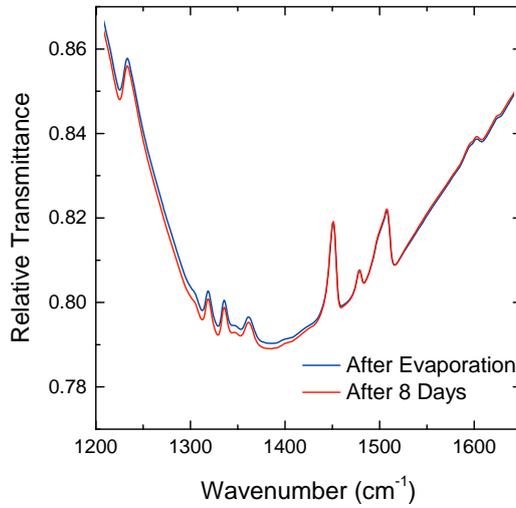


Abbildung A.5: Zeitliche Stabilität einer CBP-Schicht: Die CBP-Schicht wurde unmittelbar nach ihrer Präparation, sowie acht Tage später charakterisiert. Abgesehen von einer kleinen Änderung in der Basislinie sind beide Spektren identisch. Daher kann davon ausgegangen werden, dass CBP auf einer Zeitskala von einer Woche stabil ist.

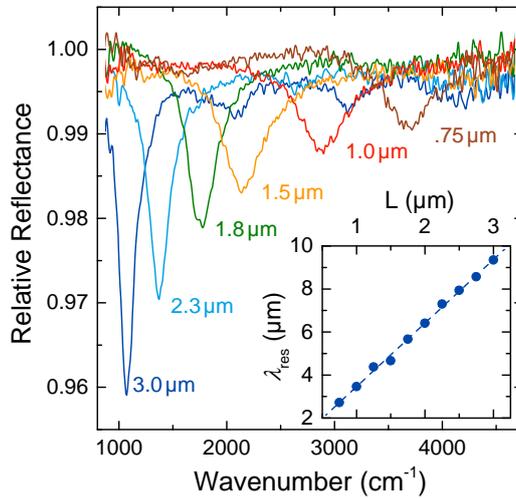


Abbildung A.6: Relative Reflexionspektren einzelner Nanoschlitzes mit einer Breite und Höhe von $w = h = 50$ nm und variierender Länge, wie angegeben. Das Verhältnis zwischen Schlitzlänge und resonanter Wellenlänge ist in der eingefügten Grafik angegeben und zeigt ein lineares Verhalten.

Zusammenhang zwischen der Schlitzlänge und der resonanten Wellenlänge. Vergleicht man den Extinktionsquerschnitt eines einzelnen Schlitzes mit dem eines Schlitzarrays, so zeigt sich ein leicht geringerer Wert für den Einzelschlitz. Dies kann zweierlei Gründe haben: Zum einen muss für eine präzise Messung des Extinktionsquerschnittes dafür gesorgt werden, dass sich der Nanoschlitz in der Mitte des verwendeten Messflecks befindet. Ist dies nicht der Fall, so kann die Extinktion deutlich schwächer ausfallen. Zum anderen kann die Kopplung innerhalb von Nanoschlitzarrays die optischen Eigenschaften erheblich beeinflussen und so den Extinktionsquerschnitt erhöhen (siehe Abschnitt 7.3.5).

Analog zu Abschnitt 7.3.4 wurde der Einfluss der Schlitzbreite auf das SEIRA-Signal einer Monolage ODT untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung A.7 gezeigt. Die Schlitzbreite wurde zwischen 50 nm und 230 nm

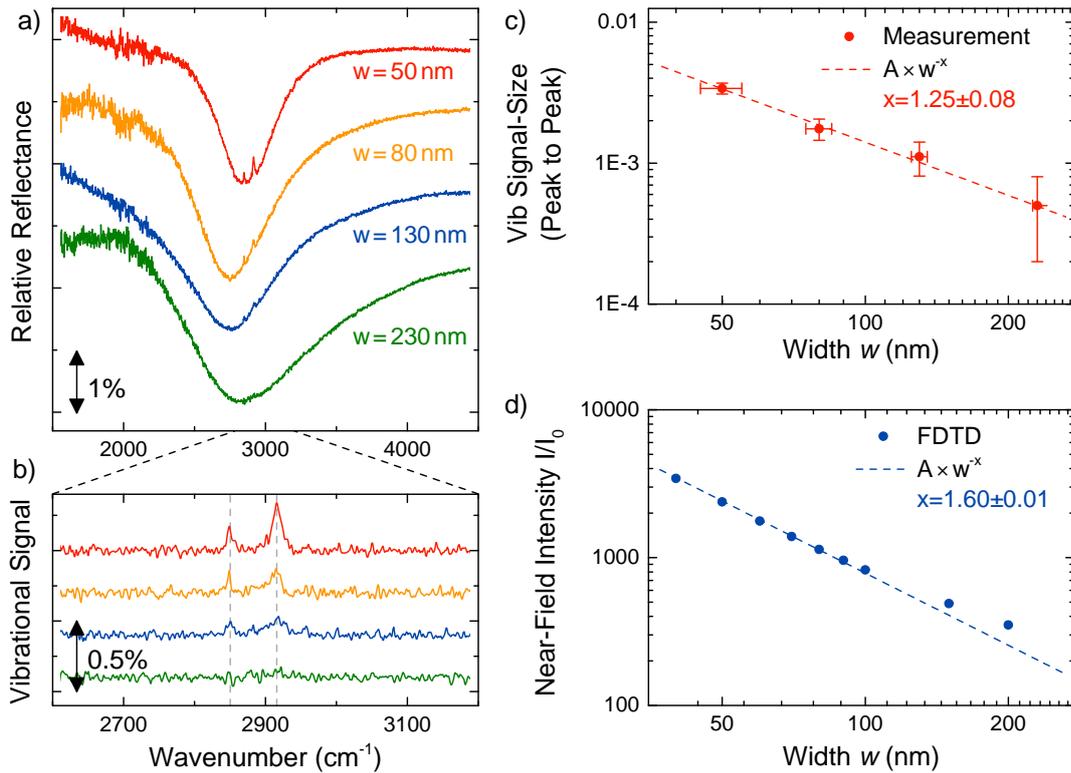


Abbildung A.7: SEIRA-Signale von einzelnen Nanoschlitzten, auf denen eine Monolage ODT präpariert wurde: a) Reflexionsspektren, b) baselinienkorrigierte Schwingungsspektren, c) SEIRA-Signalstärke in Abhängigkeit von der Lückengröße und d) simulierte Nahfeldintensität. Wie bei den Nanoschlitzarrays zeigt sich ebenso bei den einzelnen Nanoschlitzten ein deutlicher Anstieg der SEIRA-Signalstärke bei kleiner werdender Schlitzbreite w .

variiert. Genau wie bei den Arrays zeigt sich ein starker Anstieg der gemessenen ODT-Signale bei Verringerung der Schlitzbreite. Der Verlauf der gemessenen SEIRA-Signalstärken (Abbildung A.7) wurde mit dem gleichen Modell, nämlich dem Potenzgesetz $EF = A \times w^{-m}$ beschrieben. Der *Fit* ergibt eine Steigung von $m_{\text{Single}} = 1.25 \pm 0.08$ was im Rahmen des Fehlers identisch mit dem Ergebnis der Array-Messungen ($m_{\text{Array}} = 1.32 \pm 0.03$) ist.

Abschließend wurde die Kopplung von Nanoschlitz-Dimeren untersucht. Da die Ergebnisse in Kapitel 7 eine deutliche stärkere Kopplung in longitudinaler Richtung zeigen wurde bei den Einzelschlitzten nur die Kopplung in dieser Richtung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung A.8 gezeigt, in der die Spektren fünf verschiedener Nanoschlitz-Dimere gezeigt sind. Der Abstand der Schlitzte wurde zwischen einem sechzehntel und einer ganzen resonanten Wellenlänge variiert. Im Gegensatz zu den Arraymessungen, die mit ODT-Molekülen durchgeführt wurden, wurden in diesem Fall CBP-Moleküle verwendet. Dies hat den Vorteil,

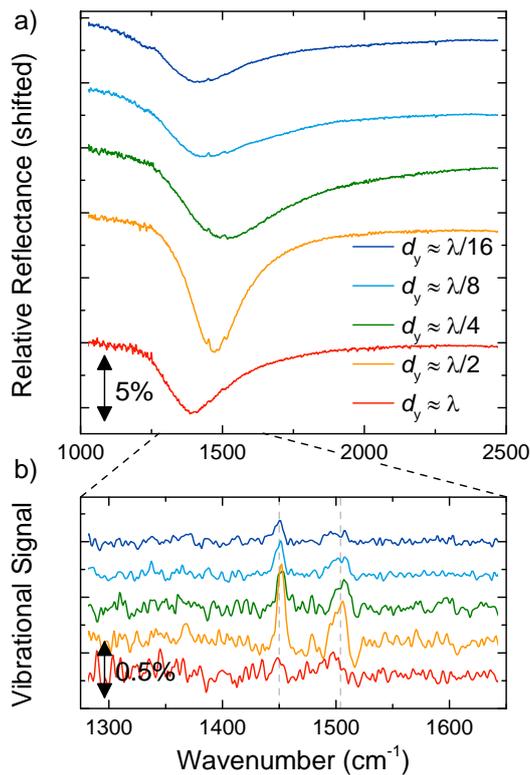


Abbildung A.8: Relative Reflexion (a) und basislinienkorrigierte Schwingungsspektren (b) von Nanoschlitz-Dimeren, gekoppelt in longitudinaler Richtung, für verschiedene Abstände d_y . Das Nanoschlitz-Dimer mit einem Abstand von $d_y \approx \lambda/2$ zeigt die größte Extinktion, die schmalste Resonanz und das stärkste SEIRA-Signal

dass die gefundenen Resultate für eine andere Wellenlänge überprüft werden können. Die Reflexionsspektren bestätigen die Resultate: Das Nanoschlitz-Dimer mit einem Abstand von $d_y \approx \lambda/2$ zeigt das mit Abstand größte Molekülsignal, und auch die Extinktion des Dimers ist deutlich größer als die der anderen untersuchten Schlitze. Auf eine quantitative Auswertung wurde aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses verzichtet.

A.5 Weitere Präparationsmethoden zur Herstellung von Nanoschlitzten

In diesem Abschnitt werden zwei weitere Fabrikationsmethoden vorgestellt, die genutzt wurden um Nanoschlitzte zu präparieren.

A.5.1 Präparation mittels fokussiertem Ionenstrahl-Ätzen

In einer ersten Reihe von Experimenten wurden Nanoschlitzte mittels FIB hergestellt. Als Ausgangsmaterial wurden einkristalline Goldplättchen verwendet, welche elektrochemisch hergestellt wurden. In diese Goldplättchen, mit einer

Ausdehnung von ungefähr $10 \times 10 \mu\text{m}$ wurde in einem zweiten Arbeitsschritt der Nanoschlitz mit einem Gallium-Ionenstrahl geschrieben. Die Vorteile dieser Methode sind eine gute laterale Auflösung von etwa 25 nm, die unter Verwendung von Heliumionen in den einstelligen Nanometerbereich verbessert werden kann [188, 193], sowie zum anderen die einkristallinen Goldplättchen, die eine hervorragende Leitfähigkeit des Goldfilms garantieren. Nachteile dieser Methode sind die Limitierungen in der Herstellung der Goldplättchen: Bei der verwendeten Probe ist die laterale Größe der Goldplättchen auf ca. $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ limitiert. Des Weiteren ist es nicht möglich die Höhe unabhängig von den lateralen Dimensionen einzustellen. Eine SEM-Aufnahme eines so präparierten Nanoschlitzes ist in Abbildung A.12a gezeigt, die wichtigsten Kenngrößen der Methode sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

Sowohl die Herstellung der Goldplättchen, als auch die Strukturierung mittels FIB wurden von BETTINA FRANK am 4. Physikalisches Institut in Stuttgart übernommen.

A.5.2 Optische Eigenschaften

Da die Herstellungsmethode mittels FIB die Fabrikation ausgedehnter Arrays nicht erlaubt, wurden einzelne Nanoschlitz untersucht. Die Messungen wurden am Synchrotron ANKA durchgeführt, um ein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Eine solche Reflexionsmessung eines $1 \mu\text{m}$ langen und 120 nm breiten Nanoschlitzes in einem 30 nm hohen Goldplättchen ist in Abbildung A.9a gezeigt. Als Hintergrund wurde für die Messung die Reflexion eines ausgedehnten polykristallinen Goldfilms verwendet, welcher auf derselben Probe aufgebracht wurde. Obwohl das Goldplättchen eine laterale Ausdehnung aufweist, welche etwas größer als der verwendete Messfleck von $8.3 \mu\text{m}$ im Durchmesser ist, zeigt das Goldplättchen ein Reflexionsvermögen deutlich kleiner eins, unabhängig vom Nanoschlitz innerhalb des Plättchens. Das Goldplättchen kann also nicht als ein ausgedehnter Film angesehen werden, was für die Anwendung des Babinetschen Prinzips jedoch nötig ist. Gerade im Bereich kleiner Wellenzahlen, also großer Wellenlängen, reflektiert das Goldplättchen nur sehr wenig Licht. Da die laterale Ausdehnung in diesem Wellenlängenbereich nur unwesentlich größer ist als die verwendeten Wellenlängen, verhält sich das Plättchen nicht wie ein ausgedehnter Film, sondern eher wie ein Nanopartikel, in dem es unter Umständen sogar möglich ist – auch ohne den Nanoschlitz – plasmonische Oszillationen anzuregen. Bei größeren Wellenzahlen steigt die Reflexion deutlich an, da das Verhältnis der lateralen Ausdehnung zur anregenden Wellenlänge immer größer wird. Dennoch wird auch bei den kleinsten verwendeten Wellenlängen von ca. $1.5 \mu\text{m}$ nur ein Reflexionsgrad von ca. 30% erreicht, obwohl hier die Ausdehnung des Goldplättchen ca. zehnmal größer ist als die Wellenlänge.

Um dennoch die optischen Eigenschaften des Nanoschlitzes zu erhalten wurde

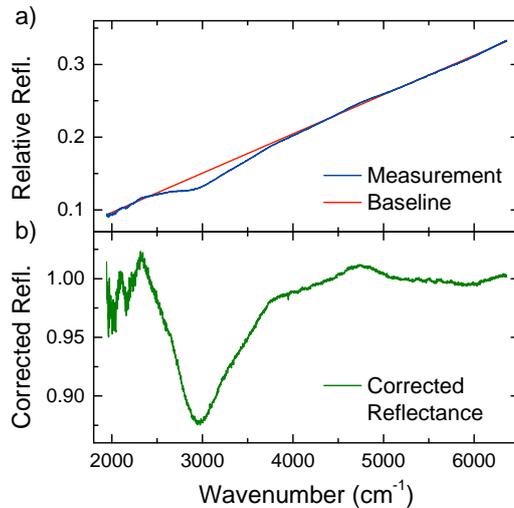


Abbildung A.9: a) Reflexionsspektrum eines mittels FIB hergestellten Nanoschlitzes ($L = 1 \mu\text{m}$, $w = 120 \text{ nm}$) in einem einkristallinen Goldplättchen mit einer lateralen Ausdehnung von ca. $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Da das Goldplättchen eine unzureichende Größe hat um als ausgeglichter Metallfilm angesehen zu werden, zeigt das Reflexionsspektrum einen starken Abfall bei kleinen Wellenzahlen. Korrigiert man diesen Abfall durch eine Basislinienkorrektur, so erhält man das in (b) gezeigte Reflexionsspektrum, in dem bei ca. 3000 cm^{-1} eine Anregung zu sehen ist, die dem Nanoschlitz zugeordnet werden kann.

das gemessene Spektrum basislinienkorrigiert. Im bisherigen Verlauf dieser Arbeit wurde eine Basislinienkorrektur genutzt um die schmalen Vibrationsbanden von Molekülen von der breiten plasmonischen Anregung zu trennen. In diesem Fall soll mit Hilfe der Basislinienkorrektur die plasmonische Anregung von dem nochmals breiteren Untergrund getrennt werden. Als Basislinie wurde ein Polynom ersten Grades, welches im hochfrequenten Teil des Spektrums ($\omega > 4000 \text{ cm}^{-1}$) angepasst wurde, verwendet. Das Spektrum nach der Division durch die so ermittelte Basislinie ist in Abbildung A.9b gezeigt. Man erkennt eine deutliche Anregung bei ca. 3000 cm^{-1} , die vermutlich dem Nanoschlitz zuzuordnen ist. Die gefundene Resonanzfrequenz passt zu der verwendeten Länge des Schlitzes und auch die gefundene Linienform entspricht der üblichen Form einer LSPR.

A.5.3 Einfluss der Größe des Goldsubstrates

Da die Anregung jedoch nicht eindeutig dem Nanoschlitz zugeordnet werden kann, sondern auch von einer Anregung des Goldplättchens an sich stammen könnte, wurde in einer weiteren Messreihe der Einfluss der lateralen Ausdehnung der Goldplättchen auf das Reflexionsspektrum untersucht. Dazu wurden mittels EBL polykristalline, quadratische Goldspiegel mit einer Dicke von 50 nm und einer lateralen Ausdehnung von $5 \times 5 \mu\text{m}^2 - 100 \times 100 \mu\text{m}^2$ hergestellt. Die Reflexion dieser Goldspiegel wurde anschließend untersucht, wobei als Referenz eine ausgeglichene Goldschicht mit einer Größe von mehreren Quadratmillimetern verwendet wurde. Alle Messungen wurden mit einem Messfleck von $8.33 \mu\text{m}$ im Durchmesser durchgeführt. Die relativen Reflexionsspektren sind in Abbildung A.10a gezeigt.

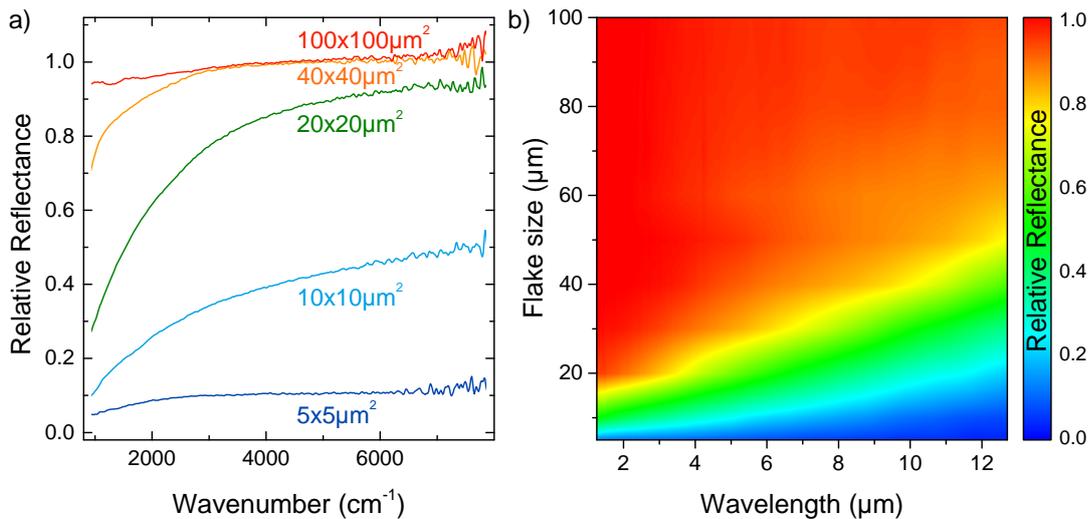


Abbildung A.10: Reflexionsverhalten eines quadratischen Goldspiegels in Abhängigkeit der lateralen Ausdehnung: a) Spektren für fünf verschiedene Größen zwischen $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ und $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ aufgenommen mit einer Messfleck-Größe von $8.33 \mu\text{m}$ im Durchmesser. b) Farbkodierte Reflexion als Funktion der Wellenlänge und der lateralen Ausdehnung. Um eine Reflexion von 100% zu erreichen ist eine laterale Ausdehnung des Spiegels von mehr als $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ von Nöten, nahezu unabhängig von der Größe des verwendeten Messflecks.

Obwohl die Goldspiegel eine bis zu 180-mal größere Fläche aufweisen als der verwendete Messfleck, wird eine vollständige Reflexion selbst bei den größten Spiegeln nicht erreicht.

Damit das Babinetsche Prinzip korrekt angewendet werden kann muss die verwendete Metallschicht als unendlich ausgedehnt angesehen werden können. Abbildung A.10 zeigt, dass selbst bei einer Spiegelgröße mit einer lateralen Ausdehnung von $100 \mu\text{m}$ IR-Licht nicht vollständig reflektiert wird, und diese Voraussetzung damit nicht erfüllt ist. Da eine Herstellung von Goldplättchen mit den gewünschten Höhen nur mit deutlich kleineren Ausdehnungen möglich ist, musste diese Herstellungsmethode verworfen werden, obwohl sie die einzige der drei Methoden ist, die es ermöglicht einkristalline Strukturen herzustellen.

A.5.4 Präparation mittels Elektronenstrahlithografie unter Verwendung eines Negativlacks

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Nanoschlitzten ist die Elektronenstrahlithografie. In Abschnitt 2.8 wurde gezeigt, wie mittels EBL Nanoantennen hergestellt werden können. Um nun Nanoschlitzte herzustellen, kann der positive Fotolack durch einen negativen ausgetauscht werden. Als Negativlack kam der

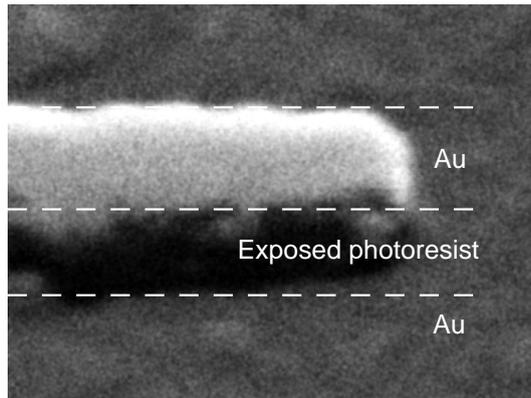


Abbildung A.11: Rasterelektronenmikroskop Aufnahme eines Ausschnitts eines mittels EBL hergestellten Nanoschlitzes. Die unter schrägem Einfall ($\Theta = 45^\circ$) angefertigte Aufnahme zeigt, dass der Nanoschlitz mit dem verwendeten Negativlack gefüllt ist, auf dem sich die aufgedampfte Goldschicht befindet.

Lack *AR-N 7520* der Firma *Allresist* zum Einsatz. Bei einem negativen Fotolack wird die Löslichkeit des Lacks durch Belichtung herabgesetzt. Das heißt, dass nach dem Entwickeln der Probe nur noch die Stellen des Fotolacks auf der Probe verbleiben, die vorher belichtet wurden. Durch anschließendes Aufdampfen von Gold kann so der Nanoschlitz erzeugt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die gewünschte Struktur direkt in den Fotolack geschrieben wird und nicht wie bei der Verwendung eines Positivlacks das inverse der gewünschten Struktur. Dadurch ist nach dem Verdampfen von Gold kein Ätzschritt nötig, um den Nanoschlitz zu erhalten. Die Nachteile der Methode sind die deutlich schlechtere laterale Auflösung des Negativlacks, verglichen mit der eines Positivlacks. Außerdem ist die Höhe der Schlitzes stark limitiert ($h \leq 30$ nm), da bei größeren Höhen die schmalen belichteten Bereiche des Fotolacks nicht stabil sind und während des Entwickelns zerstört werden. Der größte Nachteil der Methode ist in Abbildung A.11 gezeigt, in der eine SEM-Aufnahme, angefertigt nach der Durchführung aller Herstellungsschritte, gezeigt ist. Die Aufnahme, die unter schrägem Einfall angefertigt wurde, zeigt, dass der Nanoschlitz mit dem belichteten Fotolack gefüllt ist, auf dem sich wiederum die aufgedampfte Goldschicht befindet. Dies kann nur so interpretiert werden, dass der letzte Fabrikationsschritt, der *Lift-off*, erfolglos war. Um den belichteten Fotolack dennoch zu entfernen, wurden verschiedene Lösemittel verwendet und die Probe wurde in einem Sauerstoffplasma gereinigt. Dennoch konnte der verbleibende Fotolack nicht entfernt werden. Auch eine Verringerung der Belichtungs-dosis konnte das Problem nicht beheben.

Eine Übersicht über alle drei vorgestellten Methoden ist in Abbildung A.12 sowie in Tabelle A.1 gegeben.

A.5.5 Optische Eigenschaften

Mit Hilfe des Negativlacks wurden einzelne Nanoschlitzes mit einer Breite von ca. 120 nm, einer Höhe von $h = 25$ nm und verschiedenen Längen hergestellt.

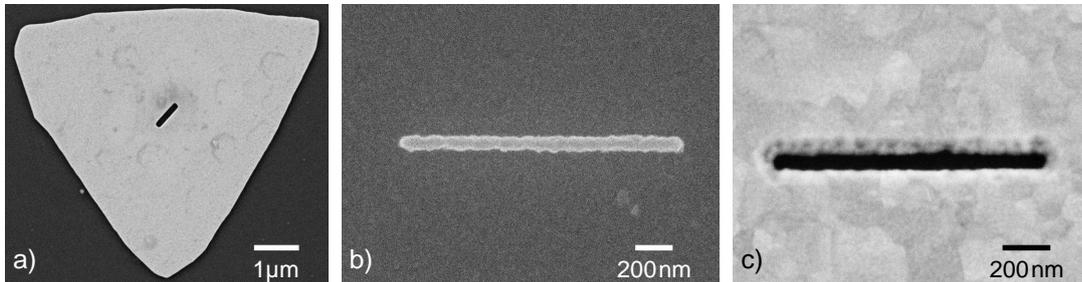


Abbildung A.12: Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen verschieden hergestellter Nanoschlitzte: a) Mittels FIB hergestellter Schlitz in einem einkristallinen Goldplättchen. b) Nanoschlitz in einem polykristallinen Goldfilm hergestellt mittels EBL unter Verwendung eines Negativ-Fotolacks. Da sich der Fotolack nach der Herstellung nicht entfernen lässt ist der Schlitz mit diesem gefüllt. Über dem Fotolack befindet sich eine Goldschicht, die im Bild als helle Fläche zu erkennen ist. c) Nanoschlitz in einem polykristallinen Goldfilm hergestellt mittels EBL unter Verwendung eines Positiv-Fotolacks. Die Kristallite sind durch einen leicht unterschiedlichen Kontrast in der Aufnahme zu erkennen.

Tabelle A.1: Vergleich wichtiger Kenngrößen der drei in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Herstellung von Nanoschlitzten.

Methode	Strukturauflösung (nm)	Qualität	Großflächige Strukturierung
FIB	~ 25	Einkristallin	✗
EBL – Negativlack	~ 100	Polykristallin	✓
EBL – Positivlack	~ 10	Polykristallin ^a	✓

^aDie Qualität hängt von der des anfänglich verwendeten Goldfilms ab. Wird ein einkristalliner Film verwendet, so sind die resultierenden Nanoschlitzte ebenfalls einkristallin.

Charakterisiert wurden die Nanoschlitzte erneut unter zu Hilfenahme von Synchrotronstrahlung. Da die Schlitzte fertigungstechnisch bedingt mit dem eingesetzten Fotolack gefüllt sind, welcher wiederum mit Gold bedeckt ist, konnten die optischen Eigenschaften eines isolierten Nanoschlitzes nicht untersucht werden. Stattdessen wurde das vollständige System gemessen, welches ebenfalls von Interesse ist, da es bereits eine Molekülschicht enthält, die eine Untersuchung oberflächenverstärkter Schwingungssignale ermöglicht.

A.5.5.1 SEIRA Messungen

Zunächst wurde das Schwingungsspektrum des Fotolacks charakterisiert. Dazu wurde eine ca. 100 nm dicke Schicht des Lackes auf ein CaF_2 -Substrat aufgebracht. Um ein möglichst exaktes Schwingungsspektrum des Fotolacks innerhalb eines Nanoschlitzes zu erhalten wurde der Lack auf der Referenzprobe auf identische Weise präpariert, das heißt, er wurde mit der selbe Elektronendosis belichtet und anschließend entwickelt. Das anschließend aufgenommene Spektrum ist in Abbildung A.13a gezeigt. Es sind mehrere Schwingungsbanden im *Fingerprint*-Bereich zu erkennen, wobei sich die stärkste Bande bei ca. $\omega_{\text{vib}} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ befindet. Aufgrund der unbekanntens Zusammensetzung des Fotolacks ist es nicht möglich diese Schwingungsbande eindeutig zuzuordnen.

Abbildung A.13b zeigt das Reflexionsspektrum eines Nanoschlitzes, dessen Resonanzfrequenz auf diese Bande abgestimmt wurde. Da sich der Nanoschlitz in einem mehrere Millimeter ausgedehnten Goldfilm befindet, ist abseits der Resonanzfrequenz eine relative Reflexion von 100% zu erkennen, für Frequenzen im Bereich der Resonanzfrequenz wird diese abgeschwächt. Das Spektrum ähnelt dem Transmissionsspektrum einer Nanoantenne, genau wie vom Babinetschen Prinzip vorhergesagt. Ebenfalls wie von Nanoantennen bekannt, sind auf der breitbandigen plasmonischen Resonanz fano-artige Signale zu erkennen, die den Vibrationsbanden des Fotolacks zugeordnet werden können. Für eine quantitative Auswertung wurden die Signale aus dem Spektrum durch eine Basislinienkorrektur extrahiert. Das so gewonnene oberflächenverstärkte Schwingungsspektrum ist in Abbildung A.13c gezeigt.

A.5.5.2 Verstärkungsfaktor

Um einen Verstärkungsfaktor zu errechnen kann die in Abschnitt 2.7.2.2 eingeführte Formel 2.7.4 verwendet werden:

$$EF = \frac{I_{\text{SEIRA}}}{I_{\text{Referenz}}} \cdot \frac{N_{\text{Referenz}}}{N_{\text{SEIRA}}}. \quad (\text{A.5.1})$$

Die Signalstärken I_{SEIRA} und I_{Referenz} lassen sich direkt aus Abbildung A.13 auslesen. Um N_{SEIRA} zu bestimmen wurde angenommen, dass alle Moleküle, die

A.5 Weitere Präparationsmethoden zur Herstellung von Nanoschlitzten

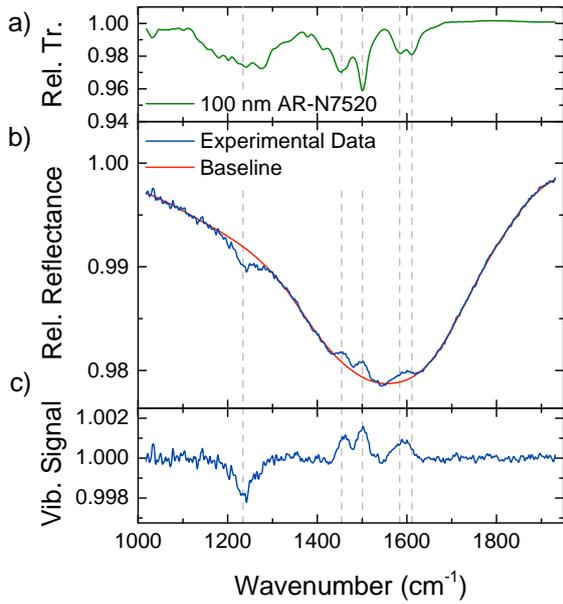


Abbildung A.13: a) Transmissionspektrum einer 100 nm dicken Schicht des Fotolacks AR-N 7520 auf einem CaF_2 -Substrat. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der Fotolack mit derselben Elektronendosis belichtet, die zur Herstellung der Nanoschlitzte verwendet wurde. b) Relatives Reflexionsspektrum eines Nanoschlitzes, welcher vollständig mit dem Fotolack gefüllt ist. Die Schwingungsbanden des Fotolacks, welche durch vertikale gestrichelte Linien gekennzeichnet sind, sind als fano-artige Signale auf der plasmonischen Resonanz zu erkennen. c) Basislinienkorrigiertes Schwingungsspektrum.

sich innerhalb des Nanoschlitzes befinden, zum SEIRA-Signal beitragen. Es gilt daher

$$N_{\text{SEIRA}} \propto w \times h \times L. \quad (\text{A.5.2})$$

Die Molekülanzahl N_{Referenz} ist durch die verwendete Blendengröße A_0 sowie die Schichtdicke gegeben:

$$N_{\text{Referenz}} \propto A_0 \times h_{\text{Fotolack}} = 15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m} \times 100 \text{ nm}. \quad (\text{A.5.3})$$

Setzt man alle Werte ein, so erhält man für die stärkste Vibrationsbande einen Verstärkungsfaktor von $EF = 500$. Dieser Wert gibt einen gemittelten Wert für alle Moleküle innerhalb des Nanoschlitzes an und kann innerhalb der *Hot-Spots* des Nanoschlitzes (siehe Abschnitt 7.3.2) deutlich höher ausfallen. Nichtsdestotrotz ist der Verstärkungsfaktor deutlich geringer als der der bisher betrachteten Nanoschlitzte, was auf die dünne Goldschicht, deren Reflexionsvermögen zu gering ist, sowie die zu große Schlitzbreite (siehe auch Abschnitt 7.3.4) zurückzuführen ist.

Nachteile der hergestellten Strukturen sind die Limitierung in der Höhe, sowie die schlechte laterale Auflösung, die eine Herstellung von Schlitzten mit einer Breite $\lesssim 100$ nm nicht ermöglicht. Der größte Nachteil ist allerdings der nicht funktionierende *Lift-off* Schritt, der es unmöglich macht diese Schlitzte als Sensor zu verwenden.

Publikationsliste

Publikationen in Journalen (*peer-reviewed*)

C. Huck, J. VOGT, M. SENDNER, D. HENGSTLER, F. NEUBRECH, A. PUC-
CI: *Plasmonic Enhancement of Infrared Vibrational Signals: Nanoslits versus
Nanorods*. ACS Photonics, 2(10), pp 1489-1497, 2015.

F. HÖTZEL, K. SEINO, **C. Huck**, O. SKIBBE, F. BECHSTEDT, A. PUC-
CI: *Metallic Properties of the Si(111)-5x2-Au Surface from Infrared Plasmon Polari-
tons and Ab Initio Theory*. Nano Letters, 15(6), pp 4155-4160, 2015.

C. Huck, A. TOMA, F. NEUBRECH, M. CHIRUMAMILLA, J. VOGT, F. DE
ANGELIS, A. PUC-
CI: *Gold Nanoantennas on a Pedestal for Plasmonic Enhance-
ment in the Infrared*. ACS Photonics, 2(4), pp 497-505, 2015.

J. VOGT, **C. Huck**, F. NEUBRECH, A. TOMA, D. GERBERT, A. PUC-
CI: *Impact of the Plasmonic Near- and Far-Field Resonance-Energy Shift on the En-
hancement of Infrared Vibrational Signals*. Physical Chemistry Chemical Physics,
17(33), pp 21169-21175, 2015.

C. Huck, F. NEUBRECH, J. VOGT, A. TOMA, D. GERBERT, J. KATZ-
MANN, T. HÄRTLING, A. PUC-
CI: *Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using
Nanometer-Sized Gaps*. ACS Nano, 8(5), pp 4908-4914, 2014.

P. ALONSO-GONZÁLEZ, P. ALBELLA, F. NEUBRECH, **C. Huck**, J. CHEN,
F. GOLMAR, F. CASANOVA, L. E. HUESO, A. PUC-
CI, J. AIZPURUA, R.
HILLENBRAND: *Experimental Verification of the Spectral Shift between Near- and
Far-Field Peak Intensities of Plasmonic Infrared Nanoantennas*. Physical Review
Letters 110, pp 203902, 2013.

C. D'ANDREA, J. BOCHTERLE, A. TOMA, **C. Huck**, F. NEUBRECH, E. MES-
SINA, B. FAZIO, O. M MARAGO, E. DI FABRIZIO, M. LAMY DE LA CHAPELLE,
P. G. GUCCIARDI, A. PUC-
CI: *Optical Nanoantennas for Multiband Surface-
Enhanced Infrared and Raman Spectroscopy*. ACS Nano, 7(4), pp 3522-3531, 2013.

F. NEUBRECH, D. WEBER, J. KATZMANN, **C. Huck**, A. TOMA, E. DI FA-
BRIZIO, A. PUC-
CI, T. HÄRTLING: *Infrared Optical Properties of Nanoantenna*

Dimers with Photochemically Narrowed Gaps in the 5 nm Regime. ACS Nano, 6(8), pp 7326-7332, 2012.

T. NEUMAN, **C. Huck**, J. VOGT, F. NEUBRECH, R. HILLENBRAND, J. AIZPURUA, A. PUCCI: *On the Importance of Plasmonic Scattering for an Optimal Enhancement of Vibrational Absorption in SEIRA.* Submitted to The Journal of Physical Chemistry C.

C. Huck, J. VOGT, T. NEUMAN, F. NEUBRECH, J. AIZPURUA, A. PUCCI: *Phonon-Polariton Induced Transparency of Plasmonic Nanorods.* In preparation.

J. VOGT, **C. Huck**, B. FRANK, F. NEUBRECH, H. GIESSEN, A. PUCCI: *Impact of Microscopic Properties on Surface-Enhanced Infrared Absorption.* In preparation.

I. SCHUBERT, **C. Huck**, P. KRÖBER, F. NEUBRECH, A. PUCCI, M.E. TOIMILMOLARES, C. TRAUTMANN, J. VOGT: *Influence of Porosity on the Plasmonic Response of Individual Gold Nanowires.* In preparation.

Eingeladene Buchkapitel

J. VOGT, **C. Huck**, F. NEUBRECH, A. PUCCI: *Conductivity of Metal Nanowires Studied by Infrared Plasmon-Polariton Spectroscopy.* Encyclopedia of Nanotechnology, Springer Verlag, in press, 2015.

Im Rahmen dieser Arbeit betreute Bachelorarbeiten

WENJIA ZHOU, *Near-field Detection of Gold Nanorods by Surface Enhanced Infrared Spectroscopy (SEIRS)*, Bachelorarbeit, University of Science and Technology of China, 2013

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

CBP	4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl
EBL	<i>Electron Beam Lithography</i>
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
EF	<i>Enhancement Factor</i>
EMT	<i>Effective Media Theory</i>
FDTD	<i>Finite-Difference Time-Domain</i>
FIB	<i>Focused-Ion-Beam</i>
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot (Spektroskopie)
IR	Infrarot
IRRAS	<i>Infrared Reflection Absorption Spectroscopy</i>
LSPR	<i>Lokalized Surface Plasmon Resonance</i>
MCT	<i>Mercury Cadmium Telluride</i> IR Detektor
MIR	Mittelinfrarot
ODT	Oktadekanthiol
PCMD	<i>Photochemical Metal Deposition</i>
PML	<i>Perfectly Matched Layers</i>
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPIT	Phonon-Polariton Induzierte Transparenz
QCM	<i>Quartz Crystal Microbalance</i>
RIE	<i>Reactive-Ion Etching</i>
SAM	<i>Self-Assembled Monolayer</i>
SEIRA	<i>Surface Enhanced Infrared Absorption</i>
SEIRS	<i>Surface Enhanced Infrared Spectroscopy</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Scattering</i>
SNOM	<i>Scattering Near-Field Optical Microscope</i>
SPP	<i>Surface Plasmon-Polariton</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TFSF	Total-Field Scattered-Field
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbarer Spektralbereich (<i>visible</i>)
VPP	Volumen Plasmon-Polariton

Abbildungsverzeichnis

2.1	Dielektrische Funktion von Gold	10
2.2	Dielektrische Funktion des Lorentz-Oszillators	13
2.3	IRRAS-Spektrum und dielektrische Funktion von Oktadekanthiol	14
2.4	Transmissions-Spektrum und dielektrische Funktion von CBP	16
2.5	Dispersionsrelation des VPP sowie des SPP	17
2.6	Ladungsträgerverteilung einer Nanoantenne	19
2.7	Streuung, Absorption, Nahfeldintensität und Phase einer LSPR	22
2.8	Einfluss des Substrat auf die LSPR	23
2.9	Simulierte Nahfeldverteilung einer Nanoantenne	25
2.10	Yee-Zelle	29
2.11	Feldzerfall einer FDTD-Simulation	32
2.12	Molekülschwingungen eines dreiatomigen Moleküls	35
2.13	Fano-Linienform	37
2.14	Schematische Aufbau eines FTIR-Spektrometers	39
2.15	Vergleich der verwendeten Strahlungsquellen	41
2.16	Probenherstellung mittels Elektronenstrahlithografie	43
3.1	Longitudinale Kopplung zweier Nanoantennen	46
3.2	Nahfeldintensität in Abhängigkeit der Lückengröße	47
3.3	SEM-Aufnahmen von Nanoantennen-Dimeren	49
3.4	Optische Eigenschaften von photochemisch gewachsenen Dimeren	50
3.5	Resonanzfrequenzabhängigkeit eines Antennen-Dimers	51
3.6	Charakterisierung der CBP-Schicht	52
3.7	SEIRA-Spektren einer 5 nm CBP Schicht auf Antennen-Dimeren	54
3.8	Schematische Darstellung der Simulationsgeometrie	55
3.9	Basislinienkorrektur nach Eilers	57
3.10	SEIRA-Spektrum einer 5 nm CBP Schicht auf Antennen- <i>Arrays</i>	59
3.11	Einfluss der relativen Bandenposition auf das SEIRA-Signal	60
3.12	Nahfeldverteilung von Nanoantennen-Dimeren	61
3.13	SEIRA-Signalanteil aus der Dimer-Lücke	62
3.14	CBP Verstärkungsfaktor in Abhängigkeit der Lückengröße	63
3.15	Verschiebung der Resonanzfrequenz aufgrund der CBP-Schicht	65
3.16	SEIRA-Spektrum nach vier Monaten	66
4.1	EDX-Messung zum Nachweis von Chrom-Rückständen	71
4.2	Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen freistehender Antennen	73

4.3	Optische Eigenschaften freistehender Nanoantennen	74
4.4	Modell zur Beschreibung der optischen Eigenschaften	79
4.5	Einfluss des Brechungsindex auf die LSPR	81
4.6	Nahfeldverteilung planarer und freistehender Nanoantennen	83
4.7	Einfluss der Podesthöhe auf die Nahfeldamplitude	85
4.8	SEIRA-Signale der natürlichen SiO ₂ -Schicht	87
4.9	SEIRA-Signale einer ODT-Monolage	89
4.10	Vergleich der SEIRA-Signale in verschiedenen Messgeometrien	92
5.1	Herstellung von Nanoantennen in Ionenspur-geätzten Membranen	95
5.2	SEM-Aufnahmen einer glatten und einer porösen Nanoantenne	96
5.3	IR-Spektrum einer glatten und einer porösen Nanoantenne	97
5.4	Resonanzposition glatter und poröser Nanoantennen	98
5.5	Extinktion und Halbwertsbreite glatter und poröser Nanoantennen	99
5.6	Nahfeldverteilung für verschiedene Rauigkeiten	101
5.7	Integrierte Nahfeldintensität für verschiedene Rauigkeitsamplituden	102
5.8	SEIRA-Signalstärke glatter und poröser Nanoantennen	103
6.1	Bestimmung von Streuung und Absorption aus der Transmission	107
6.2	Streu- und Absorptionsquerschnitt für verschiedene Durchmesser	109
6.3	Schematische Zeichnung des Modellsystems	110
6.4	SEIRA-Signale in Streuung, Absorption und Extinktion	111
6.5	SEIRA-Signale für verschiedene Oszillatorstärken	114
6.6	Einfluss eines starken Oszillators auf die Nahfeldverteilung	115
6.7	IR-Spektren einer CBP-Schicht für diverse Antennendurchmesser	117
6.8	SEIRA-Signale für verschiedene Durchmesser	118
7.1	Ladungsträgerverteilung eines Nanoschlitzes	123
7.2	Nanoschlitz-Herstellung durch Argon-Ätzen	124
7.3	SEM-Aufnahmen verschieden hergestellter Nanoschlitzes	125
7.4	IR-optische Eigenschaften von Nanoschlitzes	126
7.5	Nahfeldverteilung eines Nanoschlitzes und einer Nanoantenne	128
7.6	SEIRA-Signale einer Nanoantenne sowie eines Nanoschlitzes	131
7.7	Einfluss der Schlitzbreite auf die SEIRA-Signalstärke	133
7.8	SEM-Aufnahme eines defekten Nanoschlitzes	135
7.9	Kopplungseffekte in Nanoschlitz-Arrays	137
7.10	SEIRA-Spektren für unterschiedliche Array-Konfigurationen	139
7.11	SEIRA-Spektrum eines einzelnen Nanoschlitzes	140
8.1	Nahfeldverteilung einer Nanodiabolostruktur	146
A.1	Transmissionsspektrum eines CaF ₂ -Substrats	166
A.2	Transmissionsspektrum eines Si-Substrats	167

Abbildungsverzeichnis

A.3	Transmissionsspektrum eines Diamant-Substrats	167
A.4	Strahlengang des <i>Hyperion 1000</i> IR-Mikroskops	169
A.5	Zeitliche Stabilität von CBP auf Nanoantennen	170
A.6	IR-optische Eigenschaften einzelner Nanoschlitzten	170
A.7	Einfluss der Breite auf die SEIRA-Signale einzelner Nanoschlitzte .	171
A.8	Kopplungseffekte in Nanoschlitz-Dimeren	172
A.9	Reflexionsspektrum eines mittels FIB hergestellten Nanoschlitzes .	174
A.10	Einfluss der Goldplättchengröße auf das Reflexionsverhalten	175
A.11	SEM-Aufnahme eines mit EBL hergestellten Nanoschlitzes	176
A.12	SEM-Aufnahmen verschieden hergestellter Nanoschlitzte	177
A.13	SEIRA-Spektrum eines Nanoschlitzes (EBL, Negativ-Fotolack) . .	179

Tabellenverzeichnis

2.1	Schwinungsbanden von ODT	15
4.1	Zuordnung der Peaks der EDX-Spektren	72
4.2	Fitparameter des Modells zur Beschreibung der optischen Eigenschaften	80
4.3	Vergleich freistehender und planarer Nanoantennen	91
A.1	Vergleich der verschiedenen Herstellungsmethoden	177

Index

A

Absorptionskoeffizient, 7
Absorptionsquerschnitt, 21, 106
ANKA, 42
Apodisation, 39
Array, 25

B

Babinetsches Prinzip, 121
Basislinienkorrektur, 55, 86, 88, 130
Bloch Randbedingungen, 30
Brechungsindex, 6
Brendel-Oszillator, 15
Bright Modes, 19
Bruggeman-Modell, 94

C

Calciumfluorid, 165
CBP, 14, 51, 116
Clausius-Mossotti-Gleichung, 11
Courant-Zahl, 32

D

Dark Modes, 19, 46, 123
Dynamische Leitfähigkeit, 8
Deformationsschwingung, 34
Diamant, 166
Dielektrische Funktion, 6, 8
Dimer, 45
Dipolmoment, 19, 123
Dispersionsrelation, 6
Drude-Modell, 7

E

EBL, 42, 175
EELS, 24

Effektiver Brechungsindex, 22, 78, 80
Eilers Glättungsalgorithmus, 56
Eindringtiefe, 7
Einkanalspektrum, 40
EMT, 35, 93, 94, 105
Energieverlust-Funktion, 12, 113
Extinktionskoeffizient, 6
Extinktionsquerschnitt, 21, 106

F

Fano-Linienform, 35
FDTD, 26, 90
FDTD-Rekursionsgleichungen, 27
FIB, 48, 172
Fourier-Transformation, 26
Freiheitgrade, 34
FTIR, 38

G

Gittermode, 26
Global, 40
Gold, 9
Goldplättchen, 172

H

Harmonischer Oszillator, 12
Hintergrundpolarisierbarkeit, 6
Hohlraumresonators, 84
Hot-Spot, 24, 60, 82, 101, 127

I

Interferenz, 77
Interferogramm, 39
Inverse Nanostrukturen, 121
IRRAS, 13

L

Ladungsträgerverteilung, 19, 123
 Lambert-Beersche Gesetz, 7
 Larmor-Zeitparameter, 21, 78
Lift-off, 43, 124, 176
Lightning rod effect, 24, 90
 Longitudinale Kopplung, 46
 Lorentz-Modell, 11
 LSPR, 18

M

Maxwell-Gleichungen, 5
Meshing, 28
 Metallische Randbedingungen, 31
 Methylengruppe, 13
 Methylgruppe, 13

N

Nahfeldverstärkung, 24, 61, 82, 100, 128
 Nanoantenne, 19
 Nanoschlitz, 121

O

Oberflächenplasmon-Polariton, 16
 ODT, 129
 Oktadekanthiol, 13, 88

P

Periodische Randbedingungen, 30
 Phase, 22
 Phonon-Polariton, 86
 Photochemisches Wachstum, 48
Picket-Fence-Effekt, 39
 Plasmafrequenz, 8
 Plasmonhybridisierung, 46
 Plasmon-Polariton, 15
 PML, 29
 PMMA, 42, 124
 Polarisierbarkeit, 7
 Proximity-Effekt, 47

R

Raman, 34

Referenzmessung, 40

Relative Transmission, 40
 Relaxationsrate, 7
 Relaxationszeit, 7
 Reststrahlen-Band, 165
 RIE, 69

S

Savitzky-Golay-Algorithmus, 56
 SEIRA, 35
 SERS, 37
 Silizium, 165
 Siliziumoxid, 85, 113
 SNOM, 24
 SOLEIL, 42
 Strahlungsdämpfung, 20
 Streckschwingung, 34
 Streuquerschnitt, 21, 77, 106
 Subgridding, 29
 Substrat, 22
 Sychrotronstrahlung, 41
 Symmetrische Randbedingungen, 30

T

Telegraphengleichung, 6
 TFSF, 32, 54, 107
 Thiolgruppe, 13
 Transversale Kopplung, 47

V

Valenzschwingung, 34
 Verstärkungsfaktor, 36, 62, 89, 130, 178
 Volumenplasmon-Polariton, 16

W

Wellengleichung, 6
 Wirkungsquerschnitt, 35

Y

Yee-Zelle, 28

Z

Zero-Filling, 40

Index

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Doktorarbeit begleitet und unterstützt haben.

Besonders danken möchte ich Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die hervorragende Betreuung und die Bereitstellung des interessanten Themas.

Herrn Prof. Dr. Joachim P. Spatz für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Frank Neubrech als erste Anlaufstelle für experimentelle und theoretische Probleme, die vielen hilfreichen Ratschläge, Diskussionen und die zahlreichen gemeinsamen Strahlzeiten, sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Jochen Vogt für die Hilfe bei zahlreichen Experimenten und Strahlzeiten, für wertvolle Diskussionen sowie für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.

Dr. Andrea Toma, Manohar Chirumamilla (*IIT*, Genua) und Xinghui Yin (*4. Physikalisches Institut*, Stuttgart) für die Probenpräparation diverser Proben sowie für die Durchführung von EDX-Messungen.

Dr. Ina Schubert und Dr. Maria Eugenia Toimil Molares (*GSI*, Darmstadt) für die Herstellung der porösen Nanostrukturen sowie für die vielen gemeinsamen Strahlzeiten.

Tomáš Neuman (*Materials Physics Center*, San Sebastian) für die tolle Zusammenarbeit, die vielen Diskussionen, die gemeinsamen Projekte und Publikationen.

David Gerbert und Sabina Hillebrandt für das Bedampfen diverser Proben mit CBP.

Daniel Hengstler für die Unterstützung bei der Herstellung der Nanoschlitzte.

Michael Sendner für Ellipsometriemessungen und der Hilfe bei der Nanoschlitz-Fabrikation sowie für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für das kollegiale Arbeitsklima und die tolle Zusammenarbeit.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern. Durch ihre vielfältige Unterstützung haben mir meine Eltern mein Physikstudium und meine Promotion erst ermöglicht.

Mein größter Dank gilt meiner Freundin Sarah, die mich jederzeit bestmöglich unterstützt.