

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Anton Hasenkampf
aus Knjashenskij

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 2015

Verstärkte
Infrarotspektroskopie
von Molekülen
mit Feldern aus
Gold-Nanoantennen

Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci
Prof. Dr. Albrecht Winnacker

Verstärkte Infrarotspektroskopie von Molekülen mit Feldern aus Gold-Nanoantennen Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Elektronenstrahl-lithographie hergestellte Gold-Nanoantennen, die in Feldern auf der Oberfläche angeordnet waren, mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Mikroskop hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften im Infraroten untersucht. Die Nanoantennen besitzen die Fähigkeit elektromagnetische Strahlung auf ein nanoskaliges Volumen zu konzentrieren, ein Effekt, der in der Oberflächenverstärkten Infrarot-Spektroskopie (SEIRS) benutzt wird. Zur Untersuchung des SEIRS-Signals wurden chemisorbierte und physisorbierte Moleküle benutzt, die in verschiedenen Messgeometrien untersucht wurde. Bei allen Molekülen konnte eine Erhöhung des SEIRS-Signals durch die Optimierung der Feldparameter beobachtet werden. Für Moleküle, die eine selbstorganisierende Monolage (SAM) bilden, konnte gezeigt werden, dass die Oberflächeneigenschaften der Gold-Nanoantennen der entscheidende Faktor bei der Höhe des SEIRS-Signals sind. Bei Nanoantennen-Feldern mit optimierten Parametern und Oberflächeneigenschaften konnte für SAMs Verstärkungsfaktoren bis 390000 erzielt werden. Ein neuartiger Aufbau, das Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop, das über einen Quanten-Kaskaden-Laser als Lichtquelle verfügt, wurde charakterisiert. Mit der neuartigen Lichtquelle ist es möglich, Bilder mit einer Auflösung von 9 μm mit einer IR-Kamera über große Bereiche einer Probe in relativ kurzer Zeit aufzunehmen.

Enhanced infrared spectroscopy of molecules with arrays of gold nanoantennas In this work, gold nano-antennas have been produced by electron beam lithography. They have been arranged in arrays on a surface. Their optical properties in the infrared were investigated with a Fourier-transform infrared spectroscopy microscope. The nano-antennas are capable of concentrating electromagnetic radiation on a nanoscale volume. This effect is used in surface-enhanced infrared spectroscopy (SEIRS). For the investigation of SEIRS-signals, chemisorbed and physisorbed molecules were used, which were studied in different measurement geometries. For all molecules, an increase of the SEIRS-signal through the optimization of the array parameters was observed. For molecules that form a self-assembled monolayer (SAM), it was shown that the surface properties of the gold nano-antennas are the deciding factor for the strength of SEIRS signals. In nano-antennas arrays with optimized parameters and surface properties, gains could be achieved up to 390000 for SAMs. A novel set-up, the infrared quantum cascade laser microscope that has a quantum cascade laser as a light source has been characterized. With the new light source, it is possible to take pictures with an IR camera over large areas of a sample in a relatively short time with a resolution of 9 μm .

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
2 Theorie	5
2.1 Die Grundlagen	5
2.1.1 Die dielektrische Funktion von Gold	5
2.1.2 Das Drude-Sommerfeld-Modell	6
2.1.3 Der Lorentz-Oszillator	7
2.2 Die Plasmonen	8
2.2.1 Das semiklassische Modell eines Plasmons	9
2.2.2 Die ideale Antenne	9
2.2.3 Die Nahfeldverstärkung	11
2.2.4 Die Wechselwirkung zwischen Nanoantennen	12
2.2.5 Die Nanoantennen-Felder	13
2.3 Die Wechselwirkung zwischen Plasmonen und Molekülen	14
2.3.1 Die oberflächenverstärkte Infrarot-Absorption	14
2.3.2 Die Feldverstärkung	15
2.3.3 Die Linienform	17
2.3.4 Der Verstärkungsfaktor	18
2.4 Die Emissionscharakteristik einer Nanoantenne	21
2.4.1 Die theoretische Beschreibung der Emission eines Dipols	21
2.4.2 Die Emission eines Dipol in einem homogenen Medium	22
2.4.3 Die Emission eines Dipols auf einer CaF_2 -Substrat . . .	24
2.4.4 Die Emission eines Dipol-Feldes	26
3 Experimentelle Ergebnisse	29
3.1 Die Messmethoden	29
3.1.1 Das Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Mikroskop	29
3.1.2 Das Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop . . .	35
3.1.3 Das Rasterelektronenmikroskop	38
3.1.4 Das Rasterkraftmikroskop	41

INHALTSVERZEICHNIS

3.2	Die Herstellung von Nanoantennen	43
3.2.1	Die Reinigung eines Substrates	43
3.2.2	Das Aufdampfen einer leitfähigen Oberschicht	45
3.2.3	Die Belichtung des Photolackes	45
3.2.4	Die Entwicklung des Photolackes	47
3.2.5	Das Aufdampfen von Chrom und Gold	47
3.2.6	Der Lift-Off	49
3.3	Die Infrarot-Eigenschaften von Nanoantennen-Feldern	50
3.3.1	Der Einfluss der Antennenlänge auf die plasmonische Resonanz	51
3.3.2	Der Einfluss des Querschnitts auf die plasmonische Resonanz	52
3.3.3	Der Einfluss des Gaps auf die plasmonische Resonanz	53
3.3.4	Der Einfluss von d_y auf die plasmonische Resonanz	54
3.3.5	Der Einfluss einer Molekülschicht auf die plasmonische Resonanz	56
3.3.6	Der Einfluss der Haftschrift auf die plasmonische Resonanz	57
3.4	Die verschiedenen Messgeometrien	59
3.4.1	Die Messungen in der Transmissions- und Reflexionsgeometrie	61
3.4.2	Das absolute SEIRS-Signal in den verschiedenen Messgeometrien	69
3.4.3	Die Messung eines Messsignals mit gekreuzten Polarisatoren	73
3.5	Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals	82
3.5.1	Der Unterschied zwischen absoluten und relativen SEIRS-Signal	82
3.5.2	Die Bedeutung der spektralen Position der plasmonischen Resonanz für das absolute SEIRS-Signal	85
3.5.3	Der Einfluss des Gaps auf das absolute SEIRS-Signal	90
3.5.4	Der Einfluss der Dichte der Nanoantennen auf das absolute SEIRS-Signal	91
3.5.5	Der Einfluss der Nanoantennen-Spitzen auf das absolute SEIRS-Signal	94
3.5.6	Der Einfluss der Haftschrift auf das absolute SEIRS-Signal	97
3.5.7	Der Einfluss der Präparation auf das absolute SEIRS-Signal	103
3.5.8	Das absolute SEIRS-Signal von PFDT	113
3.5.9	Der Verstärkungsfaktor für das höchste absolute SEIRS-Signal	114

INHALTSVERZEICHNIS

3.5.10	Die Zusammenfassung	118
3.6	Die Messungen mit dem Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop	119
3.6.1	Die Transmissionsbilder	120
3.6.2	Die Clusterbilder	122
3.6.3	Die räumliche Auflösung	124
3.6.4	Die relative Transmission eines Nanoantennen-Feldes in Vergleich	125
3.6.5	Der Laser-Scanner-Modus	129
4	Zusammenfassung und Ausblick	133
4.0.6	Die verschiedenen Messgeometrien	133
4.0.7	Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals	134
4.0.8	Das Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop	135
	Literaturverzeichnis	137
5	Anhang	153
	Publikationsliste	185
	Abkürzungsverzeichnis	187
	Danksagungen	189

1 Einleitung

Infrarot-Spektroskopie ist ein wichtiges Werkzeug in den Biowissenschaften und der Chemie um verschiedene organische Materialien zu charakterisieren. Sie wird durch die Molekülschwingungen ermöglicht, die Information über Zusammensetzung und Konfiguration der untersuchten Moleküle enthalten.

Infrarot-Spektroskopie wäre ein ideales Werkzeug zur markierungsfreien¹ Detektion von molekularen Komplexen (DNS², Proteine etc.). Das Problem der Infrarot-Spektroskopie ist, dass Infrarot-Absorption sehr kleine Wirkungsquerschnitte aufweist (10^{-20}cm^2 bis 10^{-30}cm^2), was die Detektion von kleinen Mengen von Molekülen erschwert.

Eine Möglichkeit diese Schwierigkeit zu überwinden bietet die Oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie (SEIRS) [1]. Die Grundidee dahinter ist es, das verstärkte elektromagnetische Feld in der unmittelbaren Nähe von Metalloberflächen zur Detektion von Molekülen, welche auf der Oberfläche adsorbiert sind, zu nutzen. Um eine große Feldverstärkung zu erzielen, wird die plasmonische Resonanz³ metallischer Nanopartikel ausgenutzt. Die Resonanz der Nanoantennen⁴ hängt von ihrer Form ab und kann deswegen in den gewünschten Bereich eingestellt werden. Mit SEIRS können für Signale von Molekülen, Verstärkungsfaktoren im Bereich von $10^4 - 10^5$ gegenüber den Signalen von Molekülen ohne Metallnanopartikel erzielt werden [2, 3].

Im Fokus der vorliegenden Arbeit stand die feldverstärkte Infrarotspektroskopie an Feldern aus Gold-Nanoantennen, die mit Elektronenstrahlolithographie an der Universität Heidelberg vom Autor der Arbeit selbständig hergestellt wurden. Die Nanoantennen-Felder wurden mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Mikroskop hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften im Infraroten in verschiedenen Messgeometrien untersucht. Einzelne Nanoantennen verfügen zwar über eine hohe Feldverstärkung, sind jedoch für die

¹Um zum Beispiel ein Protein zu markieren, wird dieses in der Fluoreszenzspektroskopie mit einem Zusatz versehen der stark fluoresziert, das geschieht, um das Protein besser detektieren zu können.

²Desoxyribonukleinsäure.

³Plasmonen sind die kollektiven Schwingungen freier Ladungsträger.

⁴Die Bezeichnung Nanoantenne erfolgt in Analogie zur makroskopischen Antenne und soll auf den Sachverhalt hinweisen, dass die elektromagnetische Strahlung von der Nanostruktur fokussiert wird.

1 Einleitung

Messung aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (S/N) ungeeignet. Nanoantennen-Felder, die aus hunderten oder tausenden Nanoantennen bestehen, verfügen über ein besseres (S/N) und wären besser für Messungen geeignet, aber haben den Nachteil, dass die Feldverstärkung im Vergleich zu einzelnen Nanoantennen kleiner ist.

Um diesen Nachteil teilweise zu kompensieren, wurden die verschiedenen Parameter der Nanoantennen-Felder variiert, um das höchst mögliche SEIRS-Signal mit einem Nanoantennen-Feld zu erhalten. Um das SEIRS-Signal zu untersuchen wurden physisorbierte und chemisorbierte Moleküle, die eine selbstorganisierende Monolage (SAM) ⁵ bilden, verwendet. Das SEIRS-Signal der Moleküle ließ sich durch Optimierung der Parameter steigern, insbesondere konnte eine deutliche Steigerung des Signals von SAMs beobachtet werden. Das SEIRS-Signal von SAMs hängt stark von den Oberflächeneigenschaften der Nanoantennen ab, im Gegensatz zu den physisorbierten Molekülen.

Dieser Umstand ist interessant, da es verschiedene Ansätze gibt mit SAMs die Oberfläche von Gold-Nanoantennen zu funktionalisieren. Das ist besonders vorteilhaft, weil funktionalisierte Nanoantennen selektiv auf andere SAMs oder Moleküle reagieren können. Diese Technik wird für Biosensoren verwendet, um verschiedene Moleküle voneinander zu trennen. Die Ergebnisse in dieser Arbeit deuten darauf hin, dass SAMs auf der Goldoberfläche von polykristallinen Nanoantennen keine Monolage bilden, aber das die Qualität der Monolage deutlich verbessert werden kann, in dem vermutlich eine Goldoberfläche mit weniger Fehlstellen hergestellt wird.

In dieser Arbeit wurde eine neue Messapparatur, nämlich das Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop (IR-QCLM), genutzt um verschiedene Proben mit Nanoantennen-Feldern zu untersuchen. Das IR-QCLM wurde von der Forschungsgruppe von Wolfgang Petrich aufgebaut [4–8] und verfügt über einen Quanten-Kaskaden-Laser (QCL) als Lichtquelle. Mit dieser neuartigen Lichtquelle ist es möglich Bilder mit einer IR-Kamera über einen Bereich von $2 \times 3 \text{ mm}^2$ auf einer Probe in relativ kurzer Zeit mit einer hohen räumlichen Auflösung von $9 \mu\text{m}$ und einer spektralen Auflösung von 2.4 cm^{-1} aufzunehmen.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im Kapitel 2 werden die Grundlagen zum Verständnis der optischen Eigenschaften der Gold Nanoantennen, des SEIRS-Effektes und der Emission eines Dipols erläutert. In Kapitel 3 werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt: Kapitel 3.1 stellt die unterschiedlichen Messgeräte vor, Kapitel 3.2 beschäftigt sich mit der Herstellung von Nanoantennen, in Kapitel 3.3 werden die Eigenschaften von Nanoantennen-Feldern charakterisiert, Kapitel 3.4 befasst sich mit den vier

⁵Ein SAM bildet auf einer Gold(111) Oberfläche eine monomolekulare Schicht.

möglichen Messgeometrien, Kapitel 3.5 ist der Optimierung des SEIRS-Signals gewidmet und in Kapitel 3.6 wird das IR-QCLM charakterisiert. Zum Abschluss werden in Kapitel 4 alle Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst.

2 Theorie

2.1 Die Grundlagen

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die physikalischen Grundlagen gegeben, die für das Verständnis dieser Arbeit benötigt werden. Dabei wird der Fokus auf Inhalte gelegt, die in allen Kapiteln wichtig sind. Inhalte, die für das jeweilige Kapitel relevant sind, werden im Kapitel oder im Anhang erläutert.

Auf eine komplette Herleitung der Formeln wird bewusst verzichtet. Dem interessierten Leser wird empfohlen sein Wissen in den verschiedenen Quellen zu vertiefen.

2.1.1 Die dielektrische Funktion von Gold

Die komplexe dielektrische Funktion beschreibt die optischen Eigenschaften eines Materials. Bei Gold bestimmen im infraroten Spektralbereich ausschließlich freie Ladungsträger die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \cdot \epsilon_2(\omega) = 1 + \chi_{\text{IB}}(\omega) + \chi_{\text{D}}(\omega). \quad (2.1)$$

$\epsilon_1(\omega)$ ist der Realteil und $\epsilon_2(\omega)$ der Imaginärteil der dielektrischen Funktion. $\chi(\omega)$ ist die Suszeptibilität, $\chi_{\text{IB}}(\omega)$ der Beitrag der Interbandübergänge und $\chi_{\text{D}}(\omega)$ der der freien Elektronen. Zur Herstellung aller in dieser Arbeit verwendeten Nanoantennen wurde Gold benutzt. Gold ist ein Edelmetall und hat den Vorteil, dass die Proben problemlos in Luft gelagert werden können und das es für die meisten Säuren und Basen unempfindlich ist. Das ist besonders für Nanostrukturen wichtig, die über ein großes Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen verfügen und damit entsprechend empfindlich auf äußere Einflüsse reagieren, wie zum Beispiel Silber, das in Luft innerhalb von mehreren Wochen degradiert.

In Abb. 2.1 wird die dielektrische Funktion von Gold im infraroten und sichtbaren Spektralbereich gezeigt. Das Gold zeigt ein für Metalle typisches Verhalten, die dielektrische Funktion besitzt im Infraroten einen großen negativen Realteil $\epsilon_1(\omega)$ und einen positiven Imaginärteil $\epsilon_2(\omega)$. Beide nähern sich für höhere Frequenzen an. Interbandübergänge spielen im Infrarot-Spektralbereich

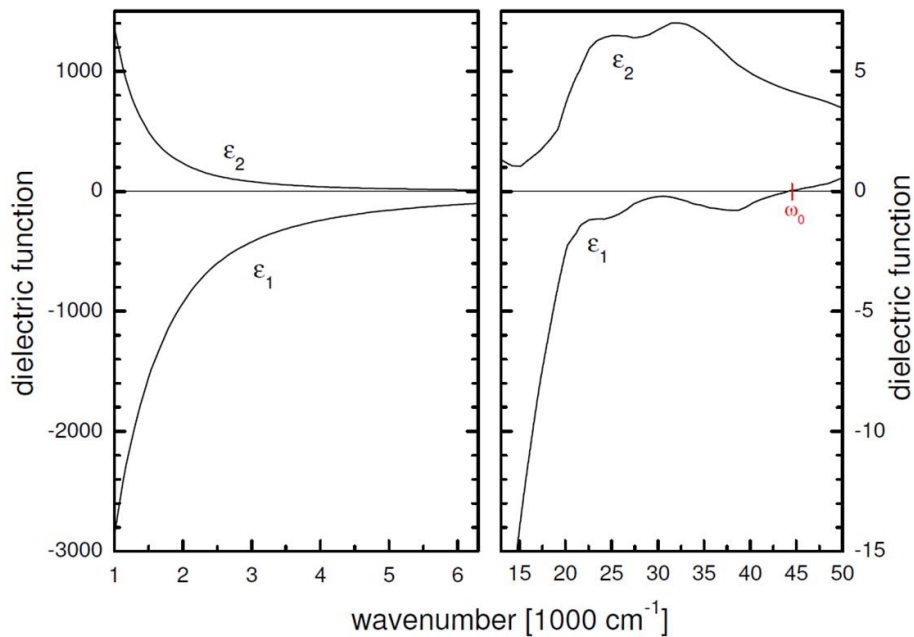


Abbildung 2.1: Die dielektrische Funktion von Gold im infraroten und im sichtbaren Spektralbereich [9]. Das Bild stammt aus [10].

keine Rolle $\chi_D(\omega) = 0$. Das Material kann im Infraroten mit dem Drude-Modell (Kapitel 2.1.2) beschrieben werden.

Im Sichtbaren wechselt $\epsilon_1(\omega)$ für $\omega_0 > \omega$ das Vorzeichen und wird positiv. Der Wert von $\epsilon_2(\omega)$ nimmt wegen Interbandübergängen zu. Damit kann das Material nicht mehr mit dem Drude-Modell (Kapitel 2.1.2) beschrieben werden. Für $\omega_0 \gg \omega$ wird Licht wegen der hohen Elektronendichte reflektiert und für $\omega_0 \ll \omega$ wird das Gold transparent. Dieser Effekt wird ultraviolett (UV) Transparenz von Metallen genannt.

2.1.2 Das Drude-Sommerfeld-Modell

Die Beschreibung der optischen Eigenschaften von Metallen basiert auf einem Modell, das von Paul Drude um 1900 entwickelt wurde. Die Grundannahme des Modells ist die Behandlung der freien Elektronen als ein freies Elektronengas. Das bedeutet, dass die Elektronen weder untereinander, noch mit den positiven geladenen Atomrümpfen interagieren. Im Modell wird der Widerstand auf Stöße der Elektronen mit atomaren Defekten und Phononen zurückgeführt. Die Bewegung der Elektronen mit der Ladung e und der effektiven Masse m_{eff} mit

einem externen Feld \vec{E}_{ext} wird mit der Bewegungsgleichung (2.2) beschreiben:

$$e\vec{E}_{ext} = m_{eff} \cdot \ddot{\vec{r}} + m_{eff}\omega_r \cdot \dot{\vec{r}}. \quad (2.2)$$

$\omega_r = \frac{1}{\tau}$ ist die Relaxationsrate¹. m_{eff} ist die Elektronenmasse, sie resultiert aus einer quantenmechanischen Behandlung des Ladungsträgertransports nach A. Sommerfeld.

Für ein homogenes Medium unter dem Einfluss eines externen oszillierenden elektromagnetischen Feldes $\vec{E}_{ext}(t) = \vec{E}e^{i\omega t}$ gilt für die dynamische Leitfähigkeit:

$$\sigma_{dyn}(\omega) = \frac{n_e e^2}{m_{eff}\omega_r} \cdot \frac{1}{1 - i\omega/\omega_r} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega/\omega_r}. \quad (2.3)$$

σ_0 ist die statische Leitfähigkeit für ein konstantes elektrisches Feld $\omega \rightarrow 0$, n_e die Ladungsträgerdichte und ω_p ist die Plasmafrequenz. Es gilt für beide:

$$\sigma_0 = \frac{n_e e^2}{m_{eff}\omega_r} = \epsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega_r} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_{eff}\epsilon_0}}. \quad (2.4)$$

Die Plasmafrequenz hängt bei einem Metall von der Elektronendichte ab. Die Gleichung kann die Eigenschaften von Gold im Infraroten Bereich beschreiben, aber im Sichtbaren ist das wegen der Interbandeffekte nicht möglich.

2.1.3 Der Lorentz-Oszillator

Das halbklassische Modell des Lorentz-Oszillators von Hendrik Antoon Lorentz beschreibt ein an den Atomrumpf gebundenes Elektron, das durch ein elektrisches Feld zu harmonischen Oszillationen angeregt wird. Es ist eine Erweiterung des Drude-Modells. Das Modell wird verwendet um die frequenzabhängige elektrische Polarisation eines Festkörpers und damit seine dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ zu beschreiben. Die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ des Lorentz-Oszillators ergibt sich als Lösung der Differentialgleichung des getriebenen und gedämpften harmonischen Oszillators und lautet:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_{str}^2}{\omega_{res}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}. \quad (2.5)$$

¹Ist die inverse Relaxationszeit τ , was die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen ist.

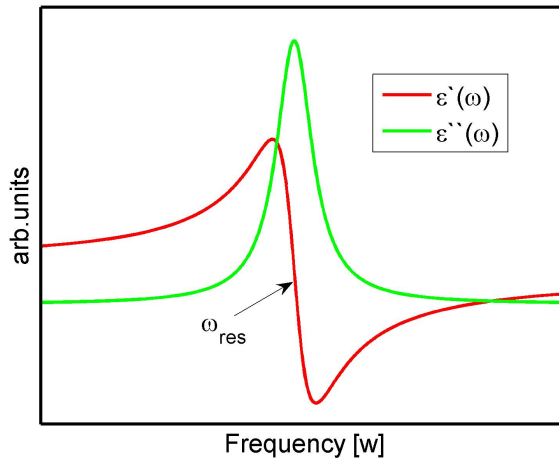


Abbildung 2.2: Das schematische Verhalten, des Realteils $\epsilon'(\omega)$ und der Imaginärteils $\epsilon''(\omega)$ der dielektrischen Funktion eines Lorentz-Oszillators. ω_{res} die Resonanzfrequenz des Lorentz-Oszillators wurde markiert.

ω_{res} ist die Resonanzfrequenz, ω_{str} die Oszillatorstärke und y die Dämpfung der Schwingung. Der Real- $\epsilon'(\omega)$ und Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$ sind definiert durch:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\omega_{str}^2 \cdot (\omega_{res}^2 - \omega^2)}{(\omega_{res}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 y^2} \quad (2.6)$$

und

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\omega_{str}^2 y \omega}{(\omega_{res}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 y^2}. \quad (2.7)$$

In Abb. 2.2 wird der frequenzabhängige Verlauf des Realteils und des Imaginärteils der dielektrischen Funktion des Lorentz-Oszillators dargestellt. Der Realteil geht für $\omega \rightarrow 0$ gegen eine Konstante $\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\omega_{str}^2}{\omega_{res}^2}$. Sie beschreibt die statische Polarisierbarkeit unterhalb der Resonanzfrequenz des Oszillators [11]. Für hohe Frequenzen $\omega \rightarrow \infty$ geht $\epsilon' \rightarrow \epsilon_{\infty}$.

Hat das Material mehrere Anregungszustände, so kann die dielektrische Funktion als Summe aller einzelnen Lorentz-Oszillatoren beschrieben werden.

2.2 Die Plasmonen

In Metallen und an metallischen Oberflächen sind kollektive Anregungen der Leitungsbandelektronen, sogenannte Plasmonen, möglich. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften von Plasmonen im Rahmen eines semiklassischen Plasmonen Modells erklärt. Eine Herleitung findet sich in verschiedenen Büchern, wie zum Beispiel in [12, 13].

2.2.1 Das semiklassische Modell eines Plasmons

In einem elektromagnetischen Feld werden die freien Elektronen gegenüber den positiv geladenen Atomrümpfen des Gitters im Bereich der Eindringtiefe verschoben². Durch die Verschiebung wird eine Ladungstrennung aufgebaut. Die Anziehung zwischen Elektronen und positiven Atomrümpfen führt zu Rückstellkräften. Ihre Stärke wird durch die Polarisierbarkeit des umgebenden Mediums bestimmt [14].

Die Rückstellkräfte sind die Ursache für die kollektiven Schwingungen von Elektronen auf der Oberfläche von Metallen, den Oberflächenplasmonen [15]. Ein Oberflächenplasmon kann eine Entfernung von $10\ \mu\text{m}$ auf der Oberfläche eines metallischen Filmes propagieren, falls die Resonanzbedingungen erfüllt sind [16]. Lokalisierte Oberflächenplasmonen (engl. particle plasmonen) sind Plasmonen, die in einer Nanostruktur (Nanoantenne) angeregt wurden und auf ihre Dimension begrenzt sind. Ihre Eigenschaften hängen von der Polarisierbarkeit des Metalls, der umgebenden Materialien und der Geometrie der Nanostruktur ab. In dieser Arbeit werden lokalisierte Oberflächenplasmonen als Plasmonen bezeichnet³. Die Eigenschaften, wie Amplitude und Halbwertsbreite werden durch die Dämpfung bestimmt (Kapitel 3.5.6). Es existieren zwei Mechanismen: Nicht-strahlende (inter- und intraband Übergänge, Absorption) und strahlende Dämpfung (Emission von Photonen, Streuung) [17].

2.2.2 Die ideale Antenne

Retardierungseffekte müssen berücksichtigt werden, wenn sich die Größe eines Objektes $L \approx \lambda$ im Bereich der Wellenlänge λ befindet. Dieses Verhalten ist aus der klassischen Streutheorie von elektromagnetischen Wellen an metallischen Objekten bekannt.

Der Einfachheit halber wird an dieser Stelle angenommen, dass die Drähte aus einem perfekt leitenden Material bestehen. In so einen Draht kann elektromagnetische Strahlung nicht eindringen, für die Eindringtiefe gilt $\delta_{\text{skin}} = 0$. Die dielektrische Funktion eines perfekten Metalls besitzt einen unendlich großen negativen Realteil $\epsilon_1(\omega) \rightarrow -\infty$. Das Model beschreibt einen realen Draht sehr gut, solange der Drahtdurchmesser D wesentlich größer als die Eindringtiefe δ_{skin} ist. Resonanzen treten für einen unendlich dünnen Draht $D \rightarrow 0$ auf, wenn

²Bei elektromagnetischen Wellen ist die Eindringtiefe der Punkt an dem eine elektromagnetische Welle beim Eindringen in ein Medium nur noch einem e-tel (ca. 37%) der Ausgangsamplitude entspricht.

³In dieser Arbeit wurden ausschließlich lokalisierte Oberflächenplasmonen in Nanoantennen untersucht.

2 Theorie

seine Länge L ein Vielfaches l der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung ist, für die Resonanz gilt:

$$L = \frac{\lambda}{2n} \cdot l. \quad (2.8)$$

n ist der Brechungsindex des umgebenden Mediums und l eine natürliche Zahl. $l = 1$ ist die Grundmode der Antenne und die Oberschwingungen werden durch $l > 1$ definiert. Die in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Nanoantennen können mit einem Quader der Höhe H , Breite B und Länge L angenähert werden.

Einfluss des Umgebenden Mediums Im Gegensatz zu Radioantennen befinden sich Nanoantennen hauptsächlich auf der Oberfläche eines Substrates und nicht freistehend⁴. Eine Seite der Nanoantenne liegt auf dem Substrat mit einer lokalen Dielektrizitätskonstante ϵ_{lok} , der Rest liegt frei an der Luft $\epsilon_{\text{Luft}} = 1$. Um den Brechungsindex in der Umgebung der Nanoantenne, den effektiven Brechungsindex ϵ_{eff} , zu beschreiben, wird das arithmetische Mittel der beiden Dielektrizitätskonstanten [19] genutzt:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{\epsilon_{\text{lok}} + \epsilon_{\text{Luft}}}{2} \quad (2.9)$$

Für $\epsilon_{\text{eff}} > 1$ kommt es zu einer Verschiebung der Resonanz zu größeren Wellenlängen. Die Ursache dafür ist, dass das elektrische Feld der Antenne eine Ladungsträgerverschiebung im Dielektrikum induziert. Die induzierten Dipole schwächen das Antennenfeld ab und verringern somit die Rückstellkräfte, was zu der Verschiebung der Resonanz führt.

Eine Verschiebung der Resonanz zu größeren Wellenlängen kann nach dem Aufbringen von Molekülen auf die Oberfläche von Nanoantennen beobachtet werden (Kapitel 3.3.5).

Die realen Gold-Nanoantennen Die Resonanzwellenlänge λ_{res} einer realen Gold-Nanoantenne ist größer als im Model einer idealen Antenne. Der Grund dafür ist, dass Strahlung in die Antennenoberfläche eindringen kann. Für Nanoantennen hängt die Resonanzwellenlänge vom ihren Querschnitt (Breite×Höhe) und ω_p der Plasmafrequenz des Materials ab, aus dem sie bestehen. Für eine zylinderförmige Antenne mit dem Radius r kann die Resonanzbedingung durch eine analytische Näherung von Lukas Novotny beschrieben werden [20]. Für die

⁴Im Prinzip ist es möglich, Nanoantennen auf Podesten herzustellen, jedoch ist der Prozess sehr aufwendig [18].

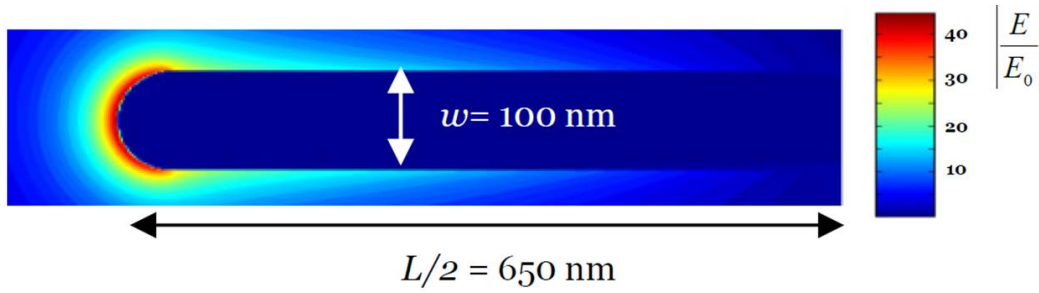


Abbildung 2.3: Die Nahfeldverteilung einer zylindrischen Gold-Nanoantenne mit abgerundeten Enden im Vakuum. Das lokale elektrische Feld E_{Lok} wurde auf die Feldstärke der einfallenden Strahlung E_0 normiert. Es konzentriert sich an den Enden der Nanoantenne. Das Bild stammt aus [19].

Näherung wird die Resonanzwellenlänge λ_{res} durch eine effektive Wellenlänge $\lambda_{res}(r, \omega_p, \epsilon_{eff})$ ersetzt, die von dem Radius r , der Plasmafrequenz ω_p und der effektiven Wellenlänge abhängt ϵ_{eff} . Für Nanoantennen der Länge L , die in dieser Arbeit benutzt werden, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$2L = \lambda_{eff} = a_1 + a_2 \cdot \lambda_{res}. \quad (2.10)$$

Die Parameter a_1 und a_2 lassen sich empirisch bestimmen.

2.2.3 Die Nahfeldverstärkung

Abb. 2.3 zeigt das Nahfeld einer Nanoantenne, die resonant angeregt wurde. Die Nanoantenne zeigt eine Überhöhung des lokalen Feldes E_0 im Vergleich zur Feldstärke E der einfallenden Strahlung. Die Feldverstärkung lässt sich auf zwei Effekte zurückführen: Erstens, die resonante Anregung, sie bewirkt, dass Energie in der Antenne über eine Schwingungsperiode hinaus gespeichert wird. Das führt zu einer Überhöhung der Feldstärke in der Nähe der Spitzen der Antennen. Die resonante Anregung lässt sich ebenfalls bei Nanopartikeln beobachten für deren Radius r im Verhältnis zur anregenden Wellenlänge λ gilt: $r \ll \lambda$. Diese Nanopartikel weisen plasmonische Resonanz im Sichtbaren auf. Der Realteil der dielektrischen Funktion eines Metalls ist im Sichtbaren wesentlich weniger negativ, was zu einer größeren Eindringtiefe führt und damit zu weniger Lokalisation der Strahlung an der Partikeloberfläche [12].

Zweitens, der lightning rod effect (Blitzableiter Effekt). Der lightning rod effect bewirkt, dass das elektromagnetische Feld an Ecken und Kanten von Nanoantennen besonders stark verstärkt wird [21]. Die längliche Form und die starke Krümmung an den Antennenspitzen sind die Ursache für die Feldver-

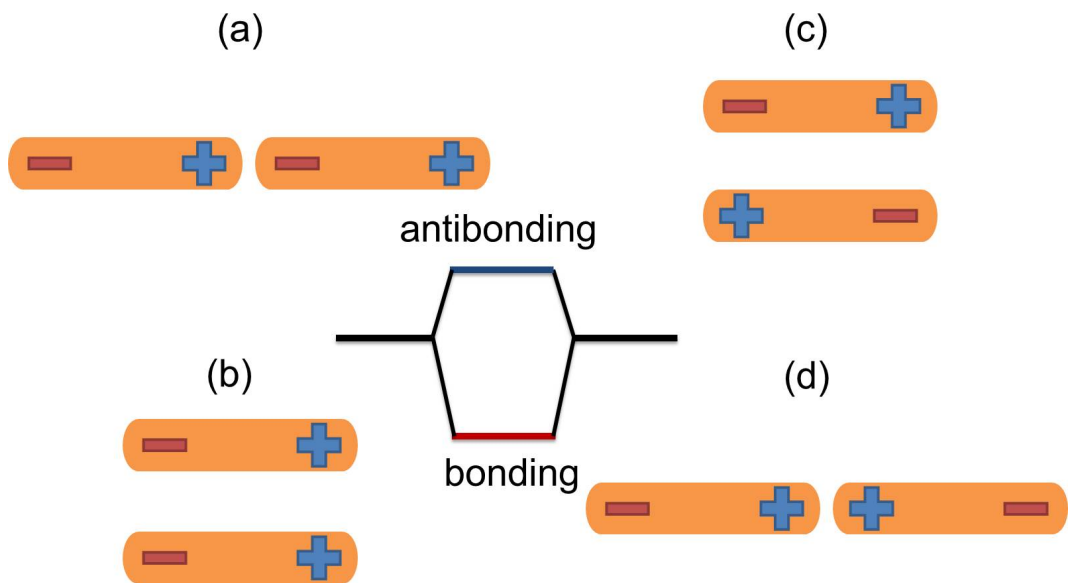


Abbildung 2.4: Die schematische Hybridisierung zwischen zwei Nanoantennen. In (a) und (c) ist der energetische Zustand abgesenkt und in (b) und (d) angehoben. (a) und (b) können beide im Infraroten angeregt werden. (c) und (d) sind nicht Infrarot aktiv.

stärkung, siehe in Abb. 2.3.

In Abb. 2.3 wird gezeigt, dass sich die Feldstärke hauptsächlich an den Spitzen der Nanoantenne konzentriert. Dieser Bereich wird Hotspot (heißer Punkt) genannt. Der Bereich A_{Hot} kann für eine zylindrische Nanoantenne mit Radius r mit $A_{\text{hot}} = 2 \cdot \pi \cdot r^2$ abgeschätzt werden. Die in dieser Arbeit benutzen Nanoantennen besitzen die Form eines Quaders, mit Breite B , Höhe H und Länge L , die Größe des Hotspots kann in guter Näherung mit $A_{\text{Hot}} = 2 \cdot H \cdot B$ abgeschätzt werden.

2.2.4 Die Wechselwirkung zwischen Nanoantennen

Befinden sich zwei resonant (in der Grundmode $l = 1$) angeregte Nanoantennen in der Nähe zueinander, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen ihnen. Die plasmonische Resonanzfrequenz wird dadurch verschoben und das Nahfeld verändert.

Die Verschiebung der plasmonischen Resonanzfrequenz kann in Analogie zur Hybridisierung von Molekülorbitalen gesehen werden [22]. In Abb. 2.4 wird die Hybridisierung schematisch dargestellt. Es kommt bei einer Annäherung

zwischen zwei Nanoantennen zu einer Hybridisierung der energetisch entarteten Zustände. Wie in der Molekülphysik entsteht ein bindender und antibindender Zustand. Der Effekt kann bei der Annäherung der Nanoantennen in x-(Kapitel 3.3.3) und y- Richtung (Kapitel 3.3.4) beobachtet werden.

In Abb. 2.4 wird die Verteilung der Ladung schematisch gezeigt. Die Wechselwirkung kann mit der Ladungsverteilung anschaulich verstanden werden. In Abb. 2.4 (a) kommt es in der Lücke zwischen den Antennen zu einer anziehenden Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Ladungen. Dadurch wird die Rückstellkraft innerhalb der Antenne verringert. Im Modell des harmonischen Oszillators wird deutlich, dass eine verringerte Rückstellkraft eine Verschiebung der Resonanz zu größeren Wellenlängen bedeutet. Die Argumentation für die anderen Fälle ist äquivalent. Das resultierende Dipolmoment in Abb. 2.4 (c) und (d) ist null. Damit können diese Moden nicht mit elektromagnetischer Strahlung angeregt werden. Das gilt jedoch nur für senkrechten Einfall [23] und auch, wenn die Nanoantennen symmetrisch sind. Falls die Symmetrie durch Defekte gebrochen ist, ist es möglich, auch diese Moden anzuregen [24].

2.2.5 Die Nanoantennen-Felder

Alle in dieser Arbeit untersuchten Nanoantennen sind periodisch in Feldern angeordnet. Damit wird erreicht, dass viele Nanoantennen gleichzeitig angeregt werden, was zu einer deutlichen Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (S/N) führt. Die Wechselwirkungen (Kapitel 2.2.4) wurden in der Arbeit untersucht und die Parameter der Nanoantennen-Felder für die gewünschten Eigenschaften optimiert.

Abb. 2.5 zeigt schematisch die Struktur eines Nanoantennen-Feldes. Ein Nanoantennen-Feld wird durch die Feld- und die Nanoantennen-Parameter beschrieben. Die Feldparameter sind: d_y ist der Abstand zwischen der Mitte zweier Nanoantennen senkrecht zur ihrer langen Achse und das Gap g_x ist der Abstand von zwei gegenüberliegenden Antennenspitzen. Die Nanoantennenparameter sind: Die Höhe H , die sich aus der Höhe des Goldes und der Haftschrift zusammen setzt, die Breite B und der Länge L der Nanoantennen.

Die Flächendichte in einem Nanoantennen-Feld lässt sich mit $A_{\text{FD}} = (L + g_x) \cdot (d_y)$ berechnen.

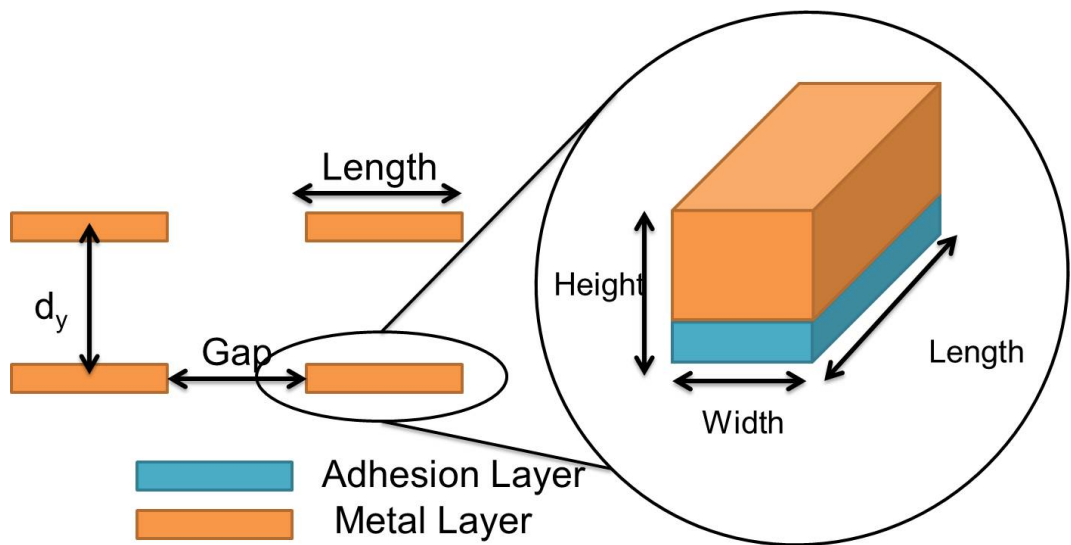


Abbildung 2.5: Die schematische Struktur eines Nanoantennen-Feldes. Im Bild sind die verschiedenen Parameter zu sehen, mit denen ein Nanoantennen-Feld beschrieben wird. Die Höhe der Nanoantennen ergibt sich aus der Höhe der Haftschiicht und die des Goldes zusammen.

2.3 Die Wechselwirkung zwischen Plasmonen und Molekülen

Wenn sich Moleküle auf der Oberfläche einer Nanoantenne befinden, kommt es zur einer Wechselwirkung zwischen Plasmonen und Molekülen. Es gibt dabei zwei Effekte: Erstens, kommt es durch das Molekül zu einer Änderung des Brechungsindexes in der Umgebung der Nanoantenne, was die plasmonische Resonanz verschiebt (Kapitel 3.3.5) und zweitens kann es zu einer direkten Kopplung zwischen Molekülschwingungen und Plasmonen kommen. Die Moleküle können dabei auf der Oberfläche chemisorbiert, wie das Molekül-ODT (Kapitel 5) oder physisorbiert sein, wie das Molekül-CBP (Kapitel 5).

2.3.1 Die oberflächenverstärkte Infrarot-Absorption

Bei der Oberflächenverstärkten Infrarot-Absorption (engl. surface enhanced infrared absorption (SEIRA)) werden die Absorptionsbanden von Molekülen verstärkt, indem die Moleküle auf Metalloberflächen aufgebracht werden. Der Effekt wurde zum ersten Mal 1980 auf Metallinseln beobachtet [1, 25]. Er lässt sich sowohl in Transmission als auch in Reflexion beobachten [26, 27]. Ein

2.3 Die Wechselwirkung zwischen Plasmonen und Molekülen

verwandter Effekt ist die Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (engl. surface enhanced Raman scattering (SERS)), die erstmals 1972 beobachtet wurde [28, 29] und ebenfalls auftritt, wenn Moleküle auf metallischen Oberflächen aufgebracht werden.

Es gibt zwei unterschiedliche Mechanismen, die für die Verstärkung verantwortlich sind, der Elektromagnetische- und der Chemische-Effekt. Für den Elektromagnetischen Effekt ist die raue Oberfläche des Metallinselfilms verantwortlich, sie ermöglicht Oberflächenplasmonen anzuregen. Die Oberflächenplasmonen generieren eine lokale Feldverstärkung [30, 31], die in SEIRA genutzt wird. In dieser Arbeit werden gezielt Metallinseln, die für eine lokale Feldverstärkung optimiert worden sind, mit Elektronenstrahlolithographie (Kapitel 5) hergestellt. Beim Chemischen-Effekt bilden die Moleküle und die Metalloberfläche einen Ladungstransferkomplex [32, 33]. Bei einem Ladungstransferkomplex kommt es zu einer Überlappung der elektronischen Orbitale vom Molekül und den Atomen der Metalloberfläche. Ein Analogon dazu ist die π -Bindung im Kohlenstoff. Ein Teil der Ladung geht vom Molekül auf das Metall über, oder umgekehrt.

Wie stark der jeweilige Effekt zu der Verstärkung der Infrarot-Absorption beiträgt, wird noch kontrovers diskutiert, aber es scheint, dass der Chemische-Effekt bei SERS eine bedeutende Rolle spielt [34, 35]. Die beiden anderen Moleküle CBP (Kapitel 5) und HTMG (Kapitel 5), von denen die Rede ist, sind hauptsächlich mit Van-der-Waals-Kräften an der Oberfläche physisorbiert, deswegen wird angenommen, dass der Ladungstransferkomplex bei ihren SEIRA-Signalen keine Rolle spielt.

2.3.2 Die Feldverstärkung

Eine Nanoantenne verstärkt das lokale Nahfeld \vec{E}_{Lok} im Verhältnis zum einfallenden Licht \vec{E}_0 (Kapitel 2.3). Der Verstärkungsfaktor des elektromagnetischen Feldes EF an der Oberfläche kann mit folgendem Ausdruck abgeschätzt werden:

$$EF = \frac{\vec{E}_{\text{Lok}}}{\vec{E}_0}. \quad (2.11)$$

Die Absorption hängt von $I_{\text{Abs}} \propto \vec{E}^2$ ab, damit lässt sich die Verstärkungsfaktor des Absorptionssignals durch den elektromagnetischen Verstärkungsfaktor

2 Theorie

EF_{SEIRA} abschätzen:

$$EF_{\text{SEIRA}} = EF^2 = \frac{\vec{E}_{\text{Lok}}^2}{\vec{E}_0^2} \quad (2.12)$$

In verschiedenen Messungen wurde gezeigt, dass Nanoantennen, Licht nicht nur absorbieren sondern auch streuen (Abb. 3.32). Die relative Reflexion einiger Nanoantennen-Felder, die in dieser Arbeit benutzt wurden, kann bis zu 70 % des Referenzwertes erreichen, der an einem Goldspiegel gemessen wird. Bei Messungen mit einem optischen Rasternahfeldmikroskop (engl. scanning nearfield optical microscope (SNOM)) konnte ebenfalls eine starke Streuung beobachtet werden [36]. Beides zusammen zeigt, dass die Streuung bei SEIRA berücksichtigt werden muss. Bei der Streuung werden Molekül und Nanoantenne als ein gekoppeltes plasmonisches System angesehen, in dem das Molekül die optischen Eigenschaften der Nanoantenne beeinflusst. Für die Feldverstärkung bei der Streuung EF_{SEIRS} gilt:

$$EF_{\text{SEIRS}} = \frac{\vec{E}_{\text{Lok}}^4}{\vec{E}_0^4} = EF^4. \quad (2.13)$$

Die Frage ob Gleichung (2.12) oder Gleichung (2.13) für nanoantennenverstärkte IR-Spektroskopie zutreffend ist oder ob je nach Molekülposition auf der Antenne das eine oder andere Modell die passendere Beschreibung liefert, muss noch abschließend geklärt werden. Um korrekt zu Beschreiben, empfiehlt es sich, nicht mehr von SEIRA, sondern von Oberflächenverstärkten Infrarot-Spektroskopie SEIRS (engl. surface enhanced infrared spectroscopy (SEIRS)) zu sprechen [37–40].

Um eine hohe Verstärkung zu erreichen sind Metallinseln nur bedingt geeignet. Zu einem weisen die Metallinseln unterschiedliche Formen und Größen auf, was zu plasmonischen Resonanzen bei unterschiedlichen Frequenzen führt, und zum anderen sind die Abstände zwischen den einzelnen Inseln nicht identisch, was zu einer ungleichmäßigen Verbreiterung der Resonanzen führt [19].

Um diese Signalverstärkung EV_{SEIRS} zu optimieren, ist dazu übergegangen worden Metallinseln in einer definierten Form und einem definierten Abstand untereinander herzustellen. Diese Metallinseln werden als Nanoantennen bezeichnet, sie können verschiedenste Formen aufweisen, zum Beispiel: Rechtecke, Dreiecke, Kreise. In dieser Arbeit, wurden quaderförmige Nanoantennen benutzt, die in Feldern nach einem bestimmten Muster angeordnet wurden (Abb. 3.13). Durch eine definierte Form und einen definierten Abstand untereinander (Kapitel 3.3), wird erreicht, dass alle Nanoantennen dieselbe Resonanzfrequenz

2.3 Die Wechselwirkung zwischen Plasmonen und Molekülen

und denselben Verstärkungsfaktor besitzen.

Es ist möglich das Babinetsche Prinzip [41] auszunutzen. Das Babinetsche Prinzip besagt vereinfacht, dass sich die Beugungsbilder von zwei zueinander komplementären Blenden (Nanoantenne und Nanoschlitz) in erster Näherung identisch sind. Damit sollte sich die plasmonische Resonanz von Nanoantennen und Nanoschlitz ähnlich verhalten und es sollte ebenfalls eine Verstärkung des SEIRS-Signals zu beobachten sein [42, 43]. Dieser Ansatz wird von den Kollegen des Autors aus der Forschungsgruppe Pucci verfolgt [44].

Ob die Absorption oder Streuung der dominante Effekt in der Gleichung (2.12,2.13) ist, hängt unter anderem von der Form der Nanoantenne ab. Es hat sich experimentell erwiesen, dass eine Höhe von 60 nm (55 nm Au + 5 nm Cr₂O₃) und Breite von 60 nm für die Verstärkung des SEIRS-Signals am günstigsten ist.

2.3.3 Die Linienform

In verschiedenen Messungen wurden auf metallischen Inselfilmen asymmetrische SEIRA Signale gefunden [31, 45–47]. Diese können mit Effektiven-Medien-Modellen [48, 49] verstanden werden [31]. Dieses Modell wird genutzt, um vorherzusagen, wie sich der Brechungsindex für Licht verhält, wenn es mit Strukturen wechselwirkt, die viel kleiner sind als die Wellenlänge des Lichtes.

Diese Beschreibung reicht für die SEIRS-Messung mit Nanoantennen nicht aus. Um sie zu verstehen nutzt man den Fanoeffekt [50]. Das Modell wurde von Ugo Fano entwickelt, um asymmetrische Linienformen, die bei inelastischer Streuung von Elektronen an Gasen oder bei der Photoelektronenspektroskopie auftreten, zu erklären. Die Ursache für die Linienformen bei Gasen sind Resonanzeffekte, die durch die Wechselwirkung zweier Endzustände auftreten. Einer ist ein Kontinuum von Zuständen und der anderer ein diskreter Endzustand. Bei SEIRS bildet die plasmonische Anregung der Nanoantennen ein Quasi-Kontinuum und die Vibrationsbanden von Molekülen den diskreten Zustand. Das resultierende Fanoprofil $f(q,e)$ kann mit dieser Formel beschrieben werden [50]:

$$f(q,e) = \frac{(q + e)^2}{1 + e^2}. \quad (2.14)$$

q ist der Asymmetrie Faktor, für e gilt $e = 2 \cdot (\omega - \omega_{\text{vib}})/\gamma$, ω ist die Frequenz, ω_{vib} ist die Frequenz der Molekülschwingung und γ ihre Dämpfung. q ändert sich in Abhängigkeit von der Phase zwischen dem Kontinuum und der Molekülschwingung [51]. Die aus der Gleichung (2.14) resultierenden Linienformen

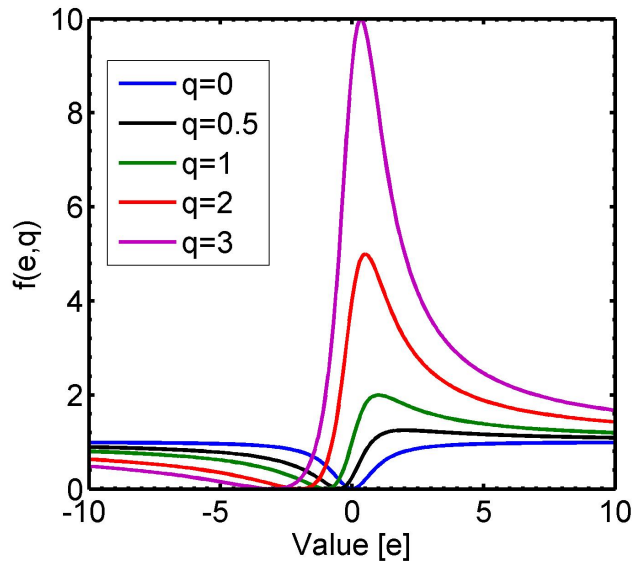


Abbildung 2.6: Die Abbildung zeigt, die mit der Gleichung (2.14) bestimmten asymmetrischen Linienformen, für unterschiedliche Werte von q . Der Wert von q wurde zwischen 0 und 3 variiert.

finden sich in Abb. 2.6.

Die Basislinie in Abb. 2.6 befindet sich für alle q bei 1. Das Maximum von $f(e, q)$ liegt bei $q^2 + 1$. Die Form der Linien ändert sich zwischen $q=0$ und $q=3$ von einem Minimum zu einem Maximum. Ein ähnliches Verhalten lässt sich bei den ODT-Banden in Abb. 3.5.2 beobachten. Die Form des SEIRS-Signals von ODT ändert sich in Abhängigkeit von der Lage der ODT-Banden bezüglich der plasmonischen Resonanz.

2.3.4 Der Verstärkungsfaktor

Der Verstärkungsfaktor EF in der Gleichung (2.13) lässt sich nicht direkt bestimmen, aber es ist möglich einen Verstärkungsfaktor für das SEIRS-Signal der Vibrationsbanden EF_{Signal} des Moleküls anzugeben. Dieser Faktor gibt das Verhältnis zwischen dem Signal der nicht verstärkten Molekularen-Vibrationsbanden M_{Ref} in relativer Transmission oder Reflexion und dem Signal der durch die Nanoantennen verstärkten Molekularen-Vibrationsbanden M_{Ver} an.

Bei den Molekülen CBP und HTMGTT wird für M_{Ref} eine Transmissionsmessung und bei ODT und PFDT ein IRRAS-Reflexions-Signal (Kapitel 5) verwendet. Das Molekülsignal entspricht dem Unterschied zwischen Maximum und Minimum nach einer Basislinienkorrektur (Kapitel 5). Bei einer Basislinienkorrektur wird das Molekülsignal bestimmt, indem aus der Messkurve eines Nanoantennen-Feldes mit Molekülsignalen, eine Kurve ohne die Molekülsignale

2.3 Die Wechselwirkung zwischen Plasmonen und Molekülen

berechnet wird. Die berechnete Kurve wird von der gemessen abgezogen und das Ergebnis ist das Molekülsignal.

Es muss dabei berücksichtigt werden, dass bei einer Transmissionsmessung die gesamte Oberfläche A_O zum Molekülsignal beiträgt, während bei einer Nanoantenne das Signal vom Hotspot (Kapitel 2.2.3) stammt, dem Bereich der Nanoantenne an dem das Nahfeld am stärksten ist. A_O entspricht im Fall einer einzelnen Nanoantenne der Größe der Blende und im Fall eines Nanoantennen-Feldes der Flächendichte $A_{FD} = d_y \cdot (L + g_x)$, die durch die Länge L der Nanoantennen, das Gap g_x zwischen zwei Nanoantennen in x-Richtung und d_y den Abstand in y-Richtung angegeben wird. In dieser Arbeit werden quaderförmige Nanoantennen verwendet, damit kann die Größe des Hotspots mit $A_{Hot} = 2 \cdot L \cdot H$ abgeschätzt werden. B ist die Breite der Nanoantennen und H die Höhe. Das Molekülsignal wird durch den Brechungsindex der Referenz n_{Ref} und der Probe n_{Ver} um den Faktor $(1 + n_{Ver}) / (1 + n_{Ref})$ modifiziert [52]. Bei der Transmission ist die Stärke des Molekülsignals proportional zur Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche. Unter der Annahme, dass die Molekülschicht isotrop ist, folgt, dass sich die Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche linear zur Schichtdicke N verhält. Falls die Schichtdicken auf der Referenz N_{Ref} und Probe N_{Ver} unterschiedlich sind, muss dies ebenfalls berücksichtigt werden.

Für den Fall einer Transmissionsmessung ergibt sich damit für EF_{Signal} [3]:

$$EF_{Signal} = \frac{M_{Ver}}{M_{Ref}} \cdot \frac{A_{FD}}{A_{Hot}} \cdot \frac{(1 + n_{Ver})}{(1 + n_{Ref})} \cdot \frac{(N_{Ref})}{(N_{Ver})}. \quad (2.15)$$

M_{Ref} ist Signal der nicht verstärkten Molekularen-Vibrationsbanden in relativer Transmission oder Reflexion und M_{Ref} das Signal der durch die Nanoantennen verstärkten Molekularen-Vibrationsbanden.

Für den Fall, dass eine selbst organisierende Monolage (engl. self-assembled monolayer (SAM)) (Kapitel 5) benutzt wird, wird das resultierende Molekülsignal für die Referenz mit IRRAS (Kapitel 5) bestimmt [53]. Für diese Messung wird das SAM auf einen Goldspiegel⁵, der sich auf Silizium befindet, aufgebracht [52]. Die Signalstärke in der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (engl. infrared-reflection absorption spectroscopy (IRRAS)) (Kapitel 5) wird in Vergleich zur Transmission verstärkt.

IRRAS ist eine erprobte Probentechnik der Infrarotspektroskopie für die zerstörungsfreie Untersuchung von dünnen Schichten [54, 55]. IRRAS ist eine Kombination von Transmission und Reflexionsmessung. Eine dünne Schicht des zu untersuchenden Moleküls wird auf ein metallisches Substrat aufgetragen, siehe Abb. 5.8. Infrarotstrahlung wird auf den Spiegel unter streifenden Einfall

⁵Ein flaches Goldsubstrat mit der Schichtdicke von 200 nm Au+ 1 nm Chromhaftschrift.

2 Theorie

geschickt, dabei am metallischen Substrat reflektiert und durchläuft damit die Molekülschicht zweimal.

Die Reflexion an der metallischen Oberfläche, gibt einen Faktor von zwei, der streifende Einfallswinkel einen Faktor von $\sin^2(\phi)/\cos(\phi)$ [56, 57] und der Faktor fällt $1/(1 + n_{\text{Ref}})$ weg, da das Molekülsignal auf der Referenz durch das Substrat nicht abgeschwächt wird. Da ein SAM benutzt wird, bildet sich auf der Goldoberfläche eine Monolage, die Schichtdicke N spielt keine Rolle mehr. Sie sollte für den Goldspiegel und die untersuchten Gold-Nanostrukturen identisch sein. Für den Verstärkungsfaktor EF_{Signal} gilt damit:

$$EF_{\text{Signal}} = \frac{M_{\text{Ver}}}{M_{\text{Ref}}} \cdot \frac{A_{\text{FD}}}{A_{\text{hot}}} \cdot (1 + n_{\text{Ver}}) \cdot 2 \cdot \frac{\sin^2(\phi)}{\cos(\phi)}. \quad (2.16)$$

Für die Berechnung von EF_{Signal} von ODT wurde eine IRRAS-Messung benutzt. M_{Ref} für ODT beträgt dabei 0,34% [30] und der Winkel $\phi = 83^\circ$.

2.4 Die Emissionscharakteristik einer Nanoantenne

Im Jahre 1909 beschäftigte sich Sommerfeld als einer der ersten mit dem Verhalten eines Dipols über einer verlustbehafteten Oberfläche [58]. Die meisten der späteren Arbeiten zu diesem Thema basieren auf seinen Überlegungen. Eine resonante Nanoantenne im Infraroten oder Sichtbaren kann in Analogie zu einer Radioantenne gesehen werden [59–61]. Von dieser Annahme ausgehend ist es möglich, die Emission einer Nanoantenne anhand eines Dipols zu berechnen.

2.4.1 Die theoretische Beschreibung der Emission eines Dipols

Um die Emissionscharakteristik eines einzelnen Dipols im Vakuum oder auf einer Oberfläche zu berechnen, wurde das Model eines klassischen Oszillierenden Dipols benutzt. Das in dieser Arbeit benutzte Model stammt aus den Artikeln [62–64].

In den Artikeln wird angenommen, dass der Dipol in einem Medium 1 eingebettet ist, das sich vor einem Halbraum mit einem Medium 2 befindet, welches über eine andere dielektrische Permittivität verfügt. Die von einem Dipol ausgestrahlte Emission besteht aus einer Superposition von senkrecht I_s und parallel I_p polarisierten elektromagnetischen Wellen, die unabhängig voneinander betrachtet werden. Zwecks Vereinfachung wurde vom Autor angenommen, dass die magnetischen Komponenten der elektromagnetischen Wellen keine Rolle spielten und dass sich der Dipol in der xy -Ebene zwischen Medium 1 mit dem Brechungsindex n_1 und Medium 2 mit dem Brechungsindex n_2 befindet. Der Dipol ist parallel zur y -Achse ausgerichtet. Zur Beschreibung der Emission in alle drei Raumrichtungen werden Kugelkoordinaten mit dem Azimutwinkel ϕ und dem Polarwinkel θ genutzt. Für die zwei Medien werden folgende Parameter definiert: $n = n_2/n_1$, ϕ_1 und ϕ_2 , zwischen denen der Zusammenhang $\sin(\phi_1) = n \cdot \sin(\phi_2)$ besteht. Mit diesen Annahmen folgt aus den Artikeln [62–64] für I_s und I_p in das Medium 2:

$$I_s = \frac{3}{2 \cdot \pi} \frac{n^3 \cdot \cos^2(\phi_2) \cdot \sin^2(\theta)}{(n \cdot \cos(\phi_2) + \cos(\phi_1))^2}, \quad (2.17)$$

$$I_p = \frac{3}{2 \cdot \pi} \frac{n^3 \cdot (\cos(\phi_2) \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\phi_1))^2}{(\cos(\phi_2) + n \cdot \cos(\phi_1))^2}. \quad (2.18)$$

2 Theorie

Für den Fall, dass $n_2 > n_1$ gilt, existiert ein Winkel der Totalreflexion $\phi_{\text{Kritisch1}} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$ für Medium 2. Lichtwellen, die unter einem höheren Winkel als $\phi_{\text{Kritisch1}}$ auf die Oberfläche treffen, können das Medium nicht mehr verlassen. Die Emissionscharakteristik wird in dem Bereich $\phi_2 > \phi_{\text{Kritisch1}}$ durch ein zweites Set von Gleichungen beschrieben. Für I_s und I_p folgt:

$$I_s = \sin^2(\theta) \cdot \frac{3}{2 \cdot \pi} \frac{n^3}{n^2 - 1} \cdot \cos^2(\phi_2), \quad (2.19)$$

$$I_p = \cos^2(\theta) \cdot (n^2 \cdot \sin^2(\phi_2)) \cdot \frac{3}{2 \cdot \pi} \frac{n^3}{n^2 - 1} \frac{\cos^2(\phi_2)}{(1 + n^2) \cdot \sin^2(\phi_2)}. \quad (2.20)$$

Für I_s und I_p im Medium 1 gilt:

$$I_s = \frac{3}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{\cos^2(\phi_1) \cdot \sin^2(\theta)}{(n \cdot \cos(\phi_2) + \cos(\phi_1))^2}, \quad (2.21)$$

$$I_p = \frac{3}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{n^3 \cdot (\cos(\phi_1) \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\phi_2))^2}{(\cos(\phi_2) + n \cdot \cos(\phi_1))^2}. \quad (2.22)$$

Für den Fall, dass $n_1 > n_2$ gilt, existiert äquivalent ein Winkel der Totalreflexion $\phi_{\text{Kritisch2}}$ für Medium 2. Die Emissionscharakteristik wird durch ein zweites Set von Gleichungen beschrieben:

$$I_s = \frac{3}{2 \cdot \pi} \frac{\sin^2(\theta) \cdot (\cos^2(\phi_1))}{(1 - n^2)}, \quad (2.23)$$

$$I_p = \cos^2(\theta) \cdot (\sin^2(\phi_1)) \cdot \frac{n^2}{((1 + n^{-2}) \cdot \sin^2(\phi_1) - 1)} \frac{3}{2 \cdot \pi} \frac{\cos^2(\phi_1)}{(1 - n^2)}. \quad (2.24)$$

2.4.2 Die Emission eines Dipol in einem homogenen Medium

In Abb. 2.7 wird die Emission eines Dipols gezeigt, dessen Dipolmoment parallel zur y -Achse ausgerichtet ist. Die Simulation zeigt die Emission eines Dipols im Fernfeld. Das Volumen der Intensität wurde auf 1 normiert. Die Farben geben die Intensität der Emission des Dipols in alle Raumrichtungen an.

Die Emissionscharakteristik besitzt die Form eines Torus. Das Minimum befindet sich parallel zur y -Achse und das Maximum senkrecht dazu in der

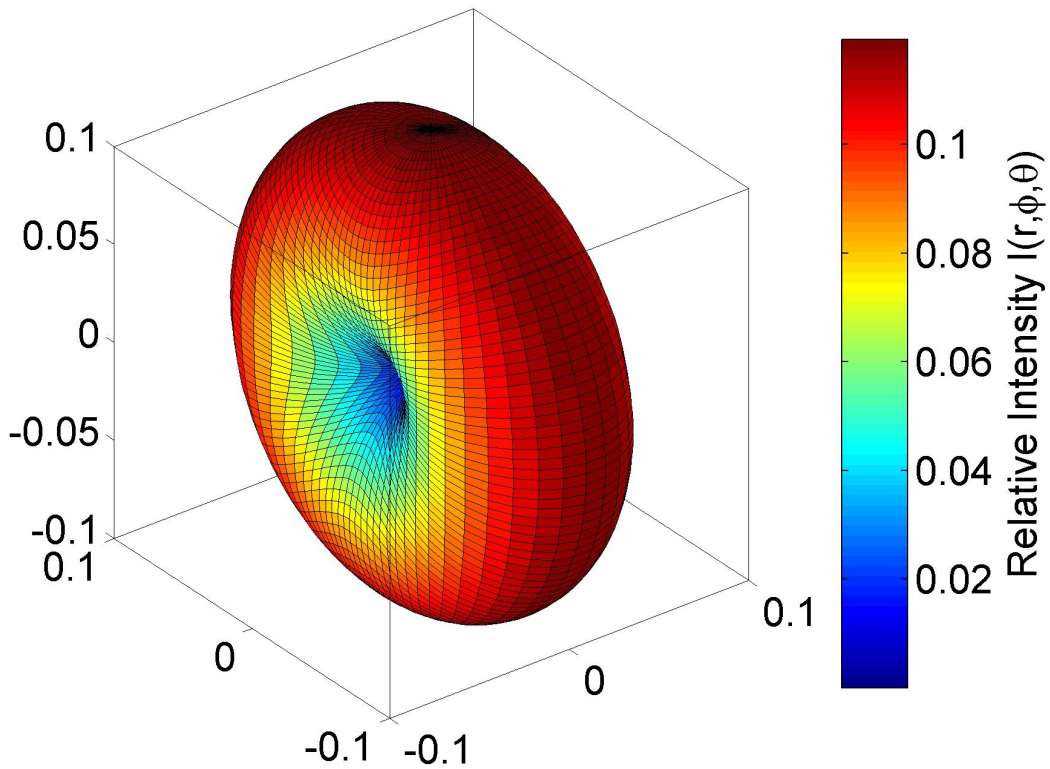


Abbildung 2.7: Die Simulation der Emissionscharakteristik eines Dipols innerhalb eines homogenen Mediums. Die Farben geben die Intensität (r, ϕ, θ) der Emission in alle Raumrichtungen an.

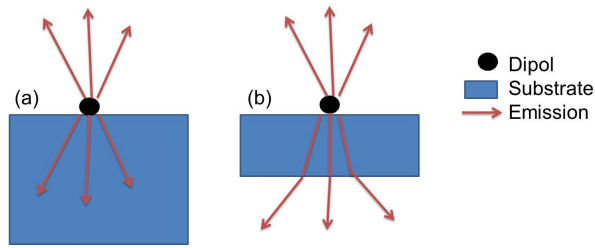


Abbildung 2.8: In (a) wird die schematische Darstellung der Emission eines Dipol auf der Oberfläche eines Mediums und (b) auf der Oberfläche eines Substrates gezeigt.

xz -Ebene. Die Abb. 2.7 wurde mit den Gleichungen aus Kapitel 2.4.1 mit einem selbstgeschriebenen Algorithmus in alle drei Raumdimensionen mit dem Programm Matlab (The MathWorks GmbH (R2013b), Version 8.2) berechnet. Der Algorithmus findet sich im Anhang 5. Um die Emissionscharakteristik eines Dipols in einem homogenen Medium zu berechnen, setzt man $n_1 = n_2$.

2.4.3 Die Emission eines Dipols auf einer CaF_2 -Substrat

In Abb. 2.8 wird die Emission eines Dipols auf der Oberfläche zwischen zwei Medien gezeigt, die in Abb. 2.9 simuliert wird.

In Abb. 2.9 (a) wird die Emissionscharakteristik eines Dipols auf der Oberfläche zwischen Vakuum (oben) und CaF_2 (unten) gezeigt. Das Volumen der Intensität wurde auf 1 normiert. Die Emission in das CaF_2 ist viel stärker als in das Vakuum und hat eine andere Form. Im Vakuum besitzt die Emission die Form einer Kugel und im CaF_2 die von zwei Keulen. Die Ursache, für die sonderbare Keulen Form, ist die Totalreflexion. Der Winkel der Totalreflexion ist für CaF_2 $\theta_{\text{Kritisch CaF}_2} = 48^\circ$, das Maximum der beiden Keulen befindet sich bei diesem Winkel. Die Emission eines Dipols in einem homogenen Medium ist torusförmig (Abb. 2.7). Auf der Grenzfläche zwischen zwei Medien wird ein Großteil der Energie des Dipols in den Bereich bis zur Totalreflexion komprimiert, was zu der Form der Keulen führt.

In Abb. 2.9 (b) wurde die Emissionscharakteristik eines Dipols auf einem CaF_2 -Substrat (mitte) im Vakuum (oben und unten) simuliert. Das Volumen der Intensität wurde auf 1 normiert. Der Unterschied zwischen Medium und Substrat ist, dass das Substrat endlich ist und damit eher einer Probe entspricht, die in dieser Arbeit benutzt wurde. Um den Effekt der Grenzfläche zwischen Substrat und Vakuum zu berechnen, wird das Snelliussche Brechungsgesetz genutzt und das Ergebnis ist der Term (2.25). Der Term (2.25) beschreibt den Effekt der Grenzfläche zwischen den CaF_2 und dem Vakuum auf die Emission:

$$S = \frac{4 \cdot \cos(\phi_1)^2}{(\cos(\phi_2) + 1/n \cdot \cos(\phi_1))^2 \cdot n^3}. \quad (2.25)$$

2.4 Die Emissionscharakteristik einer Nanoantenne

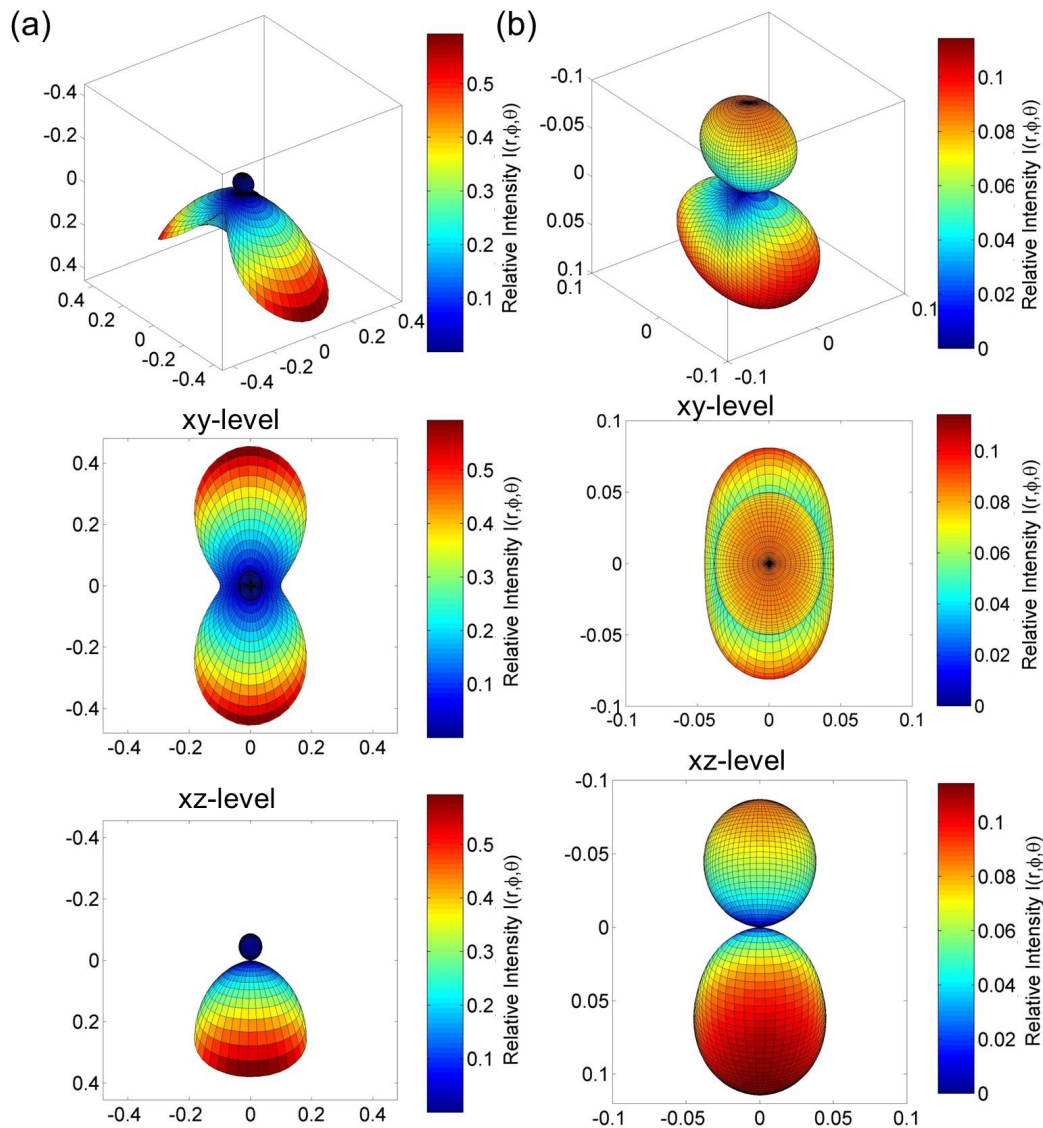


Abbildung 2.9: In (a) wird die Simulation der Emissionscharakteristik eines Dipols auf der Oberfläche von CaF_2 in das Vakuum erweitert werden und in (b) die Emissionscharakteristik eines Dipols auf der Oberfläche eines CaF_2 -Substrates im Vakuum. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse der Simulation wurden jeweils zwei Bilder unter (a) und (b) in der Perspektive der xy -Ebene und xz -Ebene hinzugefügt.

Mit diesem Term ist es möglich, den Effekt einer Grenzfläche zu berechnen. Die Gleichungen (2.17), (2.18) für das zweite Substrat werden um den Term (2.25) erweitert. Die Gleichungen (2.19, 2.20), die die Emission bei einem höheren Winkel als den Winkel der Totalreflexion beschrieben, müssen durch den Term nicht erweitert werden, da Licht das unter einem höheren Winkel als den Winkel der Totalreflexion emittiert wird, das Substrat nicht verlassen kann und somit für die Brechung der Emission nicht relevant ist.

In Abb. 2.9 (b) wird gezeigt, dass die Emission durch das Substrat stärker als die Emission in das Vakuum ist. Die Form ist in beiden Fällen in etwa identisch. Die Ursache für die stärkere Emission durch das Substrat, ist die Tatsache, dass die Emission hauptsächlich in das Substrat stattfindet (Abb. 2.9 (a)). Der Unterschied zwischen den beiden Seiten ist dabei aber nicht so stark wie aus Abb. 2.9 (a) erwartet, da ein Teil des Lichtes unter einem Winkel emittiert wird, für den gilt $\theta > \theta_{\text{Kritisch}}$. Dieses Licht kann das Substrat nicht verlassen und trägt nicht zur Emission bei. Für das Verhältnis zwischen der Emission durch das Substrat und in das Vakuum gilt:

$$V = \frac{4 \cdot \cos(\phi_2)^2}{(\cos(\phi_2) + 1/n \cdot \cos(\phi_1))^2}. \quad (2.26)$$

2.4.4 Die Emission eines Dipol-Feldes

Um die Emissionscharakteristik eines Dipol-Feldes zu berechnen wurden die Gleichungen aus Kapitel 2.4.1 um einen Gitterterm (2.27) erweitert, der die Interferenz von Dipolen im Fernfeld beschreibt. N ist die Anzahl der Dipole und $\delta\phi/2$ ist die Phasenverschiebung zwischen den einzelnen Dipolen. Über die Phasenverschiebung lässt sich die Entfernung zwischen den Dipolen einstellen. Alle Gleichungen in Kapitel 2.4.1 müssen um den Term (2.27) erweitert werden:

$$G = \frac{(\sin(N \cdot \delta\phi/2))^2}{(N \cdot \sin(\delta\phi/2))^2}. \quad (2.27)$$

In Abb. 2.10 wird die Emissionscharakteristik eines Dipol-Feldes auf der Oberfläche eines CaF_2 -Substrates gezeigt. Die Dipole sind quadratisch im Abstand von $\lambda/2$ angeordnet. In (a) wird ein Dipol-Feld aus 2×2 Dipolen gezeigt und in (b) eines aus 4×4 Dipolen. Die Form wandelt sich von der Kugel bei einem einzelnen Dipol zu einer Keule bei einem Dipol-Feld aus 4×4 Dipolen. Die Emission eines Nanoantennen-Feldes mit 100-1000 Nanoantennen sollte praktisch in die Richtung der Anregung gerichtet sein. Es gilt Einfallswinkel=Ausfallswinkel, wird das Dipol-Feld unter einem Winkel α angeregt, emittiert es auch unter diesem Winkel.

2.4 Die Emissionscharakteristik einer Nanoantenne

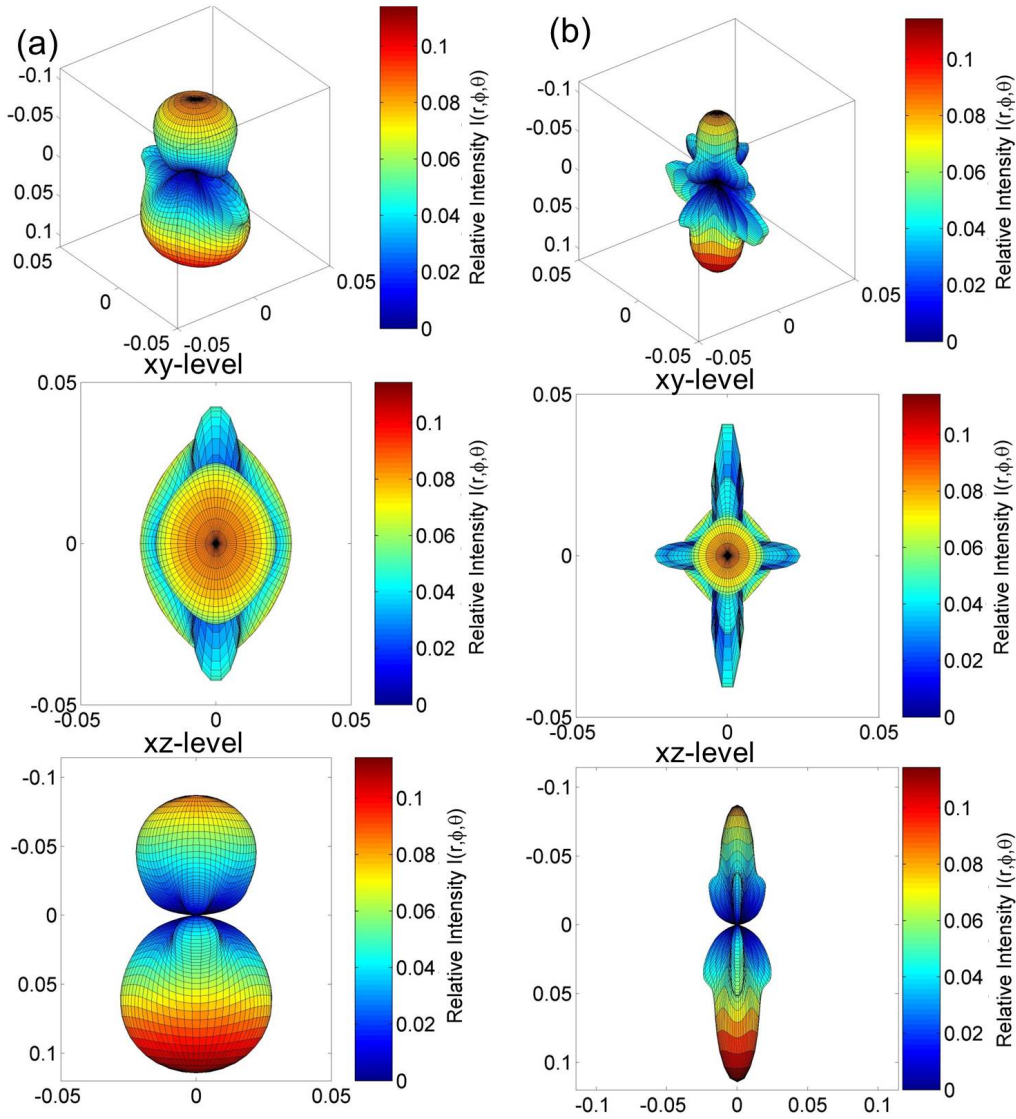


Abbildung 2.10: In (a) wird die Simulation der Emissionscharakteristik eines Dipol-Feldes aus 2×2 Dipolen auf der Oberfläche eines CaF_2 -Substrates gezeigt und in (b) die Simulation der Emissionscharakteristik eines Dipol-Feldes aus 4×4 Dipolen auf der Oberfläche eines CaF_2 -Substrates. Die Dipole sind quadratisch im Abstand von $\lambda/2$ angeordnet. Die Farben geben die Intensität der Emission in die drei Raumrichtungen an, die Intensität ist in der Farbskala aufgetragen. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse wurden jeweils zwei Bilder unter (a) und (b) in der Perspektive der xy -Ebene und xz -Ebene hinzugefügt.

3 Experimentelle Ergebnisse

3.1 Die Messmethoden

In diesem Kapitel wird näher auf die verschiedenen experimentellen Methoden eingegangen, welche zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Proben genutzt wurden. Diese Methoden können in zwei Kategorien aufgeteilt werden.

Die Messgeräte, mit denen die optischen Eigenschaften der Proben im Infrarotbereich untersucht werden. Zu ihnen gehören die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Mikroskop (engl. Fourier transform infrared spectroscopy microscope (FTIRSM)) (Kapitel 3.1.1) und das Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop (engl. infrared quantum cascade laser microscope (IR-QCLM)) (Kapitel 3.1.2).

Die Messgeräte, mit denen die Eigenschaften der Nanostrukturen, wie Oberflächenbeschaffenheit, Breite, Höhe, Länge, usw. untersucht werden. Zu ihnen gehören das Rasterelektronenmikroskop (engl. scanning electron microscope (SEM)) (Kapitel 3.1.3) und das Atomkraft Mikroskop (engl. atomic force microscope (AFM))(Kapitel 3.1.4).

3.1.1 Das Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Mikroskop

Die Infrarot-Messungen wurden mit einem IR-Mikroskop (Bruker Hyperion 1000), der an einem FTIRS (Bruker Tensor 27) gekoppelt war, durchgeführt. Mittels IR-Mikroskopie können Flächen in der Größenordnung von einigen μm^2 im Infrarot-Bereich untersucht werden. Das geschieht indem ein Teil des Infrarot-Strahls durch eine Blende¹, die sich im Strahlengang befindet, abgeblockt wird.

Das FTIRS besteht, wie in Abb. 3.1) beschrieben, aus drei Hauptkomponenten. Einer Infrarotquelle, die im Falle des benutzen Aufbaus einem Siliziumcarbid (engl. silicium carbide, (SiC)) Stück entspricht, das auf etwa 1500 °C elektrisch erwärmt wird. Die Lichtquelle wird als ein Globalar bezeichnet. Mit

¹Die kleinste ist 9 μm groß, und damit der Spot der auf der Oberfläche beleuchtet wird.

3 Experimentelle Ergebnisse

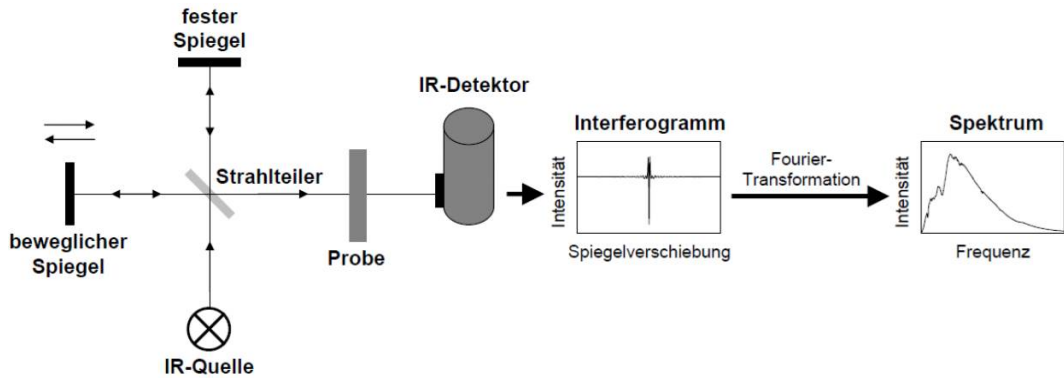


Abbildung 3.1: Der Schematische Aufbau eines FTIRS Spektrometers. Das Interferogramm zeigt die vom Detektor gemessene Intensität, die über die Spiegelverschiebung aufgetragen wird. Das Interferogramm wird mit einer Fourier-Transformation in ein Spektrum umgewandelt. Die Abbildung stammt aus [65].

einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten Quecksilber-Cadmium-Tellurid (engl. mercury cadmium telluride (MCT)) Detektor, wird die Intensität des Infrarot-Signals gemessen. Das Herzstück des Aufbaus ist das Michelson-Interferometer. Das Licht von der Quelle wird dabei von einem Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Ein Teil des Lichtes wird zu einem beweglichen Spiegel gelenkt, der andere zu einem festen. Beide werden zurück zum Strahlteiler reflektiert und interferieren. Nähere Informationen zum Aufbau finden sich in [10, 65].

Während einer Messung wird der bewegliche Spiegel über eine Strecke Δx verfahren und am Detektor ein Interferogramm (Abb. 3.1) aufgenommen. Durch die Änderung der Weglänge in einem der Teilstrahlen kommt es zur konstruktiven oder destruktiven Interferenz. Dies führt zu einer Intensitätsmodulation am Detektor, die von Δx abhängt. Im Falle von monochromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{k_0}$ kann die Intensitätsmodulation durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$I(\Delta x) = I_0 \cdot (1 + \cos(k\Delta x)). \quad (3.1)$$

Im Falle einer breitbandigen Lichtquelle wie einem Global besitzt jede Wellenlänge eine unterschiedliche Intensitätsmodulation außer beim Punkt ($\Delta x = 0$), bei dem alle Wellenlängen konstruktiv interferieren. Diese Position wird auch Weißlichtposition genannt. Um die Intensität zu berechnen, wird über alle

Wellenlängen $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ integriert:

$$\begin{aligned} I(\Delta x) &= \int_0^\infty I_0(k)(1 + \cos(k\Delta x))dk \\ &= \int_0^\infty I_0(k)dk + \int_0^\infty I_0(k) \cos(k\Delta x)dk. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Das Ergebnis sind zwei Terme: Der erste ist eine Konstante, die von den verschiedenen Messparametern abhängt. Der zweite Term ist die Fourier-Transformierte der Intensitäten über das gesamte Frequenzspektrum. $I(\Delta x)$ entspricht dem Interferogramm, das alle spektralen Informationen enthält. Durch eine Rücktransformation kann das Interferogramm in ein Frequenzspektrum überführt werden:

$$I(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{ikx} I(\Delta x) d\Delta x. \quad (3.3)$$

Die mit dieser Methode erreichte spektrale Auflösung $\delta\tilde{\nu} = \frac{\delta k}{2\pi}$ hängt von der Länge der Verfahrestrecke des Spiegels $2\Delta x$ ab:

$$\delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2\Delta x}. \quad (3.4)$$

Diese Messmethode hat den Vorteil, dass mit ihr relativ schnell Spektren über einen großen Wellenlängenbereich aufgenommen werden können und dass eine wesentlich größere Lichtmenge am Detektor ankommt, da kein dispersives Element wie ein Gitter im Strahlengang mehr benötigt wird.

In der IR-Spektroskopie wird Energie in Wellenzahlen mit $\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Diese Einheit ist mit der Frequenz ν , der Wellenlänge λ , der Energie E , dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar , der Lichtgeschwindigkeit c und der Kreiswellenzahl ω über folgende Relationen verknüpft:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{c} \nu = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c} \cdot \omega = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \hbar \cdot c} \cdot E. \quad (3.5)$$

Absolute Zahlenwerte sind in dieser Arbeit nicht relevant, deswegen wird der Wert $\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c}$ vernachlässigt und $\tilde{\nu} = \omega$ benutzt. Diese Einheit wird durchgehend in dieser Arbeit benutzt, sofern nicht explizit etwas anderes angegeben ist. In diesem Abschnitt wurde sie abweichend von der gängigen Notation mit k bezeichnet, um Missverständnisse zu vermeiden.

3 Experimentelle Ergebnisse

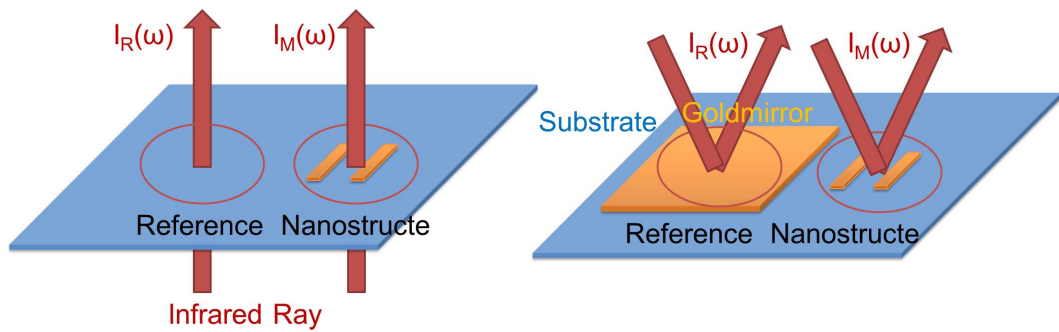


Abbildung 3.2: Die linke Abbildung zeigt eine schematische Messung des relativen Transmissionsvermögens und die rechte des relativen Reflexionsvermögens. Bei der Messung des Transmissionsvermögens wird als Referenz eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen-Felder und des Reflexionsvermögens ein Goldspiegel benutzt.

3.1.1.1 Die Messung mit dem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Mikroskop

Bei der Messung von optischen Eigenschaften von Nanostrukturen auf der Oberfläche einer Probe besteht das Problem, dass die gemessene Intensität am Detektor von diversen Effekten, wie der Luftfeuchtigkeit, dem Strahlengang und dem verwendeten Substrat bestimmt wird. Um diese Effekte zu kompensieren, wird zusätzlich zur Messung der Nanostruktur $I_M(\omega)$ eine Referenzmessung $I_R(\omega)$ an einer Stelle auf dem Substrat ohne Nanostrukturen durchgeführt (Abb. 3.2). Bei der Transmission befindet sich diese Stelle etwa 0.5 mm vom untersuchten Nanoantennen-Feld entfernt und bei der Reflexion wird ein Goldspiegel als Referenz benutzt. Der Goldspiegel wird zusammen mit den Nanoantennen, auf die Probe präpariert. Um das relative Transmissions- $T_{\text{Rel}}(\omega)$ oder Reflexionsvermögen $R_{\text{Rel}}(\omega)$ zu bestimmen, wird die Messung $I_M(\omega)$ auf die Referenz $I_R(\omega)$ normiert:

$$T_{\text{Rel}}(\omega) = \frac{I_M(\omega)}{I_R(\omega)} \quad R_{\text{Rel}}(\omega) = \frac{I_M(\omega)}{I_R(\omega)}. \quad (3.6)$$

Der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit das relative Transmissionsvermögen als die relative Transmission und das relative Reflexionsvermögen als relative Reflexion bezeichnet. Wenn bei einer relativen Transmission Referenz und Messung an derselben Stelle gemessen werden, gilt $I_R(\omega) = I_M(\omega)$. Hierbei erhält man eine 100%-Linie, das gleiche gilt für die relative Reflexion.

Bei einer Transmissions-Messung ist es nicht möglich festzustellen, ob das Signal durch gestreutes oder absorbiertes Licht erzeugt wurde, deswegen wird

die Extinktion $S(\omega)$ definiert, die beide Arten der Wechselwirkung umfasst:

$$S(\omega) = 1 - T_{\text{Rel}}(\omega). \quad (3.7)$$

3.1.1.2 Die Parameter einer Messung mit dem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Mikroskop

Die relevanten Parameter bei der Messung eines Spektrums mit dem FTIRSM sind: Die Anzahl der Messungen (Scan), die Größe der Blende, die Einstellung des Polarisators und Analysators und die Auflösung.

Als ein Scan wird eine einzelne Messung bezeichnet. Beim FTIRSM entspricht ein Scan einer periodischen Bewegung des beweglichen Spiegels (Abb. 3.1). Das Signal-Rausch-Verhältnis (engl. signal to noise ratio (S/N)) hängt von der Anzahl der Messungen \sqrt{N} ab und S/N_M dem Rauschen pro Messung [66]. S/N_{Gesamt} ist das Rauschen über alle Messungen. Der Zusammenhang zwischen S/N_{Gesamt} und S/N_M lautet:

$$S/N_{\text{Gesamt}} = S/N_M \sqrt{N}. \quad (3.8)$$

Um das S/N_{Gesamt} zu verbessern, muss die Anzahl der Messungen gesteigert werden.

Die Blende gibt die Größe der beleuchteten Fläche auf der Probe an und damit die Intensität des Lichtes, das am Detektor ankommt. Die Blende sollte in Verhältnis zu der zu beobachteten Struktur gewählt werden.

Im Strahlengang befinden sich zwei Polarisatoren. Der Polarisator ist vor der Probe und der Analysator hinter der Probe eingebaut. Die Polarisation sollte dabei parallel zur Längsachse der Nanoantennen gewählt werden, um die plasmonische Resonanz der Nanoantennen-Felder mit der optimalen Signalstärke messen zu können.

Ein weiterer Parameter ist die Auflösung, sie sollte entsprechend der spektralen Bandbreite der zu untersuchenden Anregung gewählt werden. Die spektrale Bandbreite einer plasmonischen Resonanz ist mehrere 100 Wellenzahlen groß, daher ist eine Auflösung von 8-16 cm^{-1} ausreichend. Die spektrale Bandbreite der Vibrationsbanden eines Moleküls ist im Normalfall eine Größenordnung kleiner, deswegen sollte eine Auflösung von 2 cm^{-1} gewählt werden. Zu beachten ist, dass das Rauschen umgekehrt proportional zur Auflösung zunimmt, wenn die Messzeit unverändert bleibt. Der Grund dafür ist, dass es bei einer höheren Auflösung mehr Messpunkte gibt. Um das Rauschen pro Messpunkt konstant zu halten, müssten entsprechend mehr Messungen vorgenommen werden. Dabei muss für jede Messung ein Kompromiss zwischen Auflösung und Messdauer gefunden werden.

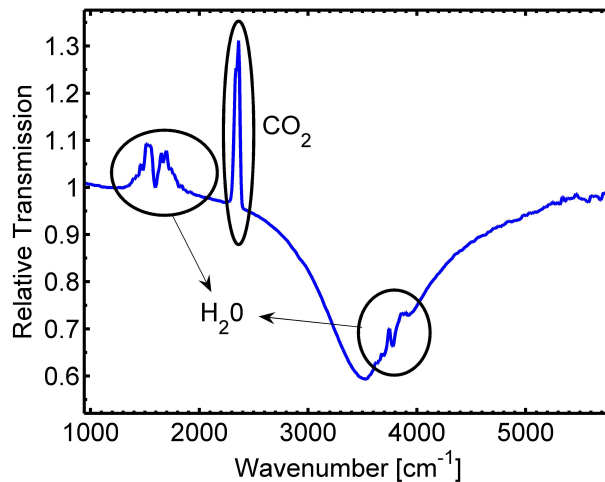


Abbildung 3.3: Eine Messung der relativen Transmission eines Nanoantennen-Feldes. Die H₂O-Banden und die CO₂-Banden lassen sich deutlich erkennen. Beide lassen sich sehen, weil sich die Bedingungen im Mikroskop sich zwischen der Messung der Referenz verändert haben. Als Referenz wurde eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen benutzt.

Wenn die relative Transmission beziehungsweise Reflexion gemessen wird, werden die Änderung des Messsignals zwischen Messung und Referenz beobachtet. Das gilt jedoch nur unter der Annahme, dass sich die Bedingungen in der Umgebung zwischen den beiden Messungen nicht verändern. Um möglichst stabile Bedingungen während einer Messung zu gewährleisten, wird das FTIRSM mit trockener Luft gespült. Damit sich stabile Bedingungen aufbauen können, sollte etwa eine halbe Stunde gewartet werden, bevor die Messung anfängt, ansonsten werden wie in Abb. 3.3, H₂O und CO₂-Banden auftauchen, die die Auswertung der Messergebnisse erschweren. Als Referenz wurde eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen benutzt.²

Für die Messung der relativen Transmission eines Nanoantennen-Feldes mit der Auflösung 2 cm⁻¹, 100 Scans³, einer Bandbreite von 800-8000 cm⁻¹ und mit einer Blende von 50.4 μm beträgt das spektrale Rauschen weniger als 0.15%. Das spektrale Rauschen entspricht dem Kehrwert von S/N. Für ein typisches Nanoantennen-Feld, das in dieser Arbeit gemessen wurde, beträgt die relative Transmission 20% im Minimum. Die geringe Transmission hat denselben Effekt wie eine geringere Anzahl von Messungen. Mit der Gleichung (3.8) folgt für das Rauschen des Nanoantennen-Feldes $0.15\% \cdot \sqrt{100/20} = 0.35$. Damit beträgt das $S/N = 100/0.35 = 298$ für ein Nanoantennen-Feld. Für eine weitere Verbesserung kann über mehr Messungen gemittelt oder eine größere

²Diese Messung soll lediglich die H₂O und CO₂-Banden zeigen, die auftauchen, falls keine stabile Bedingen herrschen. Deswegen wird an dieser Stelle verzichtet die Parameter des Nanoantennen-Feldes oder die der Messung anzugeben.

³Dauert etwa 92 Sekunden.

Blende gewählt werden, falls das untersuchte Nanoantennen-Feld groß genug ist.

Bei den Messungen mit dem FTIRSM werden in dieser Arbeit nur Auflösung und Anzahl der Scans genannt. Falls nicht ausdrücklich erwähnt, wird eine Blende mit $50.4\ \mu\text{m}$ und nur der Analysator mit einer Polarisation parallel zur Längsachse der Nanoantennen verwendet.

3.1.2 Das Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop

Als zweite optische Messgerät, wurde ein Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop (engl. infrared quantum cascade laser microscope (IR-QCLM)) verwendet [4]. Hierbei handelt es sich um einen Prototypen, welcher in Kooperation mit der Forschungsgruppe von Wolfgang Petrich des Kirchhoff-Institut für Physik (KIP) aufgebaut wurde [7, 8]. Der schematische Aufbau des Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskopes wird in Abb. 3.4 beschrieben. Eine fotografische Abbildung des Gerätes ist im Anhang 5.17 zu finden.

3.1.2.1 Der Aufbau des Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskops

Für das Gerät wird als Infrarotlichtquelle ein Quanten-Kaskaden-Laser (engl. quantum cascade laser (QCL)) (Type ÜT-8, Daylight Solutions Inc., San Diego, USA) mit einem durchstimmbaren Wellenzahlbereich von $1140\text{-}1440\ \text{cm}^{-1}$ verwendet. Der QCL ist gepulst. Mit der Laser-Control-Einheit ist es möglich, die Intensität, die Wellenlänge und die Dauer der Pulse zu verändern. Bei den für diese Messungen verwendeten Einstellungen beträgt die mittlere Laserleistung, die auf der Probe ankommt $10\ \text{mW}$. Der QCL läuft 10% der Zeit mit einer maximalen Intensität von $100\ \text{mW}$, das entspricht etwa $0.3\ \mu\text{W}$ pro Pixel in der IR-Kamera. Bei dieser Intensität wurde noch keine Beschädigung der Pixel beobachtet. Da der QCL bereits polarisiert ist, ist eine Polarisierung des Strahlengangs wie beim FTIRSM nicht mehr nötig.

Für die Bildgebung wird eine Infrarot-Kamera benutzt, die mit einem Mikrobolometer-Detektor⁴ arbeitet, der sich in der Brennebene befindet (focal plain array detector). Die Kamera ist in einem Bereich von $1170\text{-}1300\ \text{cm}^{-1}$ sensitiv. Der Bereich von $1300\text{-}1440\ \text{cm}^{-1}$ bleibt ungenutzt, da die optischen Komponenten der Kamera ab $1300\ \text{cm}^{-1}$ eine starke Absorption aufweisen. Im Bereich von $1140\text{-}1170\ \text{cm}^{-1}$ nimmt die Laserintensität so stark ab, dass dieser nicht mehr genutzt werden kann. Die Bilder wurden mit einer $f = 12.5\ \text{mm}$ Linse aufgenommen und besitzen eine Vergrößerung von 4:1, eine projizierte

⁴Die Kamera besitzt 640×480 Pixel.

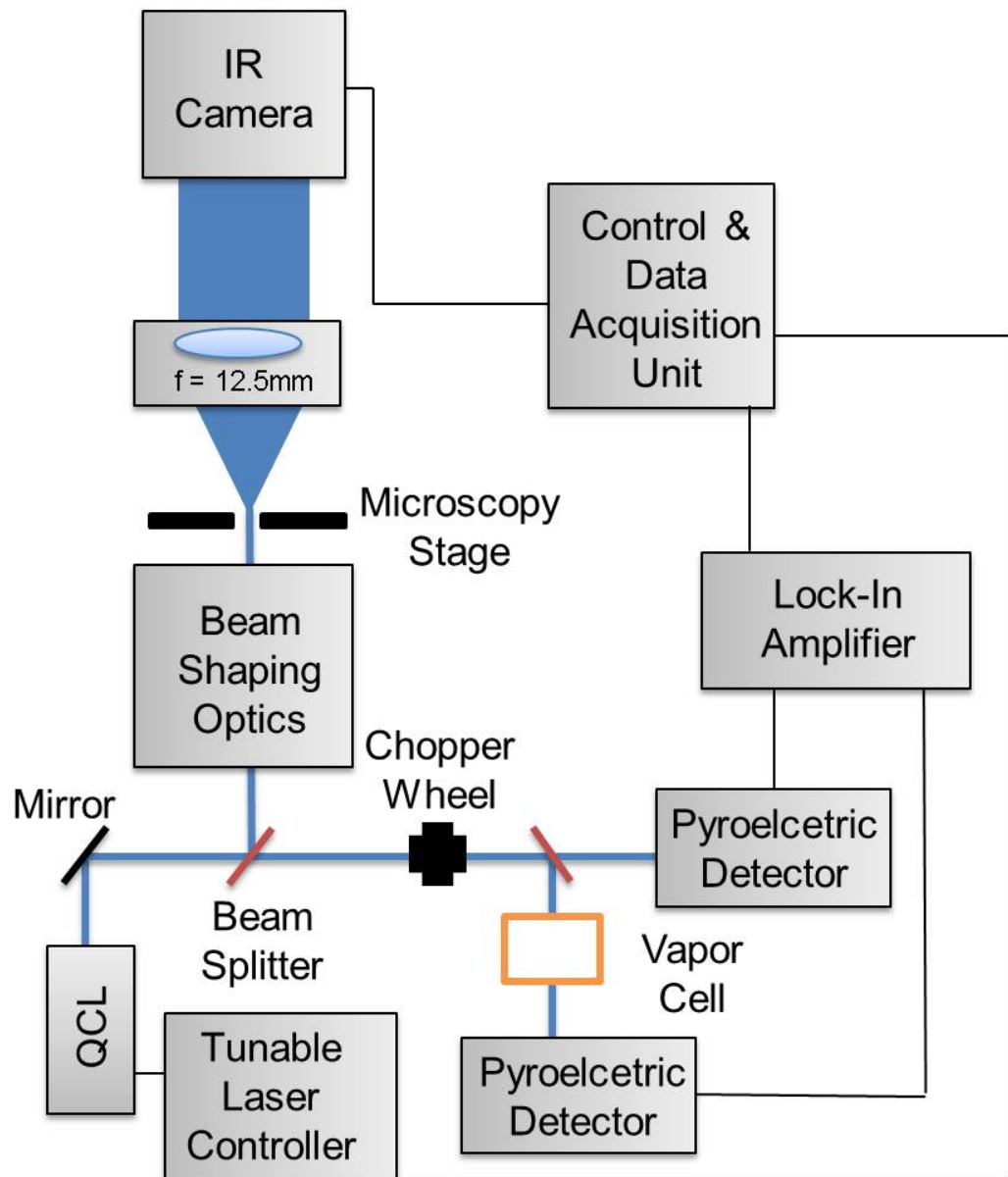


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des IR-QCLM. Ein Quanten-Kaskaden-Laser (engl. quantum cascade laser (QCL)) ($1170\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) wird mit einem nicht-polarisierenden Stahlteiler (NPBS) kombiniert. Die Vergrößerung hängt von einer Linse ($f= 12.5\text{ mm}$, Vergrößerung 4:1) vor der IR-Kamera (Mikrobolometer) ab. Die Probenbeleuchtung kann mit einer einstellbaren Optik auf den gewünschten Bereich justiert werden. Bei einer Messung wird die Intensität mit der IR-Kamera aufgenommen, während die Wellenlänge mit dem QCL durchgestimmt wird. Eine genauere Wellenlängenkalibration wird erreicht, indem ein Teil des Laserstrahls zu einer Küvette mit Ethanol oder Wasserdampf umgelenkt wird. Anhand der Molekül-Banden ist es möglich, die Wellenlänge besser zu bestimmen. Die Abb. stammt aus [67].

Pixelgröße von $7.3\ \mu\text{m}$ und ein effektives Messfeld von $2.8 \times 3.1\ \text{mm}^2$. Die Spektrale Auflösung die erreicht wird beträgt $2.4\ \text{cm}^{-1}$, sie wird einzig durch die spektrale Linienbreite des Lasers von $<1\ \text{cm}^{-1}$, bestimmt [4].

Um eine genauere Wellenlängenkalibration durchzuführen, wird ein Teil des Laserstrahls mit einem nicht-polarisierenden Stahlteiler (NPBS) zu zwei pyroelektrischen Detektoren geleitet. Vor dem ersten Detektor befindet sich eine Küvette mit einem Molekül (Ethanol oder Wasser), das im Durchstimmbereich des QCLs über Molekülbanden verfügt. Vor dem zweiten Detektor befindet sich nichts, seine Messung dient als Referenz. Mit beiden Messungen kann eine relative Transmission $T_{\text{Spektrum}}(\omega)$ der Küvette bestimmt werden [6]. Die Vibrationsbanden aus dieser Messung werden genutzt, um den Wellenlänge noch genauer zu kalibrieren.

Die räumliche Auflösung kann mit Überabtastung (Kapitel 5) gesteigert werden. Bei der Überabtastung wird ausgenutzt, dass die Größe der Pixel kleiner als ihr Abstand untereinander ist. Ein Teil des Lichtes auf dem Detektor wird gar nicht zur Bildgebung genutzt. Durch Verfahren der Probe ist es möglich, diesen Umstand zu korrigieren und damit zusätzliche Daten zu gewinnen. Mit der Überabtastung kann die projizierte Pixelgröße auf $3.65\ \mu\text{m}$ und die räumliche Auflösung auf $9 \pm 1.8\ \mu\text{m}$ verbessert werden [5]. In dieser Arbeit wurde die Überabtastung für alle Bilder mit dem IR-QCLM verwendet.

Der Hauptunterschied zum FTIRSM (Kapitel 3.2) ist, dass kein Michelson-Interferometer benötigt wird. Das Spektrum wird durch das Durchstimmen des QCL gewonnen und nicht mehr durch das Verfahren eines Spiegels. Zur Bestimmung der relativen Transmission $T_{\text{Rel}}(\omega)$ ist nur die Intensität bei der Referenz $I_{\text{R}}(\omega)$ und im Messbereich $I_{\text{M}}(\omega)$ notwendig, es gilt:

$$T_{\text{Rel}}(\omega) = \frac{I_{\text{M}}(\omega)}{I_{\text{R}}(\omega)}. \quad (3.9)$$

Da ein Laser verwendet wird, ist es möglich, einen ungekühlten Detektor als IR-Kamera zu benutzen. Die Kühlung des Detektors, wie beim FTIRSM ist nicht notwendig, da die Intensität des QCLs ausreicht um ein ausreichend hohes Signal-Rausch-Verhältnis zu bekommen. Durch den Einsatz der Kamera kann ein Bildbereich mit $2.8 \times 3.1\ \text{mm}^2$ mit einer räumlichen Auflösung von $9\ \mu\text{m}$ und einer spektralen Auflösung von $2.4\ \text{cm}^{-1}$ abgelichtet werden (Kapitel 3.6). Die so zusätzlich gewonnenen Informationen lassen sich nutzen, um die Qualität der Nanoantennen-Felder auf der Oberfläche der Probe zu bestimmen.

3.1.2.2 Die Messung mit dem Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop

Um eine Messung durchzuführen, wird der QCL über einen Spektralbereich durchgestimmt, so eine Messung wird Sweep-scan genannt. Bei den IR-QCLM-Messungen wurden nur Sweep-Scans mit einer Zeitdauer von 12 Sekunden verwendet. Bei einem Sweep-Scan wird mit der Kamera die Intensität über die Zeit aufgenommen. Die gemessene Intensität kann mit den Werten aus der Laser-Control-Einheit einer Wellenlänge zugeordnet werden.

Um eine Messung mit Überabtastung durchzuführen, werden vier Transmissions- und eine Referenzmessung vorgenommen. Die Referenzmessung findet etwa 3.1 mm weit weg statt, da das Sichtfeld der Kamera $2.8 \times 3.1 \text{ mm}^2$ beträgt. Um das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) zu verbessern werden die Messungen fünfmal wiederholt⁵. Insgesamt dauert eine Messung mit Überabtastung etwa 5 Minuten. Das ist länger als die Messung eines Nanoantennen-Feldes mit dem FTIRSM (92 Sekunden), aber es werden alle Nanoantennen-Felder in einem Bereich von $2.8 \times 3.1 \text{ mm}^2$ gleichzeitig, mit einer räumlichen Auflösung von $9 \mu\text{m}$ und einer spektralen Auflösung 2.4 cm^{-1} von gemessen. Das typische Rauschen für einen Pixel in einem mit den gewählten Parametern ist kleiner als 1% [4]. Für einen Pixel aus einem Nanoantennen-Feld mit einer relativen Transmission von 20% beträgt das Rauschen 2.23% und das $S/N \approx 44$ (Kapitel 3.1.1.2).

Wie beim FTIRSM besteht das Problem, dass bei einer Messung Wasser-Banden oder CO_2 auftauchen können. Um dies zu vermeiden, wird das Setup mit trockener Luft gespült. Es sollte etwa eine Stunde gewartet werden, bis die Messung gestartet wird, das doppelt so lange wie beim FTIRSM, da ein größeres Volumen belüftet werden muss. Zur Zeit sind mit dem Aufbau nur Messungen in Transmission möglich.

3.1.3 Das Rasterelektronenmikroskop

Bei einem Rasterelektronenmikroskop (engl. scanning electron microscope, SEM) wird mit einem Elektronenstrahl die Oberflächenbeschaffenheit von Proben im Nanometer-Bereich untersucht. Die Elektronen wechselwirken mit der Oberfläche und ein Teil der Elektronen wird zum Detektor zurückgestreut. Diese Elektronen werden zur Erzeugung eines Bildes benutzt. Das Rasterelektronenmikroskop wurde 1937 von Manfred von Ardenne erfunden [68]. Für die

⁵Wie beim FTIRSM lässt sich durch mehr Messungen das S/N verbessern.

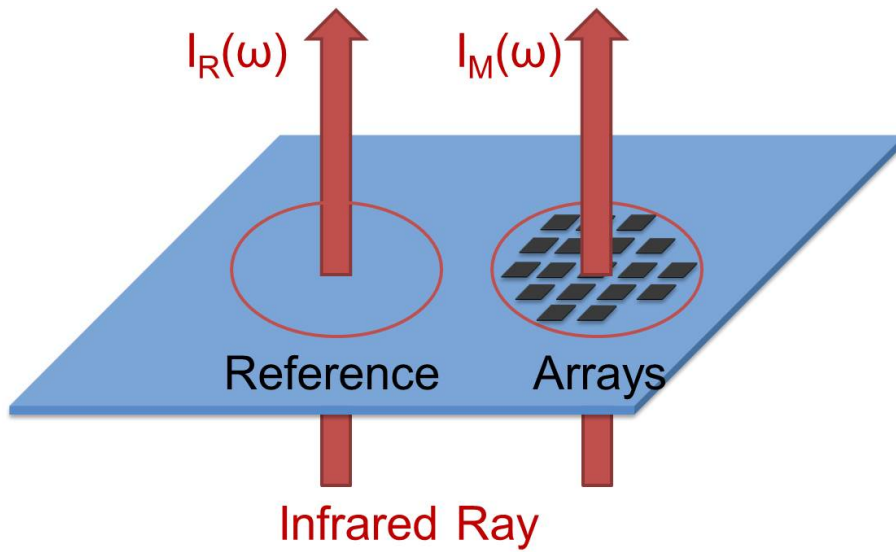


Abbildung 3.5: Eine Relative Transmissionsmessung mit dem IR-QCLM. Bei der Transmission wird für die Referenz eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennenfelder wie beim FTIRSM benutzt.

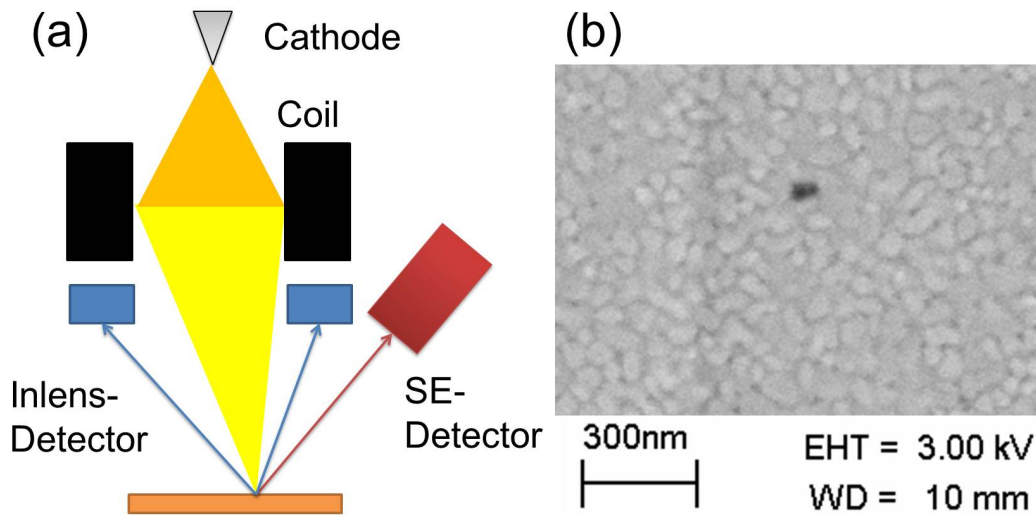


Abbildung 3.6: In wird (a) der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops gezeigt und in (b) eine SEM-Aufnahme von einer Goldoberfläche.

3 Experimentelle Ergebnisse

Wellenlänge λ von Elektronen gilt:

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot e \cdot U}}. \quad (3.10)$$

m_e ist die Masse der Elektronen, e die Elementarladung, U die Beschleunigungsspannung und h das Plancksche-Wirkungsquantum. Für die Wellenlänge der Elektronen in Abb. 3.6 mit $U = 3 \text{ kV}$ (b) gilt: $\lambda = 0.022 \text{ nm}$. Diese Wellenlänge macht Bilder mit einer Auflösung im Nanometer-Bereich möglich.

In Abb. 3.6 (a) wird der schematische Aufbau eines SEMs gezeigt. In dieser Arbeit werden ausschließlich Bilder, von einem SEM aus dem Physikalisch-Chemisches Institut (PCI) gezeigt. Der Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle (Kathode) erzeugt. Die emittierten Elektronen werden mit verschiedenen magnetischen und elektrostatischen Linsen kollimiert, fokussiert, und mit einer Spannung im Bereich zwischen 0.2-20 kV beschleunigt. Mit den Elektronen werden dann gezielt Bereiche auf der Oberfläche einer Probe abgerastert. Zur Analyse der gestreuten Elektronen stehen zwei verschiedene Detektoren, der In-lens-Detektor und der Sekundärelektronen (SE)-Detektor zur Verfügung.

Beide Detektoren nutzen Sekundärelektronen als Informationsquelle. Zwischen den einfallenden Elektronen und den Elektronen in den Elektronenschalen den Atomen des zu untersuchenden Objektes kommt es zur Wechselwirkung. Die in diesem Prozess entstanden Sekundärelektronen besitzen eine geringe Energie im Bereich von einigen Elektronenvolt. Sie stammen aus den obersten Nanometern der Oberfläche, was sie ideal macht um die Topographie der Oberfläche zu bestimmen.

Der In-lens-Detektor ist rotationssymmetrisch um den Elektronenstrahl angeordnet. Dieser wird genutzt um Bilder bei geringen Beschleunigungsspannungen und kleinen Entfernungen zur Oberfläche zu machen. Der In-lens Detektor eignet sich am besten um Bilder mit einem hohen Kontrast zwischen verschiedenen Materialien zu erhalten. Ein Beispiel dafür wird in Abb. 3.6 (b) gezeigt. Der SE-Detektor arbeitet unter einem größeren Winkel und wird bei hohen Beschleunigungsspannungen und einer großen Entfernung zur Probe genutzt. Er eignet sich um Informationen über die Topographie einer Probe zu gewinnen.

Das SEM wurde in dieser Arbeit benutzt, um mit Elektronenstrahlolithographie (Kapitel 5), Proben mit Nanoantennen auf ihrer Oberfläche herzustellen und um die Eigenschaften von Oberflächen und Nanoantennen zu untersuchen.

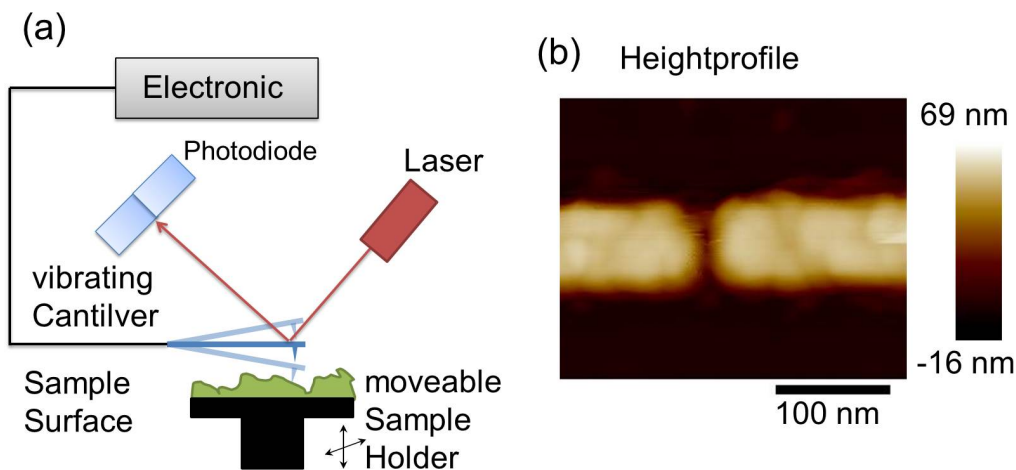


Abbildung 3.7: In (a) wird der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops und in (b) das Höhenprofil eines Dimers aus zwei Nanoantennen mit einem Schlitz dazwischen, gezeigt. Das Höhenprofil wurde mit dem AFM im Tapping-Mode aufgenommen.

3.1.4 Das Rasterkraftmikroskop

Das Rasterkraftmikroskop (im engl. atomic force microscope (AFM)) genannt, ist ein spezielles Rastersondenmikroskop. Das Mikroskop wurde 1985 von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber entwickelt [69]. Mit einem AFM ist es möglich, Rasterbilder von der Oberfläche einer Probe auf der Nanometerskala aufzunehmen. In Abb. 3.7 (a) wird der schematische Aufbau des AFM gezeigt. Während einer Messung, wird die auf einer Blattfeder (engl. cantilever) befestigte Spitze in einem definierten Raster über die Oberfläche der Probe geführt. Der Spitzenradius ist beim Einbauen nur wenige Nanometer, bei Messen nimmt er immer weiter zu, weil sich die Spitze abnutzt. In Abhängigkeit vom Anstand d zwischen der Oberfläche und Spitze, sowie den Materialien aus denen sich beide zusammensetzen, kommt es zu anziehenden und abstoßenden Kräften. Im einfachsten Fall lässt sich die anziehende Kraft auf die Van-der-Waals-Wechselwirkung (Potential d^{-6}) zurückführen und die abstoßende auf das Pauli-Prinzip (Potential d^{-12}). Beide Kräfte können mit dem Lennard-Jones-Potential beschrieben werden [70]. Die Kräfte verbiegen die Cantilever. Die Verbiegung wird über die Reflexion eines Laserstrahls auf der Oberseite des Cantilevers, mit einer Vier-Quadranten-Photodiode bestimmt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden im Tapping-Modus aufgenommen. In diesem Modus wird der Cantilever in der Nähe seiner Reso-

3 Experimentelle Ergebnisse

nanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Bei einer Messung wird die Anregungsfrequenz des Cantilevers auf der vor der Annäherung eingestellten Frequenz festgehalten.

Kommt der Cantilever in die Nähe der Oberfläche, ändert sich das Potential und damit die Kraft, die auf die Spitze ausgeübt wird in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche. Die Änderung der Resonanzfrequenz führt zu einer Änderung der Amplitude. Die Probe befindet sich auf einen mit Piezoelementen beweglicher Halter. Bei einer Messung wird mit Hilfe eines Feedback-Systems die Amplitude zwischen Oberfläche und Spitze konstant gehalten, indem der Halter entsprechend verfahren wird, um die Oberflächenbeschaffenheit der Probe zu kompensieren. Die Änderung in der Position des Halters wird aufgezeichnet.

Außer der Amplitude, wird noch die Phase (zwischen Anregung und Schwingung) verändert. Das Höhenprofil der Probe kann mit der Änderung der Amplitude bestimmt werden und mit der Phase die Oberflächeneigenschaften der Probe (Kapitel 5). Als Beispiel wird in Abb. 3.7 (b) das Höhenprofil eines Dimers gezeigt.

Die Höhen- und Phasen-Bilder in dieser Arbeit wurden mit einem Raster von $(512 \dots 128) \times 512$ Datenpunkten unter Verwendung einer Silizium-Spitze mit einem Spitzenradius, der kleiner als 10 nm ist, aufgenommen. Die Resonanzfrequenz des Cantilevers befindet sich bei 300 kHz und die Frequenz zum Rastern einer Zeile lag im Bereich 0.5-2 Hz. Die Messungen wurden mit der Bruker Software (NanoScope Analysis 1.5) ausgewertet. Mit den Messungen in dieser Arbeit, wurde die Höhe der Nanostrukturen, die auf den verschiedenen Substraten hergestellt wurden, untersucht, sowie die Oberflächeneigenschaften der benutzten Proben.

3.2 Die Herstellung von Nanoantennen

Zur Herstellung von Nanostrukturen existieren verschiedene Ansätze, die grob in zwei unterschiedliche Verfahren unterteilt werden können: 1) Die Bottom-up Methode (von unten nach oben) 2) die Top-down (von oben nach unten).

Bei Bottom-up wird mit den kleinstmöglichen Einheiten, einzelnen Molekülen oder Atomen gestartet, die so beeinflusst werden, dass sich diese zu komplexeren Strukturen zusammenfügen. Ein Beispiel dafür ist die Nass-Chemische-Synthese von Nanoantennen. Einige Beispiele werden in [71, 72] erläutert.

Der Top-down Ansatz beginnt mit einem makroskopischen Objekt, aus dem in verschiedenen Fertigungsschritten die gewünschte mikroskopische Struktur hergestellt wird. Ein Beispiel dafür sind lithographische Verfahren, bei denen ein Photolack gezielt an einigen Stellen belichtet wird um eine gewünschte Form, zum Beispiel eine Nanoantenne, herzustellen. Einige Beispiele dazu sind in [73] gegeben.

In der zugrunde liegender Arbeit wurde zur Herstellung der Nanostrukturen Elektronenstrahlolithographie (Kapitel 5) ein Top-down-Verfahren verwendet. Im folgenden werden die einzelnen Schritte erläutert.

3.2.1 Die Reinigung eines Substrates

Als Substrat für die unterschiedlichen Proben wurden verschiedenste Materialien, wie Calciumfluorid (CaF_2), Saphir (Al_2O_3), Silizium (Si), Zinkselenid (ZnSe) und Polyethylenterephthalat (PET) verwendet. Zunächst wird die Oberfläche einer Probe gereinigt, um Schmutzpartikel von der Oberfläche zu entfernen. Andernfalls würde eine gleichmäßige Verteilung des Photolackes auf der Oberfläche verhindert werden. Dazu werden die Proben jeweils für zehn Minuten in einem Ultraschallbad mit Aceton und mit Isopropanol gereinigt. Anschließend wird die Probe mit Stickstoff abgeblasen und auf eine Heizplatte bis zu einer Temperatur von 110°C erwärmt, um die Bildung eines Wasserfilms vor dem Aufbringen des Photolackes zu verhindern.

3.2.1.1 Das Aufbringen des Photolackes

Bei diesem Schritt wird im direkten Anschluss an die Reinigung eine homogene Schicht des Photolackes auf das Substrat aufgetragen, wie es in Abb. 5 dargestellt ist. Im Falle von Polymethylmethacrylat (950 PMMA, 672.02 oder

3 Experimentelle Ergebnisse

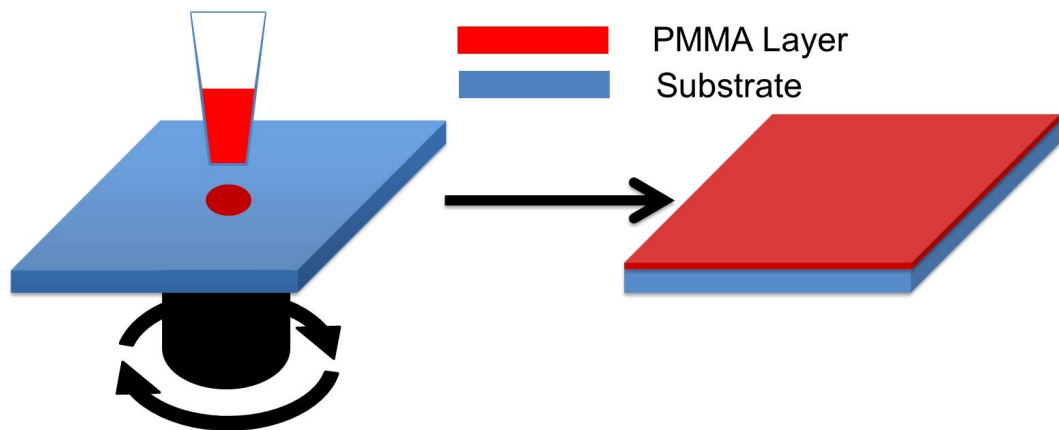


Abbildung 3.8: Die Belackung der sauberen Probe findet mit einem Spin-Coater statt. Der Photolack wird mit einer Pipette auf die Oberfläche getropft und anschließend durch die Rotation über die Oberfläche gleichmäßig verteilt.

671.02)⁶ werden $100\ \mu\text{l}$ ⁷ für Substrate mit der einer Oberfläche von $2 \times 2\ \text{cm}^2$ benötigt. Die PMMA-Schicht wird mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (engl. scanning electron microscope (SEM)) belichtet (Kapitel 5). Die Zahl 950 entspricht dem molekularen Gewicht der Lackmoleküle, dieses bestimmt den Kontrast der erreicht werden kann [74]. Der Kontrast gibt an, wie groß der Unterschied in der Dosis (Kapitel 3.9) zwischen zwei Bereichen beim Belichten sein muss, damit ein Bereich belichtet wird und der andere nicht. Ein größerer Kontrast bedeutet, dass PMMA-Strukturen⁸ mit schärferen Kanten herstellen werden können. Die Grundregel lautet: je schwerer die Moleküle, desto besser der Kontrast. Die Zahl 671 steht für das Lösungsmittel und die Zahl 02 für den Feststoffgehalt des Photolackes und damit für die Viskosität, welche einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtdicke bei der Rotationsbeschichtung hat. In dieser Arbeit kommen zwei PMMA-Photolacke, mit Anisol (672) und mit Chlorbenzol (671) als Lösungsmittel, zum Einsatz.

Der Photolack wird auf einer sauberen Probe mit einem Spin-Coater verteilt. Dieser Vorgang läuft in zwei Schritten ab:

- Das Substrat wird für 5 s auf 500 Umdrehungen pro Minute (Abk. U/min) beschleunigt.
- Das Substrat wird für 90 s auf 1500 U/min für den Photolack (950 PMMA,

⁶Bestellt von der Firma Allresist GmbH.

⁷Die Schichtdicke des PMMA wird durch die Rotationsgeschwindigkeit vorgegeben.

⁸Im unseren Fall sind es Löcher.

3.2 Die Herstellung von Nanoantennen

672.02) und auf 3000 U/min für (950 PMMA, 671.02) beschleunigt um eine Schichtdicke⁹ von 110 nm zu erreichen.

Eine Schichtdicke von 110 nm hat sich bei der Herstellung von Nanostrukturen bewährt. Im Anschluss wird der Photolack bei einer Temperatur von 170 °C für 30 Minuten in einem Ofen ausgehärtet.

3.2.2 Das Aufdampfen einer leitfähigen Oberschicht

Um auf eine Probe mit dem SEM fokussieren zu können, muss diese eine leitfähige Oberfläche besitzen. Um die notwendige Leitfähigkeit zu erreichen, wird eine Aluminiumschicht von etwa 10 nm Schichtdicke bei einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgedampft. Dies geschieht mit einem Wolfram¹⁰ oder Aluminiumoxid-Tiegel. Diese Schichtdicke stellt einen guten Kompromiss zwischen Leitfähigkeit des Films und Streuung der Elektronen dar. Ohne eine leitfähige Oberfläche ist das Schreiben von Strukturen mit einer Auflösung im Nanometer-Bereich nicht möglich, da es aufgrund von Aufladungseffekten auf der Probe zu Verzerrungen¹¹ kommt. Das Aufdampfen wird mit einer Rate von 0.1-0.3 nm/s durchgeführt.

Im Anschluss wird die Probe in Exsikkator unter Luftabschluss gelagert, um das Oxidieren der Aluminiumschicht zu verlangsamen. Bei Proben, die an der Luft gelagert werden, reduziert sich die Haltbarkeit von einigen Monaten auf eine Woche. Eine oxidierte Aluminiumschicht ist nur noch bedingt leitfähig, was zu Aufladungseffekten führen kann.

3.2.3 Die Belichtung des Photolackes

Beim Belichten wird zunächst der Elektronenstrahl auf die Oberfläche der Probe mit dem SEM fokussiert (Abb. 3.9). Anschließend werden die gewünschten Strukturen, die zuvor mit dem Lithographie-Programm (Elphy Plus, Raith) erstellt wurden, mit dem SEM (Crossbeam XB 1540, Zeiss) in den Photolack geschrieben. Beim Schreiben wird die Struktur Punkt um Punkt abgefahren. Dies findet bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und mit der Blende 7.5 µm oder 10 µm statt (Kapitel 5). Die Elektronenintensität I wird vor dem Schreiben mit einem Faraday Cup bestimmt. Für die Dosis gilt:

$$D = I \cdot t \cdot s^2. \quad (3.11)$$

⁹Die Schichtdicke wird mit einem AFM bestimmt.

¹⁰Die Wolfram-Tiegel halten 2-3 mal, danach hat das Aluminium Löcher in den Tiegel gefressen.

¹¹Eine Verzerrung macht es einem unmöglich eine hohe Vergrößerung zu erreichen.

3 Experimentelle Ergebnisse

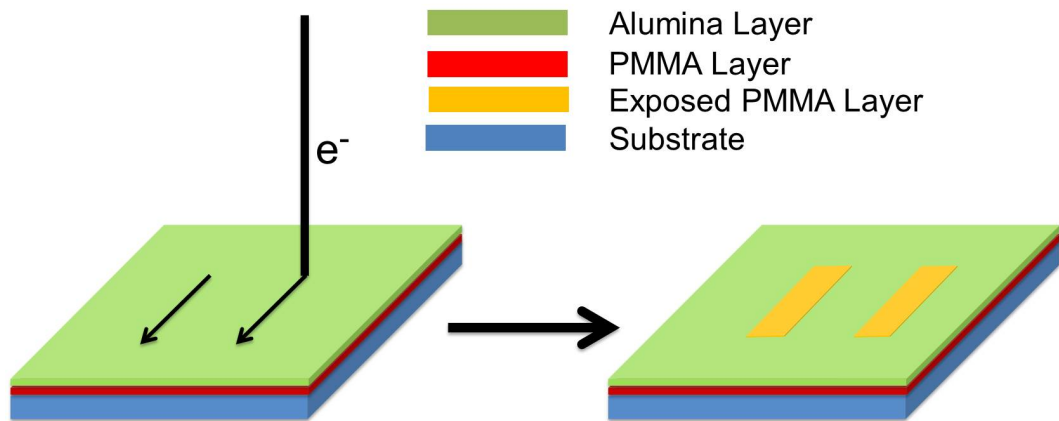


Abbildung 3.9: Beim Belichten, werden zuvor definierte Abschnitte, auf der Oberfläche der Probe mit dem SEM abgerastert.

Bei s handelt es sich um die Schrittweite¹² und t ist die Belichtungsdauer. Für eine Schichtdicke von 110 nm sollte die Dosis 400-450 ($\mu\text{m}\cdot\text{As}\cdot\text{cm}^{-2}$) betragen. Um eine optimale räumliche Auflösung zu gewährleisten, sollte die Belichtungsdauer möglichst klein gewählt werden, um die Schrittweite, die Größe der Belichtungspunkte, die mit dem SEM abgefahren werden, zu minimieren. Zusätzlich sollte für die Nanoantennen-Felder die kleinste Vergrößerung gewählt werden und der Abstand zwischen SEM und Substrat möglichst reduziert werden [75].

Eine Breite von 60 nm hat sich empirisch als guter Kompromiss zwischen der Verstärkung und der Reproduzierbarkeit erwiesen. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Nanoantenne nach ihrer Herstellung funktioniert, hängt stark von ihrer Breite ab. Bei der Herstellung von Nanoantennen entstehen zwangsläufig Fehlstellen auf den Nanoantennen¹³. Werden die Strukturen zu klein dimensioniert können bereits einzelne Fehlstellen die Nanoantenne unbrauchbar machen. Größer beziehungsweise breiter dimensionierte Nanoantennen besitzen eine höhere Fehlertoleranz, weisen jedoch eine verringerte Feldstärke auf. Bei einer Breite von 60 nm erhält man einen guten Kompromiss zwischen Feldverstärkung und Fehlertoleranz.

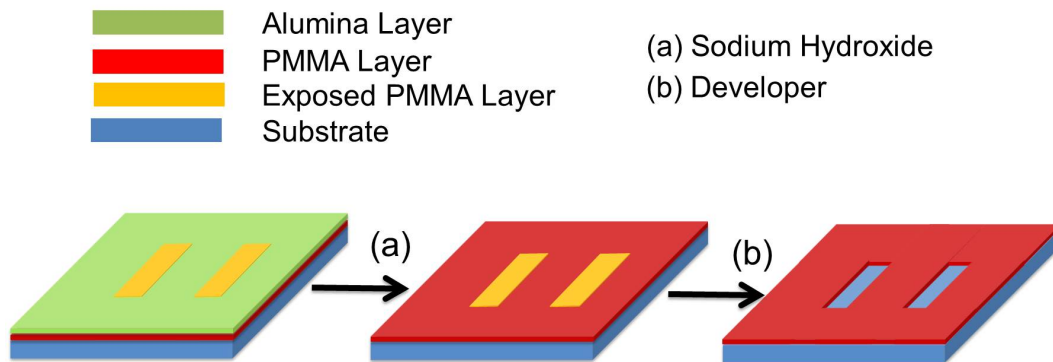


Abbildung 3.10: Als erstes wird in Schritt (a) die Aluminiumschicht mit Natronlauge entfernt. Danach kommt die Probe in deionisiertes Wasser und anschließend in den Entwickler in Schritt (b). Zum Schluss kommt sie in Isopropanol um den Entwickler zu stoppen.

3.2.4 Die Entwicklung des Photolackes

Zunächst wird die Aluminiumschicht mit 0.5 molarer Natronlauge entfernt (Abb. 3.10). Die Ätzrate beträgt dabei etwa 1 nm pro Sekunde. Die Probe verbleibt 20 Sekunden in der Natronlauge um etwaige Aluminiumreste zu entfernen. Anschließend wird die Natronlauge mit deionisiertem Wasser für 30 Sekunden entfernt.

Danach wird die Probe für 60 Sekunden im Entwickler entwickelt. Dieser ist eine Mischung von Methylisobutylketon (MIBK), Isopropanol und Methylethylketon (MEK) im Mengenverhältnis von 100:300:6. Der Entwickler hat dabei eine Temperatur von etwa 8 °C [76–78]. Bei Raumtemperatur reduziert sich die Zeitdauer des Entwickelns auf 20 Sekunden. Bleibt die Probe länger im Entwickler besteht das Risiko, dass auch unbelichtete Bereiche vom Entwickler angegriffen werden.

Die Probe kommt für 60 Sekunden in ein Becherglas mit Isopropanol um die Entwicklung der Probe zu stoppen und wird anschließend mit Stickstoff abgetrocknet.

3.2.5 Das Aufdampfen von Chrom und Gold

In diesem Schritt werden eine Chromhaftsicht und eine Goldschicht aufgedampft (Abb. 3.11). Das geschieht in einer Ultrahochvakuum (UHV) Kammer

¹²Der Abstand der belichteten Punkte untereinander.

¹³Fehlstellen werden durch Staubpartikel auf der Probe, Unebenheiten im Photolack oder der Aluminiumschicht verursacht.

3 Experimentelle Ergebnisse

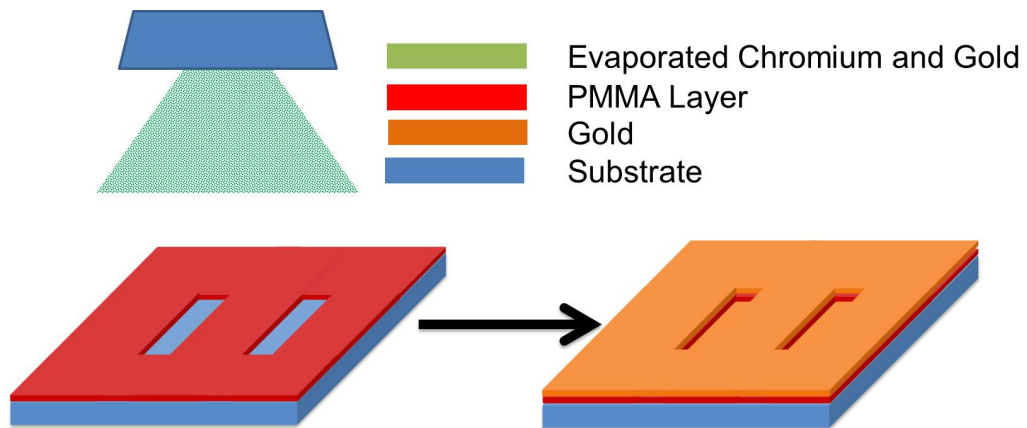


Abbildung 3.11: Das Aufdampfen von Gold findet bei einem Druck im Bereich 10^{-7} mbar statt. Zunächst wird eine Chromschicht auf die Oberfläche aufgedampft um als Haftschiicht zu fungieren. Im nächsten Schritt wird Gold aufgedampft.

bei einem Druck von 10^{-7} mbar.

Zunächst wird Chrom mit einer Dicke von 5 nm aus einem Wolfram- oder Aluminiumoxid-Tiegel aufgedampft. Das Chrom fungiert als Haftschiicht für das Gold. Dies geschieht mit einer Rate von 0.3-0.5 nm pro Minute.

Soll ein SAM (engl. self-assembled monolayer (SAM)) (Kapitel 5) auf die Nanostrukturen aufgebracht werden um SEIRS-Signale zu messen, ist es empfehlenswert das Chrom zu Chromoxid¹⁴ oxidieren zu lassen, um ein starkes Molekülsignal (Kapitel 3.5.6) zu erhalten. Die Chromschicht wird oxidiert, indem die Kammer für 30 Minuten mit Raumluft belüftet wird. Es ist prinzipiell möglich, Nanostrukturen ohne Haftschiicht herzustellen, jedoch besteht dabei immer die Gefahr, dass sich diese von dem Substrat beim Lift-Off (Kapitel 3.2.6) ablösen. Die Nanoantennen werden großen Stress ausgesetzt, was bei einer schwachen Verbindung zwischen den Nanoantennen und der Oberfläche zu einem Ablösen der Nanoantennen von der Oberfläche führen kann.

Als zweites wird eine 55 nm dicke Goldschicht mit einem Elektronenstrahlverdampfer (Type EFM 3 von Oxford Instruments Omicron NanoScience) aufgedampft. Um gute Ergebnisse zu erzielen sollte die Rate bei etwa 2 nm pro Minute liegen. Dabei sollte ein PBN-Tiegel¹⁵ für das Aufdampfen des Goldes verwendet werden. Zusammen ergibt sich die Höhe von $60\text{ nm} = 55\text{ nm Au} + 5\text{ nm Cr}$.

¹⁴Für ein SAM ist der Verstärkung zwischen Chrom und Chromoxid mehr als ein Faktor 2.

¹⁵PBN steht für Pyrolytisches Bornitrid (engl. Pyrolytic boron nitride).

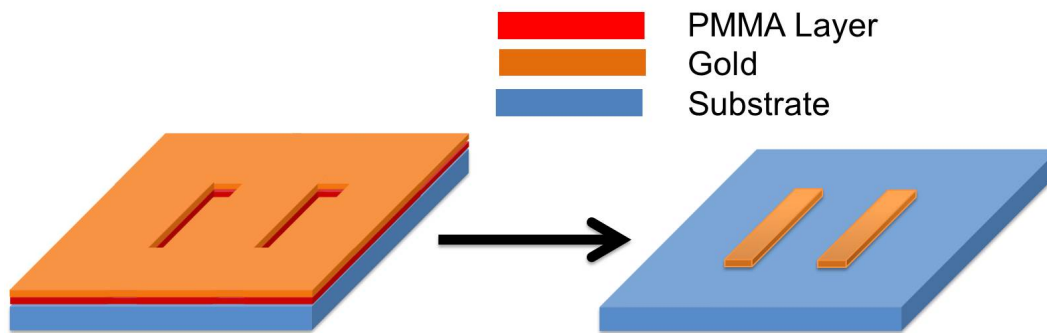


Abbildung 3.12: Beim Lift-Off wird die Goldschicht von der Oberfläche in einem Aceton Bad gelöst.

3.2.6 Der Lift-Off

Der finale Schritt bei der Herstellung von Nanoantennen ist das Abheben der Photolackmaske (engl. lift-off) (Abb. 3.12). Beim Lift-Off wird die Probe in einem Becherglas Aceton bei einer Temperatur von 50 °C geschwenkt. Der Photolack wird durch das Aceton aufgelöst und die Goldschicht löst sich von der Probe in kleinen Flocken ab. Die zuvor fabrizierten Nanostrukturen bleiben stehen. Falls sich die Goldschicht nicht ablöst, kann mit einem Ultraschallbad nachgeholfen werden. Dies sollte nur in Betracht gezogen werden, wenn sich auf der Probe eine Haftschicht befindet, da die Gefahr besteht, alles von der Oberfläche abzulösen. Als letztes wird die Probe mit Stickstoff trocken geblasen.

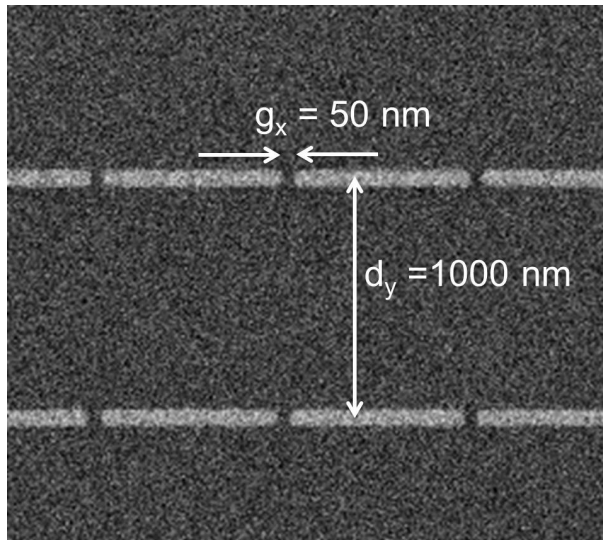


Abbildung 3.13: Ein SEM-Bild von einem Nanoantennen-Feld. Die Nanoantennen sind nach einem Muster angeordnet (Kapitel 2.2.5). g_x entspricht dem Abstand zwischen den gegenüberliegenden Spitzen zweier Nanoantennen und d_y ist der Abstand zwischen der Mitte der Nanoantennen senkrecht zu ihrer Längsrichtung.

3.3 Die Infrarot-Eigenschaften von Nanoantennen-Feldern

In diesem Kapitel werden die IR-Eigenschaften von Nanoantennen-Feldern untersucht. Die optischen Eigenschaften eines Nanoantennen-Feldes werden in diesem Kapitel mit dem FTIRSM (Kapitel 3.1.1) bestimmt. Die geometrischen Parameter der Nanoantennen-Felder (Kapitel 2.2.5), wie Breite (B), Länge (L), Höhe (H), D_y (d_y), Gap (engl. gap = Lücke) (g_x) werden mit dem SEM, (Kapitel 3.1.3) oder dem AFM, (Kapitel 3.1.4) gemessen. Nur wenn die verschiedenen Parameter der Nanoantennen-Felder und ihre Auswirkung auf die plasmonische Resonanz bekannt sind, ist es möglich die Resonanzfrequenz der Nanoantennen-Felder auf den gewünschten Wert einzustellen. Die relative Transmission und Reflexion in diesem Kapitel wird ausschließlich in die Luft und nicht durch das Substrat gemessen (Kapitel (3.4)).

In Abb. 3.13 ist ein typisches Nanoantennen-Feld gezeigt. Die Messung wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV aufgenommen. Die einzelnen Nanoantennen sind innerhalb eines Nanoantennen-Feldes in einem Muster angeordnet. Das Muster lässt sich mit zwei Größen beschreiben. Erstens, d_y der Entfernung zwischen zwei Nanoantennen parallel zu ihrer Längsachse von ihrer Mitte ausgehend und zweitens dem g_x der Entfernung von zwei gegenüberliegenden Nanoantennen-Spitzen in der Längsrichtung.

Um ein Nanoantennen-Feld zu identifizieren, werden alle Parameter des Nanoantennen-Feldes (d_y , g_x) und die der Nanoantennen (Länge, Breite, Höhe inkl. Haftschrift) und die äußeren Parameter (Molekülschicht) angegeben. Um

3.3 Die Infrarot-Eigenschaften von Nanoantennen-Feldern

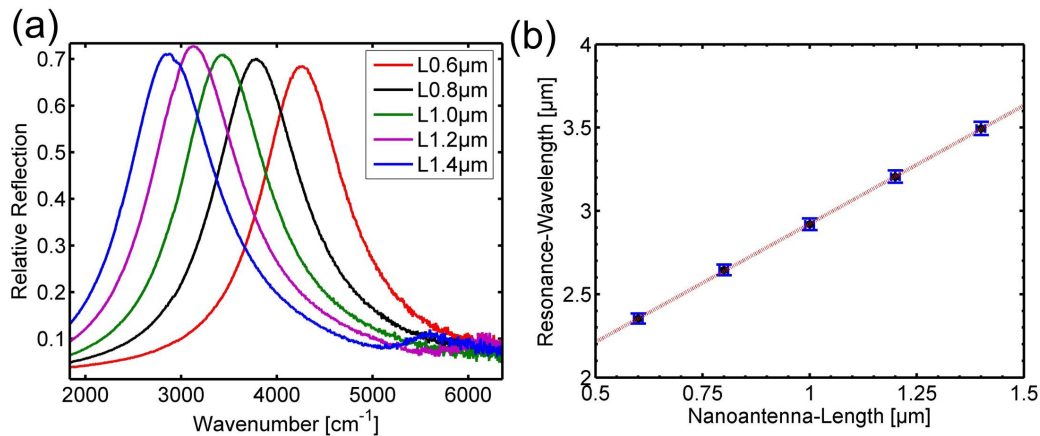


Abbildung 3.14: In (a) wird die Veränderung der plasmonischen Resonanz von Nanoantennen-Feldern in Abhängigkeit der Länge der Nanoantennen auf der Probe (Z1) gezeigt. In (b) wird der Zusammenhang zwischen Länge der Nanoantennen und ihrer Resonanz gezeigt. Die schwarzen Punkte sind die einzelnen Messpunkte und die rote Linie entspricht einem linearen Fit der Messergebnisse. Als Referenz wurde auf der Probe ein Goldspiegel benutzt.

die plasmonische Resonanz auf die gewünschte Wellenzahl einzustellen, müssen alle Parameter berücksichtigt werden.

Alle Nanoantennen-Felder, die innerhalb dieser Arbeit untersucht wurden, bestanden aus mehreren tausend einzelnen Nanoantennen und hatten Ausdehnungen im Bereich von 80×80 - $250 \times 250 \mu\text{m}^2$.

3.3.1 Der Einfluss der Antennenlänge auf die plasmonische Resonanz

Die plasmonische Resonanz eines Nanoantennen-Feldes hängt von verschiedenen Faktoren ab. Einer der wichtigsten Faktoren ist die Länge der Nanoantennen. In Abb. 3.14 (a) wird die relative Reflexion von fünf Nanoantennen-Feldern auf der Probe (Z1) gezeigt. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 51 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde auf der Probe ein Goldspiegel benutzt.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	d_y	g_x	Breite	Höhe inkl. Haftschrift	Länge
Z1, CaF ₂	1 µm	100 nm	60 nm	55 nm Au+ 8 nm Cr ₂ O ₃	0.6-1.4 µm

3 Experimentelle Ergebnisse

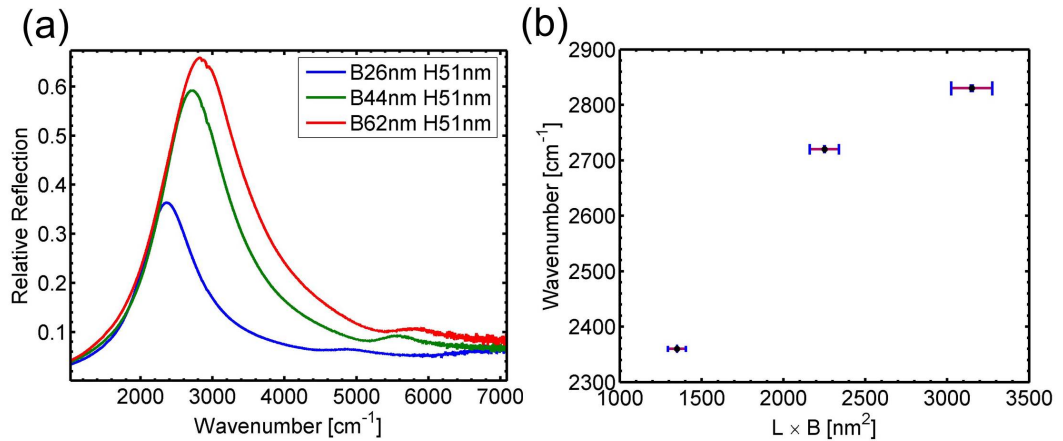


Abbildung 3.15: In (a) wird die Veränderung der plasmonischen Resonanz von Nanoantennen-Feldern in Abhängigkeit von der Breite (B) und Höhe (H) der Nanoantennen gezeigt. In (b) wird ihre Resonanz in Abhängigkeit von ihrem Querschnitt (Breite×Höhe) gezeigt. Die Resonanz verschiebt sich bei einem größeren Querschnitt zu größeren Wellenzahlen [20]. Als Referenz wurde auf der Probe ein Goldspiegel benutzt.

Die Auswertung der Messergebnisse in Abb. 3.14 (b) zeigt, dass die Resonanzwellenlänge linear mit der Länge der Antennen zunimmt [19, 20, 79].

3.3.2 Der Einfluss des Querschnitts auf die plasmonische Resonanz

Ein weiterer wichtiger Faktor für die plasmonische Resonanz eines Nanoantennen-Feldes ist der Querschnitt (Breite×Höhe) der Nanoantennen. In Abb. 3.15 (a) wird die Resonanzfrequenz von verschiedenen Nanoantennen-Feldern auf der Probe (N2) gezeigt, bei denen die Breite (B) der einzelnen Nanoantennen zwischen 26, 44, 62 nm variiert wurde, während die restlichen Parameter unverändert blieben. Die Höhe der Nanoantennen wurde mit dem AFM bestimmt, die Länge mit dem SEM. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 52 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde auf der Probe ein Goldspiegel benutzt.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	d_y	g_x	Breite	Höhe inkl. Haftschrift	Länge
N2, CaF ₂	2 μm	50 nm	26-62 nm	46 nm Au+ 5 nm Cr	0.8 μm

3.3 Die Infrarot-Eigenschaften von Nanoantennen-Feldern

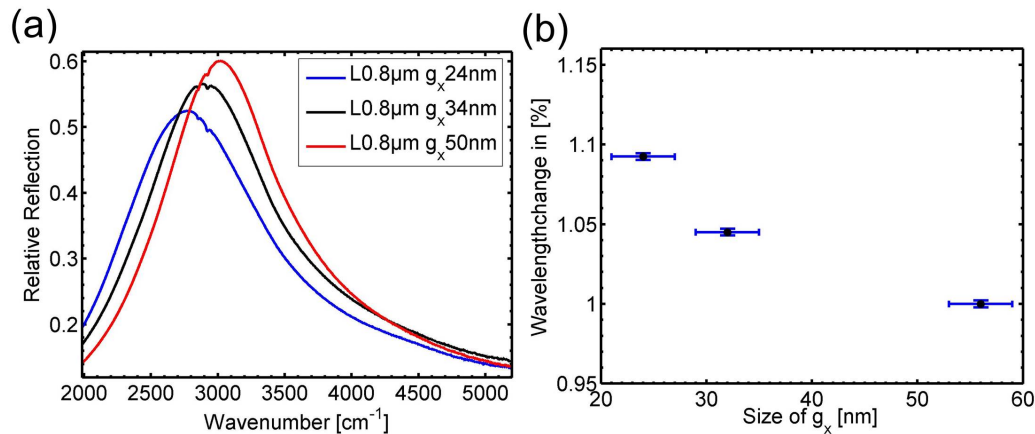


Abbildung 3.16: In (a) wird die Veränderung der plasmonischen Resonanz von Nanoantennen-Feldern in Abhängigkeit von der Größe des Gaps g_x gezeigt. Der einzige Parameter, der verändert wurde, ist die Größe g_x . In (b) wird die prozentuale Verschiebung des Maximums der plasmonischen Resonanz gezeigt, bezüglich des Wertes bei $g_x=56$ nm. Die schwarzen Marker sind die einzelnen Messpunkte. Als Referenz wurde auf der Probe ein Goldspiegel benutzt.

In Abb. 3.15 (b) wird den Zusammenhang zwischen den geometrischen Querschnitt und der Resonanz gezeigt. Die Resonanz verschiebt sich bei einem größeren geometrischen Querschnitt zu höheren Wellenzahlen [20].

3.3.3 Der Einfluss des Gaps auf die plasmonische Resonanz

Ein weiterer Faktor der die plasmonische Resonanz beeinflusst, ist die Größe des Gaps g_x . In Abb. 3.16 (a) wird die Veränderung der plasmonischen Resonanz von Nanoantennen-Feldern in Abhängigkeit von der Größe des Gaps g_x auf der Probe (O3) gezeigt. Die Größe von g_x wurde für die einzelne Felder zwischen 56, 34, 24 nm variiert, während alle anderen Parameter unverändert blieben. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 53 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde auf der Proben ein Goldspiegel benutzt.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	d_y	g_x	Breite	Höhe inkl. Haftschrift	Länge
O3, CaF ₂	2 μ m	24-56 nm	60 nm	56 nm Au+ 5 nm Cr	0.8 μ m

Die Messungen zeigen, dass sich das Maximum der plasmonische Resonanz

3 Experimentelle Ergebnisse

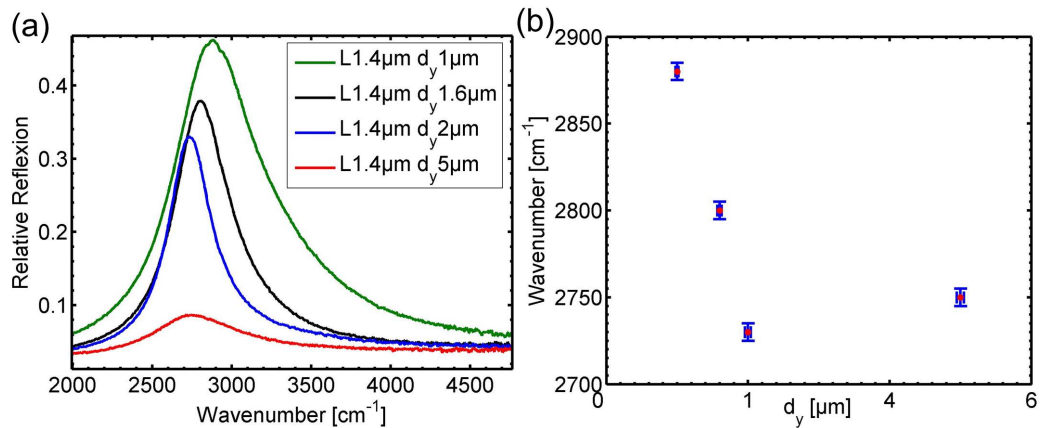


Abbildung 3.17: In (a) wird die Veränderung der plasmonischen Resonanz von Nanoantennen-Feldern in Abhängigkeit von d_y gezeigt. In (b) wird Korrelation zwischen d_y und der Resonanz der verschiedenen Nanoantennen-Felder gezeigt. Die Resonanz hat ein Minimum bei $d_y=2\ \mu\text{m}$ [19]. Als Referenz wurde ein Goldspiegel benutzt.

bei kleineren Werten von g_x zu kleineren Wellenzahlen verschiebt und dass eine Verbreiterung der plasmonischen Resonanz stattfindet [80–83]. In Abb. 3.16 (b) wird die Veränderung des Maximums der Resonanzwellenzahl in Abhängigkeit von der Größe von g_x gezeigt. Die Messungen wurden dabei auf die plasmonische Resonanz bei 56 nm normiert.

Die prozentuale Veränderung ist stärker als in den Artikeln von [80, 81]. In den genannten Artikeln wurden einzelne Dimere betrachtet. Ein Dimer besteht aus zwei Nanoantennen die auf einer Seite mit einem Gap in Längsrichtung getrennt sind. In dieser Arbeit werden ausschließlich Nanoantennen-Felder betrachtet. Eine Nanoantenne mitten in einem Nanoantennen-Feld ist von zwei Seiten von Nanoantennen durch ein Gap getrennt. Zwei Gaps bedeutet eine stärkere Wechselwirkung und damit auch stärkere Effekte.

Die plasmonische Resonanz verschiebt sich bei einem kleineren g_x zu höheren Wellenzahlen.

3.3.4 Der Einfluss von d_y auf die plasmonische Resonanz

Ein weiterer Parameter, der einen starken Einfluss auf die plasmonische Resonanz hat ist d_y , der Abstand der Nanoantennen parallel zu ihrer Längsachse. Der Wert von d_y wurde auf der Probe (Z1) in Nanoantennen-Feldern zwischen 1, 1.6, 2, 5 μm variiert, während die restlichen Parameter unverändert blieben.

3.3 Die Infrarot-Eigenschaften von Nanoantennen-Feldern

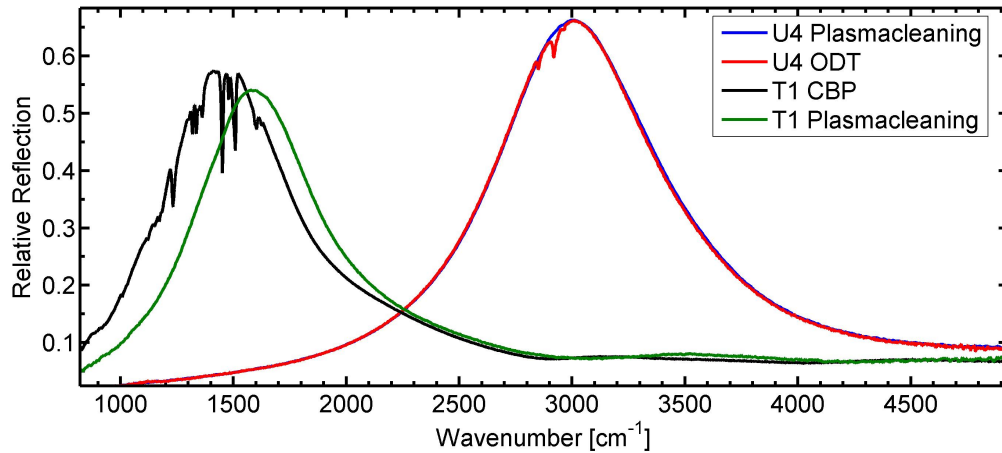


Abbildung 3.18: Die Veränderung der plasmonischen Resonanz in Abhängigkeit von der auf der Oberfläche einer Probe adsorbierten Molekül-Schicht. Auf die Probe T1 wurde CBP adsorbiert und auf die Probe U4 ODT. Im Falle von CBP ist die Verschiebung der Resonanzfrequenz im Vergleich zu den Messwerten ohne Moleküle 140 cm^{-1} und im Fall von ODT $5\text{-}10\text{ cm}^{-1}$. Als Referenz wurde auf beiden Proben ein Goldspiegel benutzt.

Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 55 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde auf der Probe ein Goldspiegel benutzt.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	d_y	g_x	Breite	Höhe inkl. Haftsicht	Länge
Z1, CaF ₂	1-5 μm	1 μm	60 nm	55 nm Au+ 8 nm Cr ₂ O ₃	1.4 μm

Die Abb. 3.17 (a) zeigt den Effekt von d_y auf die plasmonische Resonanz eines Nanoantennen-Feldes. Es wird eine Änderung der relativen Reflexion beobachtet. In Abb. 3.17 (b) wird die Abhängigkeit der Resonanzwellenzahl von d_y gezeigt. Es existiert ein Minimum für die Wellenzahl bei $2\text{ }\mu\text{m}$ [19] und die Resonanzwellenzahl verschiebt sich zu höheren Werten, falls d_y in einem Nanoantennen-Feld größer oder kleiner als dieses Minimum gewählt wird.

3.3.5 Der Einfluss einer Molekülschicht auf die plasmonische Resonanz

Moleküle die auf die Probe aufgebracht werden, verändern die plasmonische Resonanz. Die Molekül-Schicht auf der Oberfläche in der Umgebung der Nanoantennen verändert den Brechungsindex für das Plasmon und damit die plasmonische Resonanz. Die Ursache ist die zunehmende Polarisierbarkeit der Umgebung der Nanoantennen [3, 84].

In Abb. 3.18 ist der Effekt einer Monolage 1-Octadecanethiol (ODT) (Kapitel 5) auf der Probe U4 und 5 nm 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) auf der Probe T1 auf die plasmonische Resonanz erkennbar. ODT ist ein SAM (engl. self-assembly monolayer SAM) (Kapitel 5), eine organischen Verbindung, die in der Lage ist auf einer Metalloberfläche durch Adsorption über einen Bereich eine geordnete Schicht zu bilden. Diese Schicht sollte sich im Idealfall nur auf den Nanoantennen befinden. CBP ist ein physisorbiertes Molekül, es haftet überall auf der Oberfläche. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 56 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde auf beiden Proben ein Goldspiegel benutzt.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	Name, Substrat	d_y	g_x	Breite	Höhe inkl. Haftschrift
U4, CaF ₂	1.45 μm	33 nm	60 nm	53 nm Au+ 5 nm Cr ₂ O ₃	0.7 μm
T1, CaF ₂	2 μm	60 nm	60 nm	38 nm Au+ 5 nm Cr	1.8 μm

Im Falle von ODT beträgt die Verschiebung der plasmonischen Resonanz im Verhältnis zu den Messwerten ohne Moleküle¹⁶ $V_{\text{ODT}} = 5\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$, bei CBP hingegen ist $V_{\text{CBP}} = 140 \text{ cm}^{-1}$.

Die Ursachen für die Differenz in der Verschiebung zwischen ODT und CBP sind, dass das ODT nur auf Gold-Oberflächen¹⁷ adsorbiert, während das CBP auf der gesamten Oberfläche adsorbiert. Zweitens ist die Schichtdicke von CBP mit 5 nm im Vergleich zu der von ODT auf Gold mit $\approx 2.4 \text{ nm}$ [52] doppelt so groß.

Wenn es geplant ist Moleküle auf die Oberfläche von Nanoantennen-Feldern zu adsorbieren, sollte ihr Effekt auf die plasmonische Resonanz schon bei der Herstellung berücksichtigt werden.

¹⁶Eine stärkere Abweichung nach dem aufbringen von ODT lässt sich als Indiz werten, dass sich mehr als die Moleküle der Monolage auf der Oberfläche befinden.

¹⁷Stimmt nur im Idealfall, die Proben sollten mit Ethanol bei 50 °C eine Stunde lang gereinigt werden um eventuelle Ablagerungen aus SAMs von der Oberfläche zu entfernen.

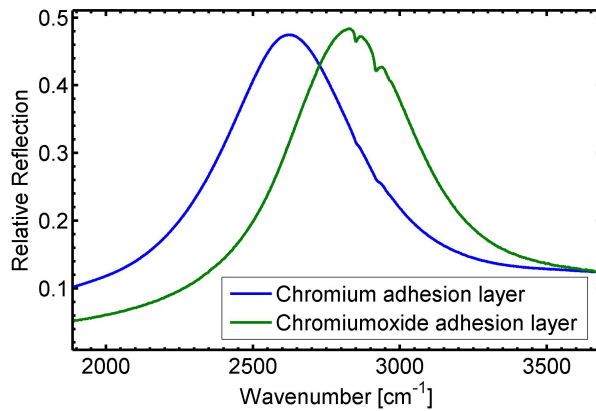


Abbildung 3.19: Die Veränderung der plasmonischen Resonanz in Abhängigkeit von der benutzten Haftschrift auf zwei Proben mit Chrom-Haftschrift und mit Chromoxid-Haftschrift. Der Unterschied in der Resonanz zwischen den beiden Proben beträgt 190 cm^{-1} . Als Referenz wurde ein Goldspiegel benutzt.

3.3.6 Der Einfluss der Haftschrift auf die plasmonische Resonanz

Ein weiterer Parameter der die plasmonische Resonanz beeinflusst, ist die Haftschrift für das Gold (Abb. 3.19). Um den Effekt der Haftschrift zu bestimmen, wurde auf zwei Proben U2 und U4 ein Nanoantennen-Feld mit denselben Parametern geschrieben, einmal mit einer Chrom-Haftschrift und mit einer Chromoxid-Haftschrift. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 57 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde ein Goldspiegel benutzt.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	d_y	g_x	Breite	Höhe inkl. Haftschrift	Länge
U4, CaF ₂	2 μm	33 nm	60 nm	53 nm Au+ 5 nm Cr ₂ O ₃	0.8 μm
U2, CaF ₂	2 μm	30 nm	60 nm	49 nm Au+ 5 nm Cr	0.8 μm

Das Maximum der plasmonische Resonanz beträgt bei einer Haftschrift aus Chrom 2620 cm^{-1} und bei einer aus Chromoxid 2830 cm^{-1} (Abb. 3.19). Der Unterschied zwischen den beiden ist 190 cm^{-1} , das entspricht etwa 7.2% auf die Resonanz der Probe mit Chromhaftschrift bezogen. Die Ursache der Verschiebung ist zu einem geringen Teil die kleinere Höhe der Nanoantennen und das kleinere Gap und zum Großteil der Wegfall der chemische Oberflächen-Dämpfung. Auf die chemische Oberflächen-Dämpfung wird näher in Kapitel 3.5.6 eingegangen.

3 Experimentelle Ergebnisse

Eine nichtmetallische Haftschiicht verschiebt die plasmonische Resonanz um 5% zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu einer metallischen.

3.3.6.1 Die Zusammenfassung

Die Lage der plasmonischen Resonanz hängt von den verschiedenen Feld- und Nanoantennen-Parameter ab. Um die plasmonische Resonanz von einem Nanoantennen-Feld in den gewünschten spektralen Bereich einzustellen, müssen sämtliche Parameter beachten werden. Es hat sich ebenfalls bewährt, Nanoantennen-Felder mit verschiedenen Längen zu produzieren, da bei der Herstellung der Nanoantennen eine gewisse Varianz der Parameter unvermeidbar ist.

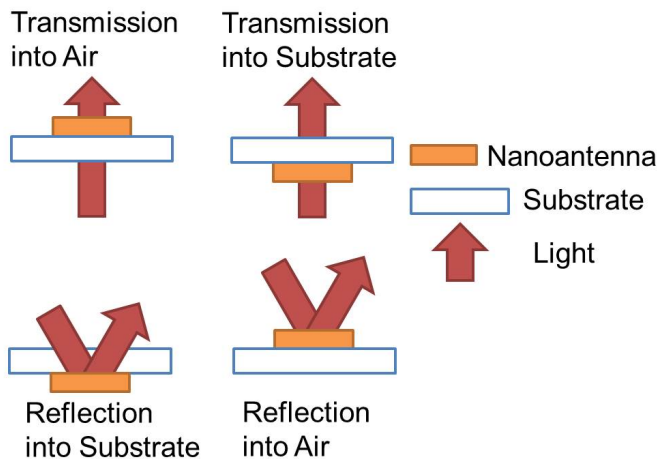


Abbildung 3.20: Es sind vier verschiedene Messgeometrien mit dem FTIRSM möglich, die Transmission und Reflexion eines Nanoantennen-Feldes durch das Substrat oder durch die Luft.

3.4 Die verschiedenen Messgeometrien

Wenn ein Nanoantennen-Feld mit dem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Mikroskop (FTIRSM) (Kapitel 3.1.1) untersucht wird, sind vier verschiedene Messgeometrien möglich: Die Transmission und die Reflexion eines Nanoantennen-Feldes durch die Luft und durch das Substrat. Alle haben Vor- und Nachteile, auf die in diesem Kapitel näher eingegangen wird.

In Abb. 3.20 werden die vier Messgeometrien gezeigt, die mit dem FTIRSM realisieren werden können. Es ist möglich die Transmission und Reflexion eines Nanoantennen-Feldes durch das Substrat und durch die Luft zu messen. Eine Anregung ist selbst möglich, wenn das Substrat, aus dem die Probe besteht im Sichtbaren undurchsichtig ist, wie im Fall von Silizium. Es ist nur entsprechend aufwendiger die einzelnen Nanoantennen-Felder zu lokalisieren, da das Lichtmikroskop nur eingeschränkt genutzt werden kann.

Für eine einzelne Nanoantenne sind lediglich Transmissionsmessungen möglich. Eine einzelne Nanoantenne verfügt im Gegensatz zu einem Nanoantennen-Feld über keine gerichtete Emission (Kapitel 2.4), sondern emittiert in alle Richtungen. Das sorgt dafür, dass nur ein Bruchteil der Emission in Reflexion am Detektor ankommt.

Die Parameter der Nanoantennen-Felder der verschiedenen Proben finden sich in der Tabelle auf Seite 61 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang.

In Abb. 3.21 wird die Messung jeweils eines Nanoantennen-Feldes auf vier Proben (a) V2 (CaF_2), (b) AC4 (ZnSe), (c) O3 (Al_2O_3) und (d) O4 (Si) die aus vier unterschiedlichen Substraten bestehen, in den verschiedenen Messgeometrien gezeigt. Als Referenz wurde bei allen Proben bei der relativen

3 Experimentelle Ergebnisse

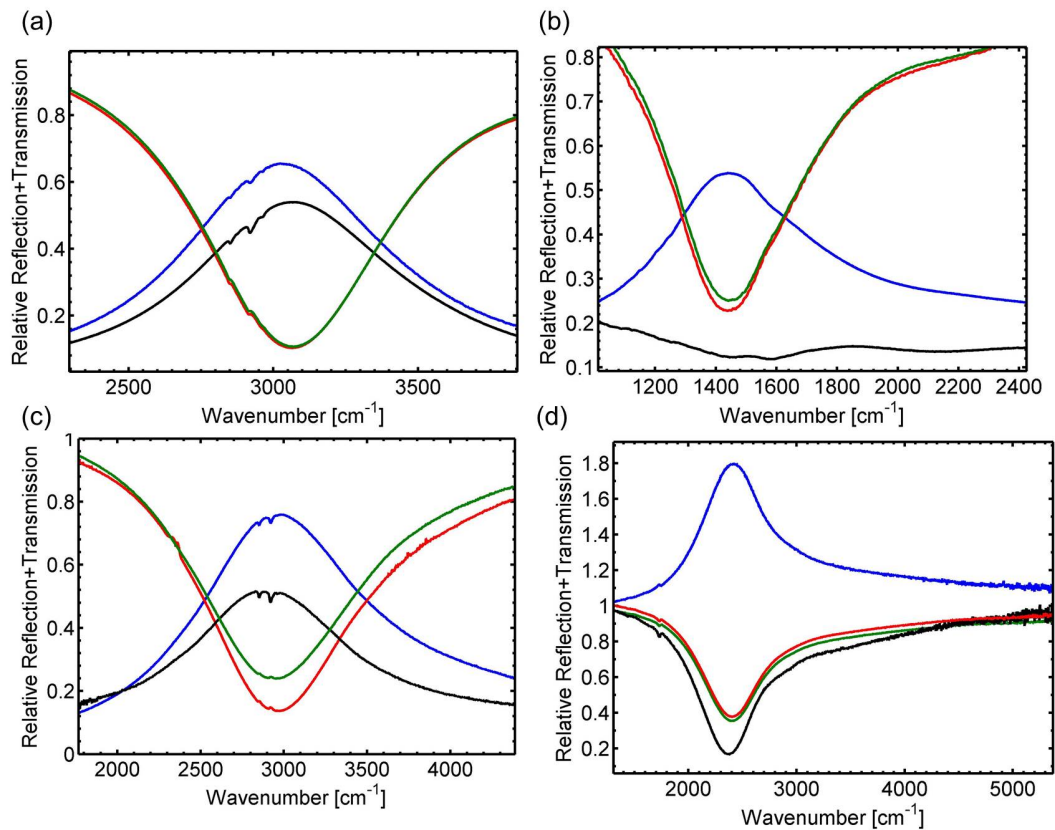


Abbildung 3.21: Die vier verschiedenen Messgeometrien, die mit dem FTIRSM möglich sind: Die Transmission und die Reflexion mit den Nanoantennen durch die Luft und durch das Substrat. Die verschiedenen Substrate und Proben sind (a) V2 (CaF₂), (b) AC4 (ZnSe), (c) O3 (Al₂O₃) und (d) O4 (Si). Auf den Proben V2 und O3 wurde ODT aufgebracht und es ist ein SEIRS-Signal zu sehen. Als Referenz wurde bei allen Proben bei der relativen Transmission eine Stelle ohne Nanoantennen auf dem Substrat benutzt und in relativer Reflexion ein Goldspiegel, außer bei O4. Bei der Messung auf Silizium auf der Probe O4 wurde bei den Reflexionsmessungen das Silizium-Substrat als Spiegel benutzt.

3.4 Die verschiedenen Messgeometrien

Probe	Feld		Nanoantennen		
	Name, Substrat	d_y	g_x	B	H+Haftschicht
V2, CaF ₂	1.5 μm	30 nm	60 nm	50 nm Au+ 8 nm Cr ₂ O ₃	0.8 μm
O3, Al ₂ O ₃	1 μm	30 nm	60 nm	56 nm Au+ 5 nm Cr	0.8 μm
AC4, ZnSe	2 μm	50 nm	60 nm	55 nm Au+ 8 nm Cr ₂ O ₃	1.8 μm
O4, Si	2 μm	30 nm	60 nm	56 nm Au+ 5 nm Cr	0.5 μm

Transmission eine Stelle ohne Nanoantennen auf dem Substrat benutzt und in relativer Reflexion ein Goldspiegel, außer bei O4. Bei der Messung auf Silizium auf der Probe O4 wurde bei den Reflexionsmessungen das Silizium-Substrat als Spiegel benutzt. Die relative Transmission der verschiedenen Proben durch das Substrat und durch die Luft ist relativ identisch, während die relative Reflexion sich in Abhängigkeit vom Substrat stark ändert. Auf den Proben V2 und O3 wurde 1-Octadecanethiol (ODT) (Kapitel 5) aufgebracht und es ist ein SEIRS-Signal zu sehen. Das SEIRS-Signal ist für dieses Kapitel nicht relevant und es wird auf eine nähere Untersuchung verzichtet.

Mit den FTIRSM ist es möglich ein Nanoantennenfeld in vier verschiedenen Messgeometrien zu untersuchen.

3.4.1 Die Messungen in der Transmissions- und Reflexionsgeometrie

Die Erwartung aus Kapitel 2.4 ist, dass der Großteil der Intensität, der von einem Nanoantennen-Feld aus Dipolen emittiert wird, in das Substrat mit dem höheren Brechungsindex geht (Gleichung (2.26)). Die Transmission in das Substrat sollte also stärker sein, aber die Messungen (Abb. 3.21) zeigen, dass das nicht der Fall ist.

Um das zu verstehen, wird hier die Transmission eines Nanoantennen-Feldes anhand eines Beispiels bestimmt. Dafür werden vom Autor verschiedene Vereinfachungen getroffen: Die Emission eines Nanoantennen-Feldes ist gerichtet (Kapitel 2.4.4) und das Nanoantennen-Feld absorbiert nicht. Zweitens: Die Reflexion vom Substrat wird vernachlässigt. Drittens: Die Emission der Nanoantennen (Dipole) wird von einem äußeren Feld angeregt. Die Lenzsche Regel besagt, dass ein induzierter Stromfluss seiner Ursache entgegengesetzt ist. Die Emission der Nanoantennen ist daher um 180° zur Anregung phasenverschoben [85, 86]. Es kommt zur destruktiven Interferenz zwischen dem von den Nanoantennen emittierten Licht und dem anregenden Lichtfeld. Für die Interferenz

3 Experimentelle Ergebnisse

$I_{\text{Interferenz}}$ zwischen zwei Lichtfeldern I_1 und I_2 mit einer Phasendifferenz ϕ gilt:

$$I_{\text{Interferenz}} = I_1 + I_2 + 2 \cdot \sqrt{I_1 \cdot I_2} \cdot \cos \phi. \quad (3.12)$$

Für das Beispiel nimmt der Autor an, dass die Wahrscheinlichkeit eines Nanoantennen-Feldes in das Vakuum zu emittieren $W_{\text{Vak}} = 1/3$ und in das Substrat $W_{\text{Sub}} = 2/3$ ist. Es gilt $E_{\text{Vak}} + E_{\text{Sub}} = 1$, da kein Licht absorbiert wird. Ferner nimmt der Autor an, dass die Wahrscheinlichkeit einer Anregung durch das Substrat $D_{\text{Sub}} = 2/9$ und durch das Vakuum $D_{\text{Vak}} = 1/9$ ist. Im Falle einer Anregung durch das Substrat, gilt für die Emission in das Vakuum $I_{1\text{Vak}}$ und in das Substrat $I_{1\text{Sub}}$:

$$\begin{aligned} I_{1\text{Vak}} &= D_{\text{Sub}} \cdot W_{\text{Vak}} = 2/9 \cdot 1/3 = 2/27, \\ I_{1\text{Sub}} &= D_{\text{Sub}} \cdot W_{\text{Sub}} = 2/9 \cdot 2/3 = 4/27. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Bei einer Anregung durch das Vakuum $R_{\text{Vak}}=1/3$ gilt für die Emission des Nanoantennen-Feldes in das Vakuum $I_{2\text{Vak}}$ und in das Substrat $I_{2\text{Sub}}$:

$$\begin{aligned} I_{2\text{Vak}} &= D_{\text{Vak}} \cdot W_{\text{Vak}} = 1/9 \cdot 1/3 = 1/27, \\ I_{2\text{Sub}} &= D_{\text{Vak}} \cdot W_{\text{Sub}} = 1/9 \cdot 2/3 = 2/27. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Um die Transmission eines Nanoantennen-Feldes in das Vakuum bei einer Anregung durch das Substrat T_{Vak} zu berechnen, wird Gleichung (3.12) zusammen mit den Werten aus Gleichung (3.13) genutzt. $I_1 = I_{1\text{Vak}}$ ist die vom Nanoantennen-Feld in das Vakuum emittierte Emission mit der Phase $\alpha_1 = 180^\circ$. $I_2 = 1 - D_{\text{Sub}} = 1 - (I_{1\text{Vak}} + I_{1\text{Sub}})$ entspricht dem Licht das am Nanoantennen-Feld ohne Wechselwirkung vorbei geht und besitzt die Phase $\alpha_2 = 0^\circ$. Der Phasenunterschied zwischen I_1 und I_2 ist $\phi = 180^\circ$, damit gilt:

$$\begin{aligned} T_{\text{Vak}} &= I_1 + I_2 + 2 \cdot \sqrt{I_1 \cdot I_2} \cdot \cos \phi = \\ &= 1 - (I_{1\text{Vak}} + I_{1\text{Sub}}) + I_{1\text{Vak}} - 2 \cdot \sqrt{(1 - (I_{1\text{Vak}} + I_{1\text{Sub}})) \cdot I_{1\text{Vak}}} \\ &= 21/27 + 2/27 - 2 \cdot \sqrt{21/27 \cdot 2/27} = 0.37. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Um die Transmission die Transmission eines Nanoantennen-Feldes in das Substrat bei einer Anregung durch das Vakuum T_{Sub} zu bestimmen, werden die Werte aus Gleichung (3.14) genutzt. Mit $I_1 = I_{2\text{Sub}}$ und $I_2 = 1 - D_{2\text{Vak}} =$

3.4 Die verschiedenen Messgeometrien

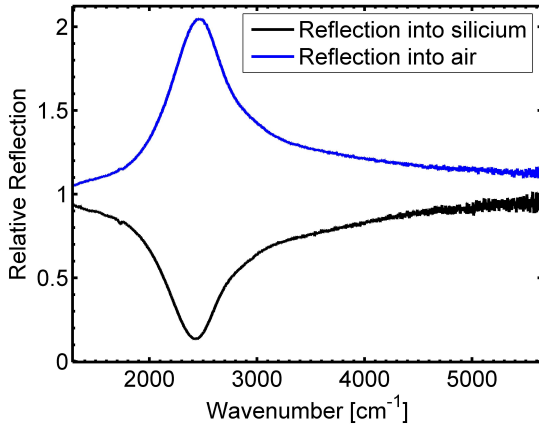


Abbildung 3.22: Messung der relativen Reflexion eines Nanoantennen-Feldes auf einer Probe aus Silizium in die Luft (blau) und in das Substrat (schwarz). Als Referenz wurde eine Stelle ohne ein Nanoantennen-Feld auf dem Si-Substrat benutzt.

$1 - (I_{2\text{Vak}} + I_{2\text{Sub}})$ folgt für T_{Sub} :

$$\begin{aligned}
 T_{\text{Sub}} &= \\
 1 - (I_{2\text{Vak}} + I_{2\text{Sub}}) + I_{2\text{Sub}} - 2 \cdot \sqrt{(1 - (I_{2\text{Vak}} + I_{2\text{Sub}})) \cdot I_{2\text{Vak}}} & \quad (3.16) \\
 = 24/27 + 2/27 - 2 \cdot \sqrt{24/27 \cdot 2/27} & = 0.45.
 \end{aligned}$$

Damit gilt näherungsweise $T_{\text{Sub}} \approx T_{\text{Vak}}$, was mit den Messungen übereinstimmt. Der Grund dafür dass beide Werte nicht besser übereinstimmen ist, dass das hier nur eine rudimentäre Gleichung ist.

Die Ursache für die unterschiedliche Intensität der Reflexion in das Substrat und in die Luft ist die Reflexion des Lichtes an der Oberfläche des Substrates. Das an der Oberfläche reflektierte Licht erfährt, je nachdem ob es an der Grenzfläche an einem optisch dünneren oder optisch dichteren Medium reflektiert wurde, eine Phasenverschiebung von 0° oder von 180° . Licht, das mit den Nanoantennen wechselwirkt, erfährt immer einen Phasensprung von 180° an der Resonanzwellenlänge. Das Licht, das am Substrat reflektiert wird, kann mit dem Licht von den Nanoantennen konstruktiv oder destruktiv interferieren [85, 86].

Ein schönes Beispiel dafür ist Silizium, das wegen seines hohen Brechungsindex über eine starke Reflexion an seiner Oberfläche verfügt. An einer Messung an einer Probe (O4) aus Silizium in Abb. 3.22 wird deutlich, dass die Reflexion in die Luft ein Maximum hat, während bei der Reflexion in das Substrat ein Anti-Reflexionsverhalten sichtbar ist. Der Grund dafür ist, dass bei Silizium die Reflexion von Substrat stärker ist, als die vom Nanoantennen-Feld. Als Referenz wurde bei dieser Messung eine Stelle auf dem Silizium-Substrat ohne Nanoantennen-Felder benutzt, da dieses eine Reflexion von 33% besitzt. Die

3 Experimentelle Ergebnisse

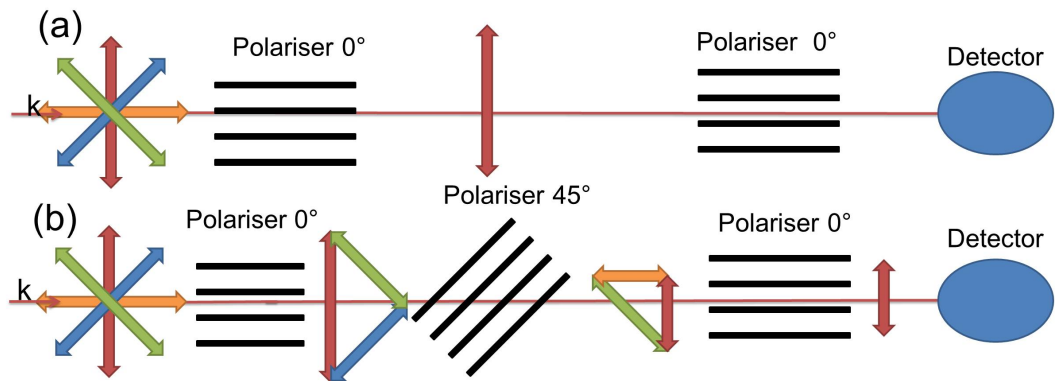


Abbildung 3.23: In (a) wird ankommendes unpolarisiertes Licht mit einem Polarisator mit der Einstellung 0° polarisiert. Durch einen zweiten Polarisator mit der Einstellung 0° kommt alles Licht am Detektor an. In (b) wird ein dritter Polarisator mit der Einstellung 45° eingebaut. Damit kommt weniger Licht am Detektor an.

Parameter des Feldes finden sich in der Tabelle auf Seite 64 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	Name, Substrat	d_y	g_x	B	H+Haftschicht
O4, Si	$1 \mu\text{m}$	50 nm	60 nm	$56 \text{ nm Au} + 5 \text{ nm Cr}$	$0.5 \mu\text{m}$

Das Anti-Reflexions-ähnliche Verhalten bei der Reflexion in das Substrat Eine destruktive Interferenz (Abb. 3.22) kann mit jedem Substrat und Nanoantennen-Feld bei der Reflexion in das Substrat beobachtet werden. Um das zu erreichen, wird die Polarisation des Lichtes ausgenutzt. Die Intensität des Lichtes nach zwei perfekten Polarisatoren mit der Einstellung $\alpha_1 = 0^\circ$ und $\alpha_2 = 0^\circ$ hängt vom Unterschied in ihrer Polarisation $\phi_1 = \alpha_1 - \alpha_2 = 0^\circ$ ab, es gilt:

$$I_a = I_0 \cdot \cos^2(\phi_1) \quad \text{für } \phi_1 = 0^\circ \quad I_a = I_0 \cdot \cos^2(0^\circ). \quad (3.17)$$

Die Intensität des Lichtes I_a bleibt unverändert, wenn die Einstellung der Polarisatoren identisch ist.

Wird ein dritter Polarisator mit der Einstellung $\alpha_3 = 45^\circ$ hinzugefügt, der sich zwischen den beiden Polarisatoren befindet, bewirkt das eine Intensitätsänderung des Lichtes. Für den Unterschied in ihrer Polarisation ϕ_2^{18} und ϕ_3

¹⁸Nach dem das Licht den Polarisator mit Einstellung -45° passiert hat, besitzt es eine

3.4 Die verschiedenen Messgeometrien

gilt:

$$\begin{aligned}\phi_2 &= \alpha_1 - \alpha_3 = 0^\circ - 45^\circ = -45^\circ, \\ \phi_3 &= \alpha_2 - \alpha_3 = -45^\circ + 0^\circ = -45^\circ.\end{aligned}\tag{3.18}$$

Für die Intensität des Lichtes nach zwei Polarisatoren gilt:

$$I_b = I_0 \cdot \cos^2(\phi_1) \cdot \cos^2(\phi_2).\tag{3.19}$$

Mit $\phi_1 = -45^\circ$ und $\phi_2 = -45^\circ$ beträgt:

$$I_b = I_0 \cdot \cos^2(45^\circ) \cdot \cos^2(-45^\circ) = I_0 \cdot 1/4.\tag{3.20}$$

Die Intensität I_b am Detektor beträgt $1/4$. In Abb. 3.23 ist das alles schematisch dargestellt.

Bei der Messung der Intensität des Lichtes, das an der Rückseite einer Probe reflektiert wird, werden zwei Polarisatoren benutzt um ähnliche Bedingungen, wie in den Gleichungen (3.17) und (3.19) zu erhalten. Die Einstellung der beiden Polarisatoren wird im Verhältnis zur Polarisation des Nanoantennen-Feldes angegeben. Bei $(X^\circ Y^\circ)$ gibt der erste Wert die Einstellung des ersten Polarisators und der zweite die des zweiten an. Die Intensität des Lichtes, das an der Rückseite einer Probe reflektiert wird, verhält sich wie in der Gleichung (3.17). Die Intensität bleibt unbeeinflusst von der Einstellung der Polarisatoren, da der Unterschied in der Polarisation $\phi = 0^\circ$ beträgt.

Das Nanoantennen-Feld fungiert als ein dritter zusätzlicher Polarisator. Für die Intensität des Lichtes, das mit dem Nanoantennen-Feld wechselwirkt, gilt Gleichung (3.19). Die Intensität hängt von der Einstellung der Polarisatoren zu der des Nanoantennen-Feldes ab. Das Nanoantennen-Feld hat die Polarisation 0° , somit entspricht der Unterschied in der Polarisation der Einstellung der beiden Polarisatoren.

Die Intensität des reflektierten Lichtes von der Rückseite des Substrates ist von der Einstellung der beiden Polarisatoren unabhängig, während die Reflexion von einem Nanoantennen-Feld von ihr abhängt. Damit lässt das Verhältnis der beiden Intensitäten beliebig einstellen. Das Verhältnis lässt sich einstellen (Abb. 3.24 (a)), um ein Anti-Reflexions-ähnliche Verhalten zu beobachten, das ähnliche Charakteristika wie die Reflexion in das Substrat beim Silizium in Abb. 3.22 aufweist.

In Abb. 3.24 (a) wird die relative Reflexion eines Nanoantennen-Feldes in das Substrat auf der Probe (U4) mit verschiedenen Einstellungen der beiden Polarisatoren gezeigt. In Abb. 3.24 (a) wurde die Polarisation von $(0^\circ 0^\circ)$ -

Polarisation von -45° .

3 Experimentelle Ergebnisse

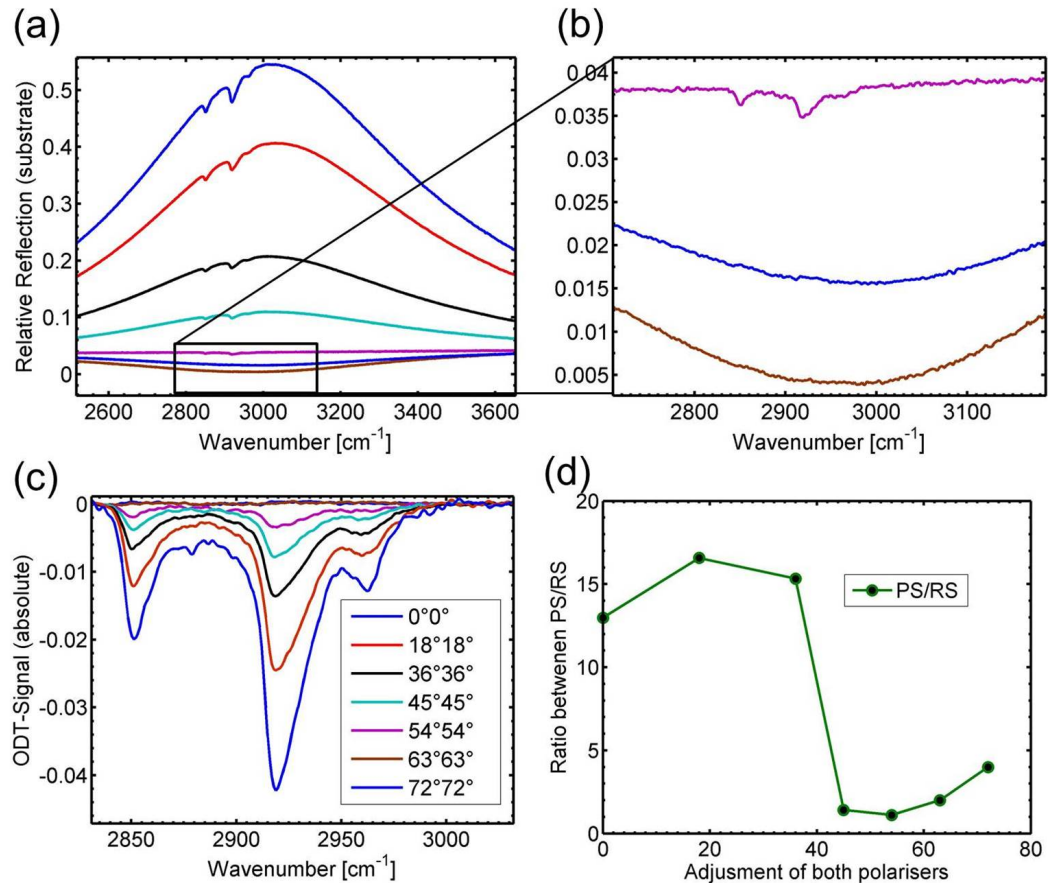


Abbildung 3.24: In (a) wird die relative Reflexion in das Substrat mit verschiedenen Einstellungen der beiden Polarisatoren von (0°/0°)-(72°/72°) gezeigt. Bei (X°/Y°) gibt der erste Wert die Einstellung des ersten Polarisators und der zweite die des zweiten an. (b) ist ein Zoom in (a). Es lässt sich deutlich erkennen, dass die relative Reflexion von bei den höheren Einstellungen der Polarisatoren abnimmt im Vergleich zum Wert bei (0°/0°). Bei höheren Werten als (54°/54°) lässt sich ein Anti-Reflexions-ähnliches Verhalten beobachten. (c) zeigt, dass mit der Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal von ODT. (d) zeigt einen Vergleich zwischen der Größe des absoluten SEIRS-Signals und des Wertes der plasmonischen Resonanz bei 3000 cm⁻¹. Als Referenz wurde ein Goldspiegel benutzt.

3.4 Die verschiedenen Messgeometrien

($72^\circ 72^\circ$) variiert. (b) ist ein Zoom in Abb. 3.24 (a). Zur Untersuchung des SEIRS-Signals wurde auf die Probe 1-Octadecanethiol (ODT) (Kapitel 5), eine selbst organisierende Monolage (SAM) (Kapitel 5) aufgebracht. In Abb. 3.24 (c) wird das mit der Basislinienkorrektur (Kapitel 5) berechnete absolute SEIRS-Signal gezeigt. Bei einer Basislinienkorrektur wird das Molekülsignal bestimmt, indem aus der Messkurve eines Nanoantennen-Feldes mit Molekülsignalen, eine Kurve ohne die Molekülsignale berechnet wird. Beim absoluten SEIRS-Signal wird die berechnete Kurve von der gemessen abgezogen und das Ergebnis ist das Molekülsignal (Kapitel 3.5.1). Die für diese Arbeit relevanten Banden¹⁹ befinden sich bei 2920 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} . In Abb. 3.24 (d) wird der Verhältnis wischen den Werten der plasmonischen Resonanz bei 3000 cm^{-1} und dem Wert des absoluten SEIRS-Signals von ODT bei 2920 cm^{-1} gezeigt. Bis ($54^\circ 54^\circ$) wurde der absolute Wert des Minimums genommen und bei ($63^\circ 63^\circ$ - $72^\circ 72^\circ$) der geschätzte Wert des absoluten SEIRS-Signals, da das Rauschen in den Größenbereich des absoluten SEIRS-Signals kommt. Die einzelnen Messpunkte sind mit schwarzen Kreisen markiert.

Bei jeder Einstellung des Polarisators wurde eine Referenz auf einem Goldspiegel bestimmt. Die Parameter des Feldes finden sich in der Tabelle auf Seite 67 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang.

Probe	Feld		Nanoantennen		
Name, Substrat	d_y	g_x	B	H+Haftschicht	L
U4, CaF_2	$1.45\ \mu\text{m}$	$35\ \text{nm}$	$60\ \text{nm}$	$53\ \text{nm Au} + 5\ \text{nm CrO}_3$	$0.8\ \mu\text{m}$

Bei der Einstellung von ($54^\circ 54^\circ$) beginnt das Anti-Reflexions-ähnliches Verhalten. In Abb. 3.24 (b) wird sichtbar, dass das Minimum ($63^\circ 63^\circ$) der Anti-Reflexions-ähnlichen Verhalten bei 0.5% liegt, was dem Untergrund anzulasten ist. Der Untergrund folgt aus der Tatsache, dass die Phase der Nanoantennen 180° und des reflektierten Lichtes an dem Substrat mit der Phase 0° nur Näherungen sind. Damit besitzen sie nur näherungsweise eine Phasendifferenz von 180° (Kapitel 3.4.3). Ein Teil des von den Nanoantennen emittierten Lichtes kann nicht destruktiv interferieren und addiert sich zum Untergrund.

Die Intensität des absoluten SEIRS-Signals von ODT variiert mit der Einstellung der Polarisatoren, siehe Abb. 3.24 (c). Die Intensität erreicht bei Einsetzen des Anti-Reflexions-ähnlichen Verhalten bei ($63^\circ 63^\circ$ - $72^\circ 72^\circ$), einen Wert der sich kaum vom Rauschen trennen lässt. In Abb. 3.24 (d) sinkt die Kurve, die dem Verhältnis wischen den Wert der plasmonischen Resonanz bei

¹⁹Es handelt sich um die symmetrische CH_2 -Schwingung bei 2855 cm^{-1} und die antisymmetrische CH_2 -Schwingung bei 2927 cm^{-1} .

3 Experimentelle Ergebnisse

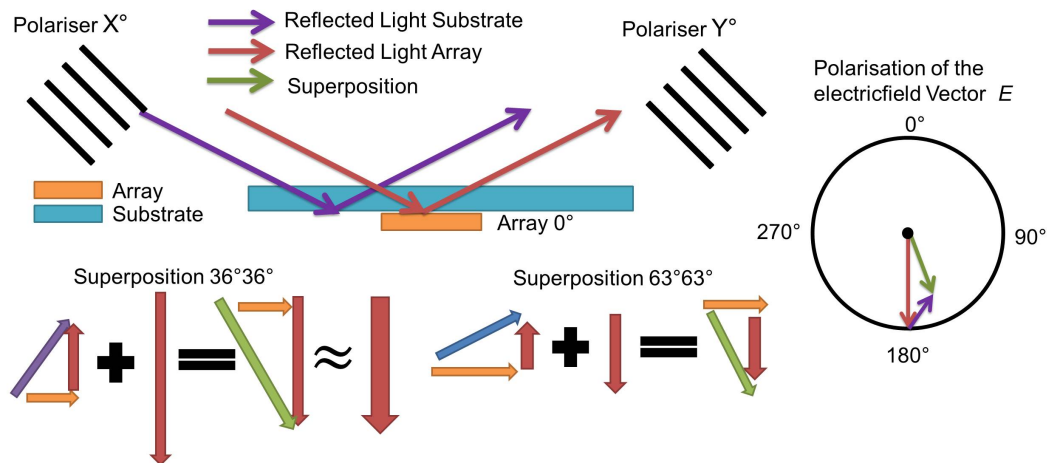


Abbildung 3.25: Sie schematische Darstellung des Anti-Reflexions-ähnlichen Verhaltens. Licht, das bei der Einstellung ($X^\circ Y^\circ$) der Polarisatoren an der Rückseite einer Probe reflektiert wird, kann in zwei Komponenten aufgeteilt werden. Die Reflexion an der Rückseite des Substrates (lila) und die Reflexion vom Nanoantennen-Feld (rot). Bei der Reflexion kommt es zu einer Superposition (grün) der beiden Komponenten, die Links anhand eines Beispiel schematisch gezeigt wird. Die roten Pfeile für Reflexion zeigen nach unten, da das Licht, das am Nanoantennen-Feld reflektiert wird eine Phasenverschiebung von 180° aufweist. Bei ($36^\circ 36^\circ$) dominiert noch der Anteil des Feldes, bei ($63^\circ 63^\circ$) näher sich beide Werte an und die Polarisation der Superposition dreht sich.

3000 cm^{-1} und den Wert des absoluten SEIRS-Signals von ODT bei 2920 cm^{-1} angibt. Die Kurve fällt vom Wert 15 zu einem von ungefähr 2, bei höheren Werten der Polarisatoren als ($36^\circ 36^\circ$).

Ursache für das Anti-Reflexions-ähnliche Verhalten Als Anmerkung muss betont werden, dass das Anti-Reflexions-ähnliche Verhalten nur mit zwei Polarisatoren beobachten werden kann. Der Grund dafür ist, dass die Anti-Reflexion die in Abb. 3.24 scheinbar beobachtet wird, eigentlich einer Polarisationsdrehung des Lichtes entspricht, die mit den zweiten Polarisator gemessen wird. In Abb. 3.25 wird das Anti-Reflexions-ähnliche Verhalten schematisch dargestellt. Licht, das bei der Einstellung ($X^\circ Y^\circ$) der Polarisatoren an der Rückseite einer Probe reflektiert wird, kann als Superposition von zwei Komponenten verstanden werden, der Reflexion an der Rückseite des CaF_2 -Substrates und der Reflexion an dem Nanoantennen-Feld. X° und Y° geben die Einstellung der Polarisatoren gegenüber dem Nanoantennen-Feld an, das als dritter Polarisator mit der Einstellung von 0° fungiert.

3.4 Die verschiedenen Messgeometrien

Für den Bereich ($0^{\circ}0^{\circ}$ - $36^{\circ}36^{\circ}$) verfügt die Reflexion vom Nanoantennen-Feld über eine wesentlich höhere Intensität als die Reflexion vom Substrat. Die Polarisation der Superposition aus der Reflexion vom Nanoantennen-Feld und der Reflexion vom Substrat kann mit 180° angenähert werden. Die 180° folgen aus der Phasenverschiebung der Reflexion an dem Nanoantennen-Feld. Die Differenz in der Polarisation zwischen dem zweiten Polarisator (Y°) und dem von der Rückseite der Probe reflektieren Licht entspricht $\phi = 180^{\circ} - Y^{\circ}$.

Im Bereich von ($36^{\circ}36^{\circ}$ - $72^{\circ}72^{\circ}$) beginnen die Intensitäten der Reflexion von Nanoantennen-Feld und vom CaF_2 -Substrat sich anzunähern und die Polarisation der Superposition dreht sich. Bei ($63^{\circ}63^{\circ}$) entspricht die Differenz in der Polarisation zwischen der Einstellung des zweiten Polarisators (Y°) und der Polarisation der Superposition $\phi = 90^{\circ}$. Damit kann die Superposition aus der Reflexion von dem Nanoantennen-Feld und der Reflexion vom Substrat, den Polarisator nicht passieren. Das Minimum, das dem Anti-Reflexions-ähnlichen Verhalten entspricht, wird sichtbar. Für höhere Einstellung der Polarisatoren ($72^{\circ}72^{\circ}$ - $90^{\circ}90^{\circ}$) dominiert die Reflexion von der Rückseite des Substrates und nicht des Feldes.

Die Polarisation des Lichtes dreht sich, wenn die Intensität der Reflexion vom Nanoantennen-Feld und die Intensität der Reflexion vom Substrat gleich groß werden. Da das Messsignal der Polarisationsdrehung wie die Anti-Reflexion bei Silizium in Abb. 3.22 aussieht, wurde beschlossen es Anti-Reflexions-ähnliches Verhalten zu nennen.

Die Zusammenfassung Die relative Transmission eines Nanoantennen-Feldes in die Luft und das Substrat ist identisch, während sich die relative Reflexion in die Luft und das Substrat unterscheidet. Im Fall der relativen Reflexion durch das Substrat kommt es zur destruktiven Interferenz zwischen dem an der Oberfläche des Substrates reflektieren Licht und dem das vom Nanoantennen-Feld reflektiert wird.

3.4.2 Das absolute SEIRS-Signal in den verschiedenen Messgeometrien

In diesem Kapitel wird untersucht, welchen Einfluss die verschiedenen Messgeometrien auf das absolute SEIRS-Signal besitzen. Um das zu untersuchen wurde auf zwei Proben ODT (Kapitel 5) aufgebracht und Messungen in den verschiedenen Messgeometrien durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder und Proben, die in diesem Kapitel benutzt wurden, findet sich in der Tabelle auf Seite 70 und die Parameter

3.4.2.1 Das absolute SEIRS in Transmission und Reflexion

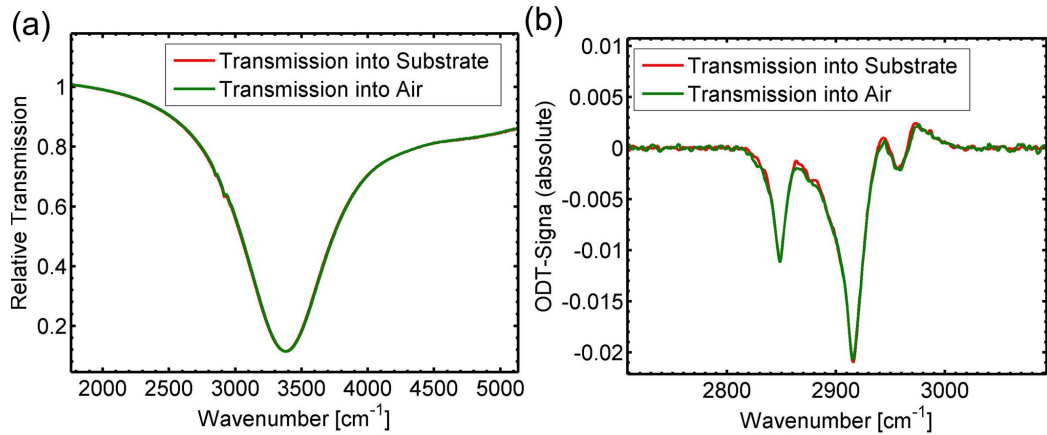


Abbildung 3.26: (a) die relative Transmission in das Substrat und in die Luft. (b) das mit der Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal von ODT bei Transmission in das Substrat und in die Luft. Das absolute SEIRS-Signal ist in beiden Fällen gleich. Als Referenz wurde eine Stelle ohne ein Nanoantennen-Feld auf dem CaF_2 -Substrat benutzt.

der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. In Abb. 3.26 (a)

Probe Name, Substrat	Feld		Nanoantennen		
	d_y	g_x	B	H+Haftschicht	L
V2, CaF_2	1.45 μm	30 nm	60 nm	50 nm Au+ 8 nm CrO_3	0.7 μm
U4, CaF_2	1.45 μm	33 nm	60 nm	53 nm Au+ 5 nm CrO_3	0.8 μm

wird die relative Transmission eines Nanoantennen-Feldes von der Probe V2 gezeigt. Als Referenz wurde eine Stelle ohne ein Nanoantennen-Feld auf dem CaF_2 -Substrat benutzt. Gemäß den Erwartungen aus Kapitel 3.4.1 ist die Transmission in das Substrat und in die Luft praktisch identisch, weshalb diese kaum auseinandergehalten werden kann. Das in Abb. 3.26 (b) mit der Basislinienkorrektur (Kapitel 5) bestimmte absolute SEIRS-Signal von ODT (Kapitel 5) ist ebenfalls in beide Richtungen gleich. Dieser Sachverhalt konnte in allen Messungen, die während dieser Arbeit entstanden sind, bei CaF_2 , Al_2O_3 , ZnSe und Si beobachtet werden.

In Abb. 3.27 (a) wird die relative Reflexion eines Nanoantennen-Feldes von der Probe U4 gezeigt. Als Referenz wurde ein Goldspiegel benutzt. Wie Erwartungen aus Kapitel 3.4.1 zufolge ist die Intensität der Reflexion in das Substrat und in die Luft unterschiedlich. In Abb. 3.27 (b) wird das mit der

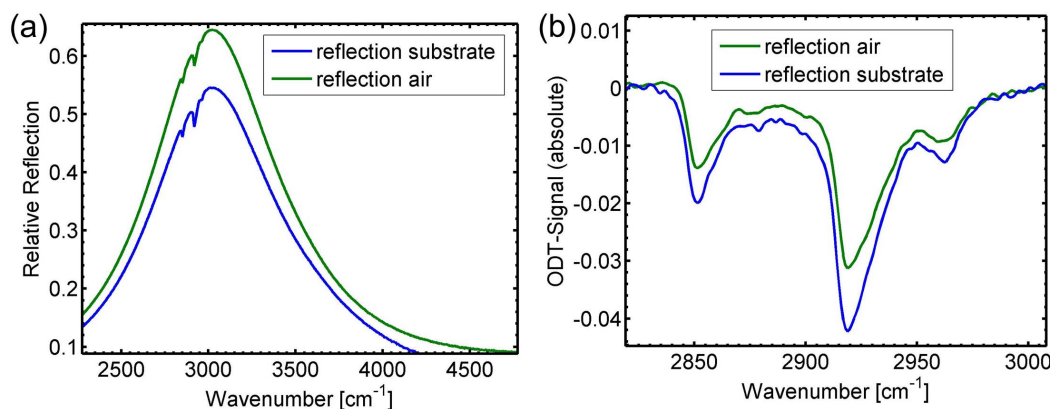


Abbildung 3.27: (a) die relative Reflexion in das Substrat und in die Luft. (b) das mit der Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal von ODT. Das Signal in das Substrat ist stärker als in das Vakuum. Als Referenz wurde ein Goldspiegel benutzt.

Basislinienkorrektur (Kapitel 5) berechnete absolute SEIRS-Signal von ODT (Kapitel 5) gezeigt. Das absolute SEIRS-Signal ist für die relative Reflexion in das Substrat im Vergleich zur relativen Reflexion in die Luft, für den Fall das der Wert des Minimums bei 2920 cm^{-1} betrachtet wird²⁰, um den Faktor $0.42/0.31 = 1.35$ größer.

Um den Effekt auf das absolute SEIRS-Signal besser zu verstehen, wurde bei einem Nanoantennen-Feld von der Probe U4, die Reflexion in das Substrat (RS) und in die Luft (RA) näher untersucht. Dafür wurden zwei Polarisatoren wie in Kapitel 3.4.1 zwischen (0°)-(72°72°) variiert. Bei jeder Einstellung des Polarisators wurde eine Referenz auf einem Goldspiegel bestimmt. In Abb. 3.28 (a) wird das mit der Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal von ODT in das CaF_2 und (b) in die Luft in Abhängigkeit von der Einstellung des Polarisatoren gezeigt. In Abb. 3.28 (b) lässt sich beobachten, dass das absolute SEIRS-Signal bei der Einstellung von (63° 63°-72°72°) negativ wird. Das folgt aus der Tatsache, dass bei der Reflexion in das Substrat Anti-Reflexions-ähnliches Verhalten beobachtet wird, deswegen zeigt das absolute SEIRS-Signal, wie bei der Transmission, in die andere Richtung. Abb. 3.28 (c) zeigt den direkten Vergleich zwischen den beiden Arten der Reflexion. Um die einzelnen Messpunkte zu bestimmen wurde des absolute SEIRS-Signal bei 2920 cm^{-1} bestimmt, die einzelnen Punkte wurden schwarz markiert. Bis (45° 45°) ist die Reflexion in das Substrat stärker, dann nimmt diese im

²⁰Es handelt sich um die antisymmetrische CH_2 -Schwingung bei 2927 cm^{-1} .

3 Experimentelle Ergebnisse

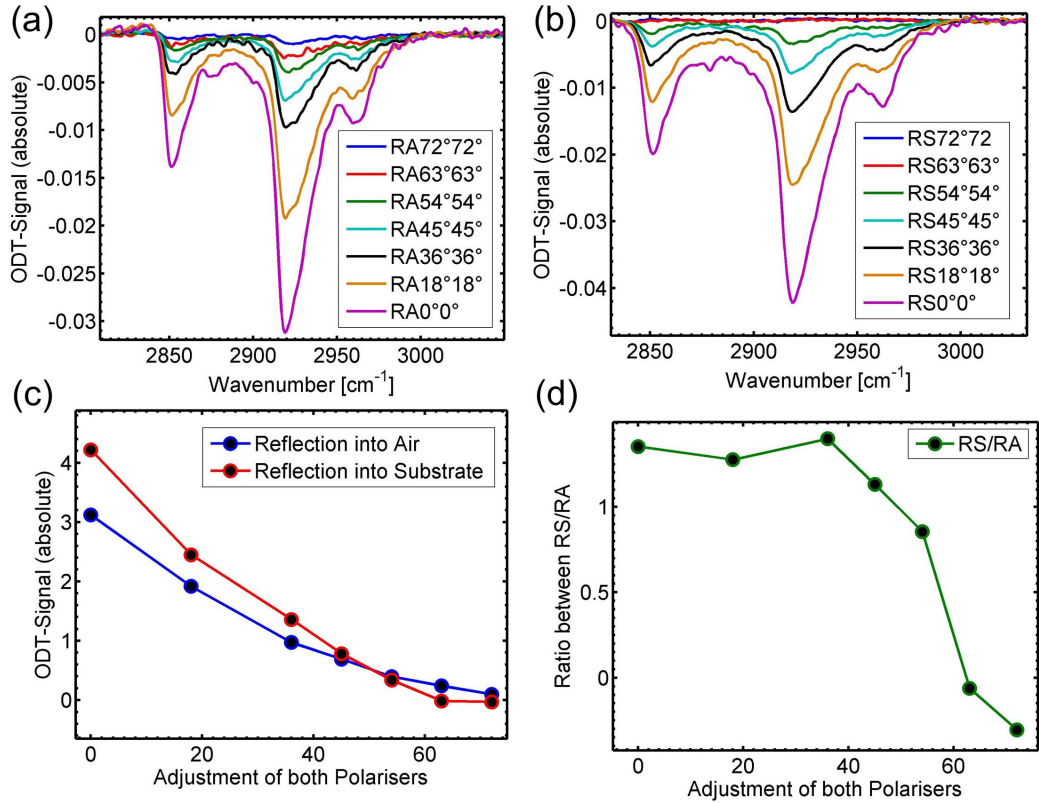


Abbildung 3.28: (a) das mit der Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal (RS) von ODT in das CaF₂-Substrat und (b) in die Luft (RA) in Abhängigkeit von der Einstellung des Polarisatoren. (c) ist der Wert des Minimums aus (a) und (b) bei 2920 cm⁻¹. Das absolute SEIRS-Signal in das Substrat wird bei kleineren Einstellungen als (45°/45°) stärker als das in die Luft. (d) zeigt das Verhältnis des absoluten SEIRS-Signals zwischen der relativen Reflexion in das Substrat und in die Luft. Bei kleineren Einstellungen des Polarisators sättigt das Verhältnis bei dem Wert von 1.35. Als Referenz wurde ein Goldspiegel benutzt.

Verhältnis zur Emission in die Luft ab. Abb. 3.28 (d) veranschaulicht das Verhältnis zwischen den beiden. Der Wert pendelt sich ab ($36^\circ/36^\circ$) um den Faktor 1.35 ein.

Die Zusammenfassung Das absolute SEIRS-Signal in der relativen Transmission ist bei einer Messung durch das Substrat oder die Luft identisch und in der relativen Reflexion ist es unterschiedlich. Ob das absolute SEIRS-Signal bei der relative Reflexion in das Substrat oder in die Luft den höheren Wert hat, hängt vom dem Verhältnis der Intensität der Reflexion des Nanoantennen-Feldes zu der Reflexion an der Oberfläche des Substrates ab.

3.4.3 Die Messung eines Messsignals mit gekreuzten Polarisatoren

Bei einer Messung mit gekreuzten Polarisatoren werden zwei Polarisatoren benutzt. Einer wird als Polarisator verwendet und hat die Einstellung $\alpha_1 = 45^\circ$ und der andere als Analysator mit der Einstellung von $\alpha_2 = -45^\circ$. Beide sind um 90° zu einander verstellt im Strahlengang plaziert. Im Normalfall kommt bei einer solchen Konfiguration kein Licht durch diese Anordnung, wenn davon ausgegangen wird, dass perfekte Polarisatoren benutzt werden (Abb. 3.29). Mit Gleichung (3.17) folgt für die Intensität des Lichtes I_1 nach zwei Polarisatoren:

$$\phi_1 = 45^\circ - (-45^\circ) \quad I_1 = I \cdot \cos^2(\phi_1) = I \cdot \cos^2(90^\circ) = 0. \quad (3.21)$$

Wie in Abb. 3.29 dargestellt, wird ein dritten Polarisator benötigt um ein Signal am Detektor zu messen. Aus Kapitel 2.2 ist bekannt, dass Nanoantennen mit Licht parallel zu ihrer Längsachse wechselwirken, damit kann ein Nanoantennen-Feld als ein Polarisator fungieren. Im Falle einer Messung ist das Nanoantennen-Feld der dritte Polarisator mit der Einstellung von $\alpha_3 = 0^\circ$. Damit kommt ein Teil des Lichtes im Detektor an. Mit Gleichung (3.19) folgt für die Intensität I_2 des Lichtes nach den drei Polarisatoren:

$$\phi_1 = 45^\circ - 0^\circ \quad \phi_2 = 0^\circ - 45^\circ \quad (3.22)$$

$$I_2 = I \cdot \cos^2(\phi_1) \cdot \cos^2(\phi_2) = I \cdot \cos^2(45^\circ) \cdot \cos^2(-45^\circ) = 0.25 \cdot I.$$

In Abb. 3.29 wird das Verhalten des Reflexions- und Transmissionssignals bei einem Nanoantennen-Feld in einer Messung mit gekreuzten Polarisatoren im Detail erklärt. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass das Nanoantennen-Feld nicht absorbiert und perfekt ist, was bedeutet 100 % des Lichtes werden reflektiert. Das Licht, dass den ersten Polarisator mit der Polarisation 45°

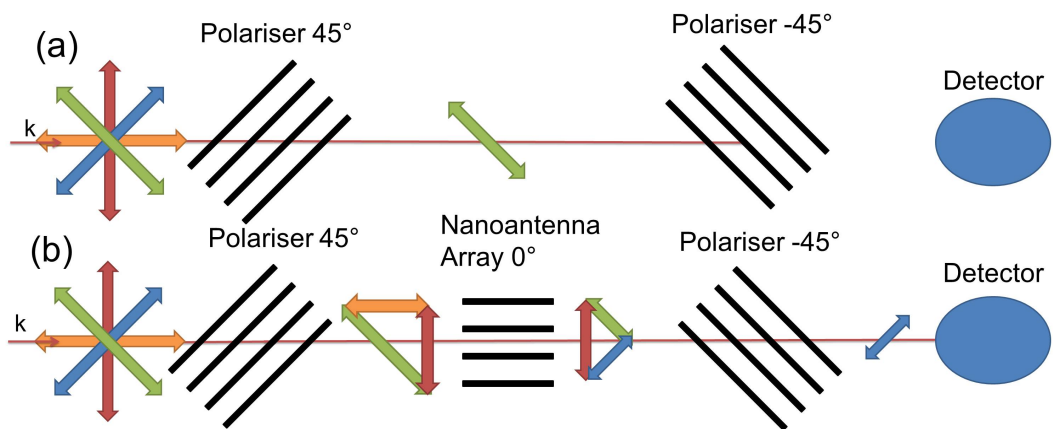


Abbildung 3.29: Das Verhalten des Reflexions- und Transmissionssignals bei einem Nanoantennen-Feld in einer Messung mit gekreuzten Polarisatoren. Einfallendes Licht passiert den Polarisator mit der Einstellung 45° und wird polarisiert. In (a) kommt kein Licht durch den Polarisator mit der Einstellung -45° . In (b) wird als ein dritter Polarisator ein Nanoantennen-Feld mit der Einstellung 0° eingebaut. Die Polarisation von 45° lässt sich in eine Überlagerung von zwei Teilstrahlen jeweils mit der Polarisation 0° und 90° aufsplitten. Der Teilstrahl mit 90° kann ungestört das Nanoantennen-Feld passieren, während der mit 0° mit dem Nanoantennen-Feld wechselwirkt. Der Lichtanteil in Reflexion und Transmission mit -45° kann den Analysator passieren und liefert das Signal am Detektor.

3.4 Die verschiedenen Messgeometrien

passiert hat, lässt sich in eine Überlagerung von zwei Teilstrahlen jeweils mit der Polarisierung 0° und 90° aufsplitten. Der Teilstrahl mit der Polarisierung von 90° kann das Nanoantennen-Feld ungehindert passieren, während der mit 0° mit dem Nanoantennen-Feld wechselwirkt. Er wird mit einer Phasenverschiebung von 180° reflektiert. Bei der Messung der Reflexion und Transmission kommt als letztes noch ein Analysator mit der Einstellung von -45° , der den Teilstrahl mit der Polarisierung von 45° herausfiltert.

Hier ist anzumerken, dass bei den bisherigen Überlegungen von perfekten Bauteilen ausgegangen wird. In Wirklichkeit lässt sich die Polarisatoren nie perfekt auf 45° und -45° einstellen, die Polarisatoren lassen immer noch ein Teil des Lichtes mit der falschen Polarisierung durch und das Nanoantennen-Feld ist nicht perfekt, es absorbiert einen Teil des Lichtes und lässt in Transmission auch ein Teil des Lichtes durch.

Abb. 3.30 zeigt einen Vergleich zwischen einer relativen Reflexions- und Transmissionsmessung und einer Messung mit gekreuzten Polarisatoren gezeigt. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 75 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Bei der Messung wurde die Reflexion in die Luft untersucht und das absolute SEIRS-Signal von ODT (Kapitel 5) bestimmt (Kapitel 3.5.1).

Probe	Feld		Nanoantennen		
Name, Substrat	d_y	g_x	B	H+Haftschicht	L
AC1, CaF ₂	1.6 μm	30 nm	60 nm	48 nm Au	0.8 μm

In Abb. 3.30 (a) wird die relative Reflexion und Transmission und in Abb. 3.30 (b) das mit der Basislinienkorrektur (Kapitel 5) berechnete absolute SEIRS-Signal von ODT (Kapitel 5) gezeigt. Die relative Reflexion und Transmission wurde, mit einem Polarisator mit Einstellung 0° , parallel zum Nanoantennen-Feld gemessen. Das findet bei allen Messungen der relativen Transmission und Reflexion statt, sofern nicht ausdrücklich was anders erwähnt wird. In (c) wird die Messung des Transmissions- und Reflexionssignals vom selben Nanoantennen-Feld mit den gekreuzten Polarisatoren mit den Einstellung (45° - 45°) gezeigt und in (d) das mit der Basislinienkorrektur berechnete Signal. Als Referenz wurde in den beiden Messungen ein Goldspiegel für die Reflexion und eine Stelle ohne ein Nanoantennen-Feld in Transmission benutzt. Bei den Messungen mit den gekreuzten Polarisatoren wurde das Signal mit der Einstellung von (45° - 45°) als Referenz genommen, außerdem wurde das Signal von einer Stelle ohne ein Nanoantennen-Feld bei (45° - 45°) in Transmission und Reflexion abgezogen, um nur die Emission des Nanoantennen-Feldes bei

3 Experimentelle Ergebnisse

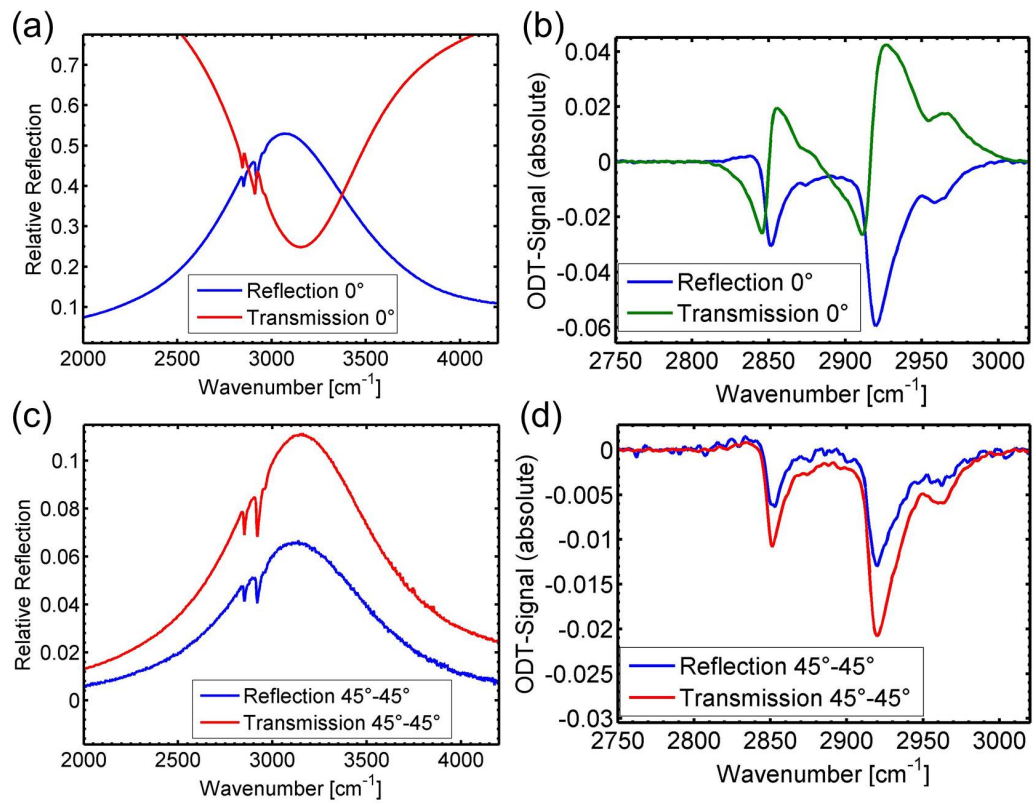


Abbildung 3.30: In (a) wird die relative Transmission und Reflexion eines Nanoantennen-Feldes von der Probe AC1 in die Luft gezeigt, sie wurde mit einem Polarisator mit Einstellung 0°, parallel zum Nanoantennen-Feld gemessen. In (b) wird mit der Basislinienkorrektur das absolute SEIRS-Signal von ODT berechnet. In (c) wird eine Transmissions- und Reflexionsmessung in die Luft vom selben Nanoantennen-Feld wie in (a) mit gekreuzten Polarisatoren mit der Einstellungen (45°-45°) gezeigt. In (d) wird das absolute SEIRS-Signal von ODT aus (c) mit der Basislinienkorrektur berechnet. Als Referenz wurde für die Reflexion in den beiden Messungen ein Goldspiegel benutzt und die Transmission einer Stelle ohne ein Nanoantennen-Feld.

(45°-45°) ohne einen Hintergrund zu bekommen.

Vier wichtige Unterschiede lassen sich zwischen den Messungen erkennen. Erstens: Das Transmissionssignal der Messung mit den gekreuzten Polarisatoren sieht so aus wie bei der Reflexion. Zweitens: Die Transmission und Reflexion mit gekreuzten Polarisatoren ist schwächer als die relative Reflexion und Transmission mit gekreuzten Polarisatoren. Drittens: Bei der Messung mit gekreuzten Polarisatoren ist die Transmission stärker als die Reflexion. Viertens: Das absolute SEIRS-Signal in Transmission und Reflexion mit den gekreuzten Polarisatoren ist identisch, während es bei der relativen Transmission und Reflexion unterschiedlich ist.

Die Richtung des Transmissionssignals bei einer Messung mit gekreuzten Polarisatoren Reflexion und Transmission sehen ähnlich aus, da bei einer Messung mit den gekreuzten Polarisatoren nur Licht den Polarisator passieren kann, das eine Polarisationsänderung erfahren hat (Abb. 3.29). Die Polarisationsänderung findet in Reflexion und Transmission durch das Nanoantennen-Feld statt. Das Resultat ist in beide Fällen ein Maximum, weshalb das Messsignal in der Transmission und Reflexion mit gekreuzten Polarisatoren wie in der relativen Reflexion aussieht.

Die Intensität des Messsignals und das Verhältnis zwischen Reflexion und Transmission Beide Signale in Reflexion und in Transmission sind bei (45°-45°) schwächer als in der relativen Reflexion und Transmission, da am Detektor nur ein Teil des Lichtes ankommt. Abb. 3.29 zeigt, dass vom Licht nur die Hälfte ($\cos^2(45^\circ)$) mit dem Nanoantennen-Feld wechselwirkt, da das einfallende Licht die Polarisation von 45° besitzt, während das Nanoantennen-Feld eine Polarisation von 0° besitzt. Im Falle eines perfekten Nanoantennen-Feldes wird das Licht das mit dem Feld wechselwirkt komplett reflektiert. Es verbleibt nur die Hälfte des Lichtes mit der Polarisation von 90° senkrecht zur Polarisation des Nanoantennen-Feldes. Dieses Licht kommt an einen Polarisator mit der Einstellung von -45° und verliert wieder die Hälfte ($\cos^2(135^\circ)$) der Intensität. Für die Intensität I_d am Detektor gilt:

$$\begin{aligned} \phi_2 &= 45^\circ - (0^\circ) = 45^\circ & \phi_2 &= 90^\circ - (-45^\circ) = 135^\circ \\ I_{\text{Licht}} &= I_0 \cdot \cos^2(\phi_1) \cdot \cos^2(\phi_2) = I_0 \cdot \cos^2(45^\circ) \cdot \cos^2(135^\circ) = & (3.23) \\ & & I_0 \cdot 1/2 \cdot 1/2 = I_0 \cdot 1/4. \end{aligned}$$

Die Intensität am Detektor beträgt für ein perfektes Nanoantennen-Feld 1/4. Mit dieser Abschätzung ergibt sich eine Signalstärke von 1/4 im Verhältnis

3 Experimentelle Ergebnisse

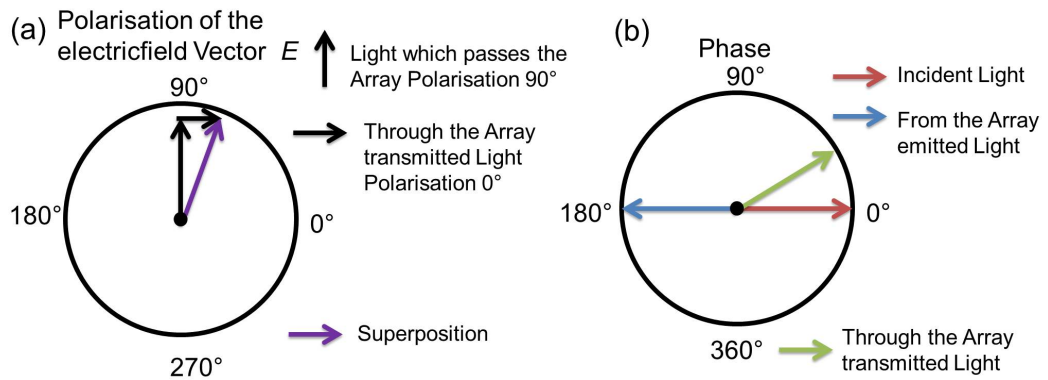


Abbildung 3.31: (a) die Polarisation. Der Teilstrahl mit der Polarisation 90° passiert das Nanoantennen-Feld ohne Intensitätsverlust, während die transmittierte Komponente mit der Polarisation von 0° ein Großteil der Intensität verliert. Nach dem Array kommt es zu einer Superposition zwischen den beiden Licht Komponenten. (b) die Phase des Lichtes. Das vom Feld emittierte Licht hat eine Phasenverschiebung von 180° , das einfallende Licht eine von 0° und das durch das Feld transmittierte von V° .

zur relativen Transmission und Reflexion, da zur Messung der Referenz zwei Polarisatoren mit der Einstellung von $(45^\circ-45^\circ)$ benutzt werden.

Diese wird in Abb. 3.30 (b) mit 12% für die Transmission und 6% für die Reflexion noch unterschritten, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass das Feld nicht perfekt ist. Ein Teil des Lichtes wird von dem Feld absorbiert und transmittiert. Im Falle des gemessenen Nanoantennen Feldes werden grob 20 % (Abb. 3.30 (a)) transmittiert. Nach dem Nanoantennen-Feld kommt es zu einer Superposition. Die Superposition findet zwischen dem durch das Nanoantennen-Feld transmittierten Licht mit der Polarisation 0° und dem Licht der Polarisation 90° (Abb. 3.31 (a)), das mit dem Nanoantennen-Feld nicht wechselwirkt, statt. Die Superposition führt zu einer Polarisation S° am Polarisator, die sich in einem Bereich von $90^\circ > S^\circ > 45^\circ$ befindet. Die Polarisation S° der Superposition führt zu einem kleineren Signal für die Reflexion und Transmission am Detektor, wenn in der Gleichung (3.23) an Stelle der Polarisation von 90° der Wert von S° eingesetzt wird. Der Autor vermutet, dass dieser Effekt dafür sorgt, dass das Signal in Transmission und Reflexion bei einer Messung mit gekreuzten Polarisatoren eine so kleine Intensität besitzt.

Das Verhältnis zwischen Reflexion und Transmission Die Vermutung des Autors ist, dass die unterschiedliche Intensität der Transmission und der Reflexion bei einer Messung mit gekreuzten Polarisatoren in Abb. 3.30 (c) durch eine Phasenverschiebung des Lichtes, das durch das Nanoantennen-Feld transmittiert wird, erklärt werden kann. Der Autor geht davon aus, dass das Licht, das durch das Nanoantennen-Feld transmittiert wird, eine Phasenverschiebung in Verhältnis zum einfallenden Licht erfährt. Diese Phasenverschiebung lässt sich mit der Annahme, dass ein Teil des transmittierten Lichtes die Phase 0° und er andere die Phase 90° hat, beschreiben, was in Abb. 3.31 veranschaulicht wird.

Zwischen der Komponente des von Nanoantennen-Feld transmittierten Lichtes mit der Phase 0° und Polarisation 0° und dem Licht das mit dem Nanoantennen-Feld nicht wechselwirkt hat, das die Polarisation 90° mit der Phase 0° besitzt, kommt es zu einer Superposition. Es entsteht Licht mit der Polarisation S° , was zu einem kleineren Signal am Detektor führt, siehe Gleichung (3.23).

Das höhere Transmissionssignal für die Messung mit gekreuzten Polarisation in Abb. 3.30 resultiert aus der Superposition, zwischen der Lichtkomponente des von Nanoantennen-Feld transmittierten Lichtes mit Polarisation 0° der (Phase 90°) und dem Licht das mit dem Nanoantennen-Feld nicht wechselwirkt, das die Polarisation 90° (Phase 0°) besitzt. Diese Superposition wird als zirkular polarisiertes Licht $I_{\text{Zirkular}} = I \cdot (0^\circ(\text{Phase } 0^\circ) + 90^\circ(\text{Phase } 90^\circ)) \cdot 1/2^{21}$ bezeichnet. Trifft zirkular polarisiertes Licht auf einen Polarisator mit der Einstellung $\alpha = 0^\circ$ gilt:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= (0^\circ - 0^\circ) = 0^\circ & \phi_2 &= (0^\circ - 90^\circ) = -90^\circ \\ I_{\text{Zirkular}} &= I \cdot 1/2 \cdot (\cos^2(\phi_1) + \cos^2(\phi_2)) = I \cdot 1/2. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Die Phase ist für die Messung nicht entscheidend sondern nur die Polarisation und spielt deswegen in der Gleichung (3.24) keine Rolle. Zirkular polarisiertes Licht passiert in der Hälfte der Fälle einen Polarisator für linear polarisiertes Licht, da eine der Komponenten immer parallel zu der Einstellung des Polarisators gewählt werden kann.

Eine Phasenverschiebung des Lichtes, das durch das Nanoantennen-Feld transmittiert wird, würde also am Detektor bei einer Transmissionsmessung mit gekreuzten Polarisatoren zu einem zusätzlichen Signal führen. Dass wird vermutlich bei dieser Messung beobachtet. In Reflexion würde dieser Effekt nicht auftreten, da die um 90° polarisationsverschobene Komponente für das

²¹Zirkular polarisiertes Licht ist eine Superposition von zwei Teilstrahlen mit einer Polarisations- und Phasendifferenz von 90° .

3 Experimentelle Ergebnisse

zirkular polarisiertes Licht fehlt.

Die Form des absoluten SEIRS-Signals Die Vermutung des Autors ist, dass die unterschiedliche Form des absoluten SEIRS-Signal von ODT in der relativen Transmission und der Transmission mit den gekreuzten Polarisatoren in Abb. 3.30 (b) und (d) von dem zusätzlichen Messsignal herrührt, das durch die Phasenverschiebung des Lichtes, das durch das Nanoantennen-Feld transmittiert wird, am Detektor ankommt.

Die Zusammenfassung Die Abschätzung zeigt, wenn Licht das durch ein Nanoantennen-Feld transmittiert wird, eine Phasenverschiebung aufweist, dann wirkt sich das auf die Messung mit gekreuzten Polarisatoren aus. Das wird vermutlich hier beobachtet.

3.4.3.1 Die Zusammenfassung

Die Untersuchung der vier Messgeometrien ergab, dass sich die relative Transmission eines Nanoantennen-Feldes für alle untersuchten Materialien bei einer Messung durch die Luft und durch das Substrat gleich verhält. In der relativen Reflexion hingegen existiert ein deutlicher Unterschied zwischen der Reflexion durch das Substrat und durch die Luft. Der Unterschied folgt aus der destruktiven Interferenz. Die destruktiven Interferenz findet bei der Reflexion durch das Substrat zwischen dem an der Oberfläche eines Substrates reflektierten Licht und dem, das von einem Nanoantennen-Feld reflektiert wird, statt.

Es lässt sich ein Anti-Reflexionsverhalten bei der Reflexion durch das Substrat beobachten, wenn die Reflexion an der Rückseite des Substrates und die des Nanoantennen-Feldes eine vergleichbare Intensität besitzen, wie zum Beispiel bei einem Silizium-Substrat. Ein Anti-Reflexions-ähnliches Verhalten lässt mit zwei Polarisatoren, einem Polarisator und Analysator, bei einem Nanoantennen-Feld auf der Oberfläche eines CaF_2 -Substrates beobachten. Mit den beiden Polarisatoren ist es möglich, das Verhältnis der Intensität der Reflexion an der Oberfläche des Substrates und der des Nanoantennen-Feldes zueinander einzustellen und dabei diesen Effekt zu beobachten.

In Transmission ist das absolute SEIRS-Signal unabhängig von der Messgeometrie, während es in der Reflexion von der Intensität der Reflexion des untersuchten Nanoantennen-Feldes abhängt. Wenn die Intensität der Reflexion in das Substrat stark genug ist, dann wird das absolute SEIRS-Signal stärker als bei der Reflexion in die Luft.

Es wurde demonstriert, dass eine Messung mit zwei gekreuzten Polarisatoren möglich ist. Mit hoher Wahrscheinlichkeit wird bei der Messung der

3.4 Die verschiedenen Messgeometrien

Transmission mit gekreuzten Polarisatoren an einem Nanoantennen-Feld ein phasenverschobener Lichtanteil gemessen, der die Intensität des Messsignals in Transmission und die Form des absoluten SEIRS-Signals beeinflusst.

3.5 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

In diesem Kapitel geht es darum, das SEIRS-Signal eines Nanoantennen-Feldes zu optimieren. Um dies zu bewerkstelligen, wurden auf die unterschiedlichen Proben, die in dieser Arbeit verwendet worden sind, verschiedene Moleküle (ODT (Kapitel 5), PFDT (Kapitel 5), CBP (Kapitel 5) und HTMGT (Kapitel 5) aufgebracht. In den Nanoantennen-Feldern wurden verschiedene Parameter untersucht, um festzustellen, welche Konfiguration das höchste SEIRS-Signal liefert. In den Abbildungen werden nur einzelne Messungen aus den gesammelten Messdaten gezeigt. Für die Messungen wurde die Reflexion in die Luft verwendet, wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil erwähnt wird.

3.5.1 Der Unterschied zwischen absoluten und relativen SEIRS-Signal

Es ist möglich, das SEIRS-Signal auf verschiedene Arten auszuwerten. Hier werden zwei von ihnen vorgestellt, das absolute und das relative SEIRS-Signal. Für beide Methoden wird das SEIRS-Signal mit der Basislinienkorrektur (Kapitel 5) berechnet. Bei einer Basislinienkorrektur wird das Molekülsignal bestimmt, indem aus der Messkurve eines Nanoantennen-Feldes mit Molekülsignalen, eine Kurve ohne die Molekülsignale berechnet wird. Die Kurve ohne die Molekülsignale wird Basislinie genannt.

Das absolute SEIRS-Signal wird errechnet, indem die Basislinie von den Messdaten abgezogen wird und das relative SEIRS-Signal, indem die Messdaten durch die Basislinie geteilt werden.

Ein Beispiel für beide Methoden findet sich in Abb. 3.32. In (a) wird die relative Transmission und Reflexion eines Nanoantennen-Feldes gezeigt. Es wurde eine 5 nm-Schicht aus CBP (Kapitel 5) auf die Oberfläche aufgebracht um ein SEIRS-Signal zu generieren. Beim CBP handelt es sich um physisorbiertes Molekül, das einige Vibrationsbanden (Abb. 5.2) im Bereich $800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ verfügt. Die für diese Arbeit relevanten Vibrationsbanden befinden sich bei 1230 cm^{-1} und bei 1450 cm^{-1} , bei ihnen handelt sich um Deformationsschwingungen von CH-Bindungen in der lokalen Ebene der Carbazol-Gruppe im CBP-Molekül. Ein SEIRS-Signal von CBP lässt sich deutlich in der Transmissions- und Reflexionsmessung erkennen. Die Parameter des Nanoantennen-Feldes finden sich in der Tabelle auf Seite 84 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Die Referenz bei der Reflexion war ein Goldspiegel und bei der Transmission eine Stelle ohne Nanoantennen-Felder auf dem Substrat.

In Abb. 3.32 (b) werden das absolute und das relative SEIRS-Signal der Transmission gezeigt. Das relative SEIRS-Signal wurde in Abb. 3.32 (b) um

3.5 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

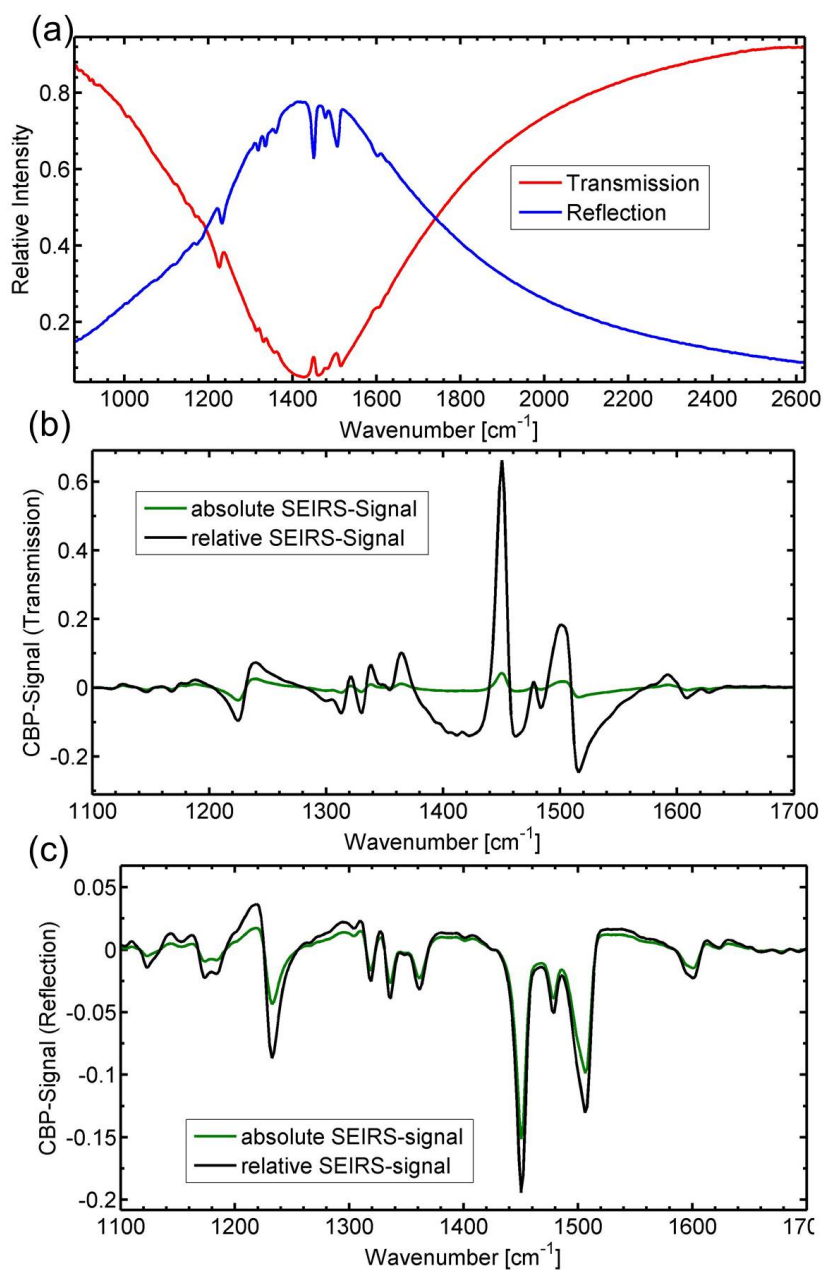


Abbildung 3.32: In (a) wird eine relative Transmissions- und Reflexionsmessung eines Nanoantennen-Feldes gezeigt, auf dessen Oberfläche sich 5 nm 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) aufgedampft wurden. Das SEIRS-Signal von CBP ist deutlich erkennbar. In (b) wird das relative und absolute SEIRS-Signal in Transmission und (c) in Reflexion, das mit der Basislinienkorrektur berechnet wurde. Das relative SEIRS-Signal wurde in (b) und (c) um -1 auf der Ordinatenachse versetzt, um es besser mit den absoluten SEIRS-Signal vergleichbar zu machen. Die Referenz bei der Reflexion war ein Goldspiegel und bei der Transmission eine Stelle ohne Nanoantennen-Felder auf dem Substrat.

3 Experimentelle Ergebnisse

Probe	Feld		Nanoantennen		
	d_y	g_x	Breite	Höhe inkl. Haftschrift	Länge
N2, CaF ₂	2 μ m	50 nm	60 nm	46 nm Au+ 5 nm Cr	2 μ m

-1 auf der Ordinatenachse versetzt, um es besser mit den absoluten SEIRS-Signal vergleichbar zu machen. Die Peakhöhe bei 1450 cm^{-1} beträgt bei der relativen Messung 66% und bei der absoluten 4%, der Unterschied beträgt ungefähr den Faktor 15. Wird die Peakhöhe bei 1230 cm^{-1} betrachtet, beträgt der Unterschied ungefähr den Faktor 2.6.

In Abb. 3.32 (c) wird das absolute und relative SEIRS-Signal der Reflexion nach einer Basislinienkorrektur gezeigt. Das relative SEIRS-Signal wurde in Abb. 3.32 (c) um -1 auf der Ordinatenachse versetzt, um es besser mit dem absoluten SEIRS-Signal vergleichbar zu machen. Die Peakhöhe ist bei 1450 cm^{-1} bei dem relativen Signal 19.5% und bei dem absoluten 15.2%. Der Unterschied beträgt den Faktor 1.28 und das ist somit viel geringer als in der Transmissionsmessung. Wird die Peakhöhe bei 1230 cm^{-1} betrachtet, beträgt der Unterschied ungefähr den Faktor 2.

Der Grund für die Diskrepanz zwischen den beiden Messungen, liegt in der unterschiedlichen Berechnung des absoluten und relativen SEIRS-Signals. Beim relativen SEIRS-Signal wird durch die Basislinie geteilt. Die Basislinie entspricht der plasmonischen Resonanz, diese hat für die relative Transmission ein Minimum von 6 % und für die relative Reflexion ein Maximum von 76 % für das untersuchte Nanoantennen-Feld. Die plasmonische Resonanz hängt von der Wellenzahl ab, das bedeutet, dass das relative SEIRS-Signal einer Vibrationsbande von einem Molekül von ihrer Lage bezüglich dem Maximum oder Minimum der plasmonischen Resonanz abhängt. Man nehme an dieser Stelle an, dass eine Vibrationsbande die selbe Größe von x % überall auf der plasmonischen Resonanz besitzt. In der relativen Transmission wird das relative SEIRS-Signal zum Minimum immer größer, da x % durch immer kleinere Werte geteilt wird. Das Ergebnis wird in Abb. 3.32 (b) gezeigt, wenn der Wert des Minimums der relativen Transmission sehr geringe Werte annimmt, wird das berechnete relative SEIRS-Signal sehr hoch. In der Reflexion zum Maximum hin immer kleiner, da x % durch immer größere Werte geteilt wird, in Abb. 3.32 (c) wird das Resultat gezeigt.

Beim absoluten SEIRS-Signal wird die Basislinie abgezogen. Die Basislinie entspricht der plasmonischen Resonanz eines Nanoantennen-Feldes. Wenn diese von den Messdaten abgezogen wird, bekommt man das Signal der Vibrationsbanden des untersuchten Moleküls. Das SEIRS-Signal der Vibrationsbande eines Moleküls von x % hat mit dem absoluten SEIRS-Signal den Wert x %.

3.5 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

Dieser Wert, der dem absoluten SEIRS-Signal entspricht, hängt nicht von seiner Lage bezüglich der plasmonischen Resonanz ab, sondern hat immer die gleiche Größe überall auf der plasmonischen Resonanz. Es wird lediglich der Effekt der plasmonischen Resonanz beseitigt und nicht der Wert $x\%$ durch einen anderen Wert geteilt.

Der Unterschied zwischen beiden Auswertungsmethoden führt zu den unterschiedlichen Faktoren im Vergleich zwischen den beiden Methoden bei 1450 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} .

In dieser Arbeit hat sich der Autor entschieden das absolute SEIRS-Signal aus zwei Gründen zu verwenden: Erstens, um das berechnete SEIRS-Signal unabhängig von der Intensität der relativen Transmission und Reflexion eines Nanoantennen-Feldes zu machen. Zweitens, um nicht zu hohe Werte für den Verstärkungsfaktor EF zu bekommen (Kapitel 2.3.4). Wenn der Wert des relativen SEIRS-Signals in Transmission von 76% in die Gleichung (2.16) eingesetzt wird, kommen Werte raus, die laut der Meinung des Autors unrealistisch hoch sind.

3.5.2 Die Bedeutung der spektralen Position der plasmonischen Resonanz für das absolute SEIRS-Signal

Um ein hohes absolutes SEIRS-Signal zu erzielen, sollte die plasmonische Resonanz eines Nanoantennen-Feldes auf die Vibrationsbanden des zu untersuchenden Moleküls abgestimmt sein. Messungen haben gezeigt, dass das Nahfeld und Fernfeld einer Nanoantenne nicht exakt übereinstimmen [3, 37, 87–90]. Hierzu wurden drei Proben (N2, Y3, W2) hergestellt, auf denen eine Schicht ODT (Kapitel 5) aufgebracht wurde, um ein SEIRS-Signal zu generieren. ODT ist ein (engl. self-assembled monolayer (SAM)), eine organische Verbindung, die in der Lage ist auf einer Metalloberfläche durch Adsorption über einen Bereich eine geordnete Schicht zu bilden. ODT besitzt ausgeprägte Vibrationsbanden im Bereich zwischen $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 5.5). Bei denn in dieser Arbeit relevanten Vibrationsmoden handelt es sich um die symmetrische CH_2 -Schwingung bei 2855 cm^{-1} und die antisymmetrische CH_2 -Schwingung bei 2927 cm^{-1} .

Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 88 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde ein Goldspiegel wurde eine Stelle ohne Nanoantennen auf dem Substrat benutzt.

In Abb. 3.33 (a) wird die relative Reflexion von Nanoantennen-Feldern

3 Experimentelle Ergebnisse

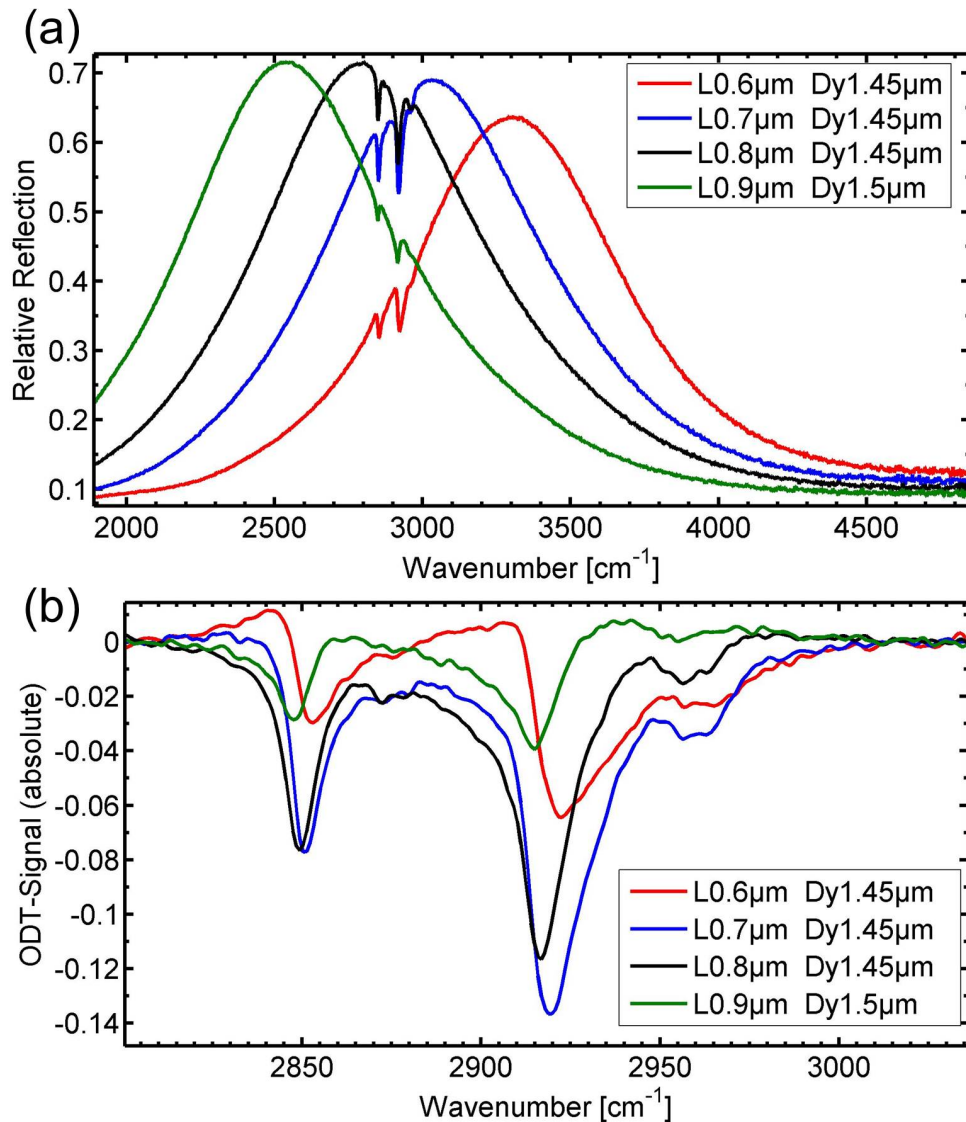


Abbildung 3.33: In (a) wird die relative Reflexion von vier verschiedenen Nanoantennen-Feldern auf der Probe W2 mit einer Monolage-ODT auf der Oberfläche gezeigt. Die Länge wurde zwischen 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 μm variiert. Das SEIRS-Signal ändert sich in Abhängigkeit von seiner spektralen Position in Verhältnis zur plasmonischen Resonanz. (b) das mit der Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal von ODT. Das höchste absolute SEIRS-Signal befindet sich rot verschoben zu der plasmonischen Resonanz. Als Referenz wurde ein Goldspiegel benutzt.

3.5 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

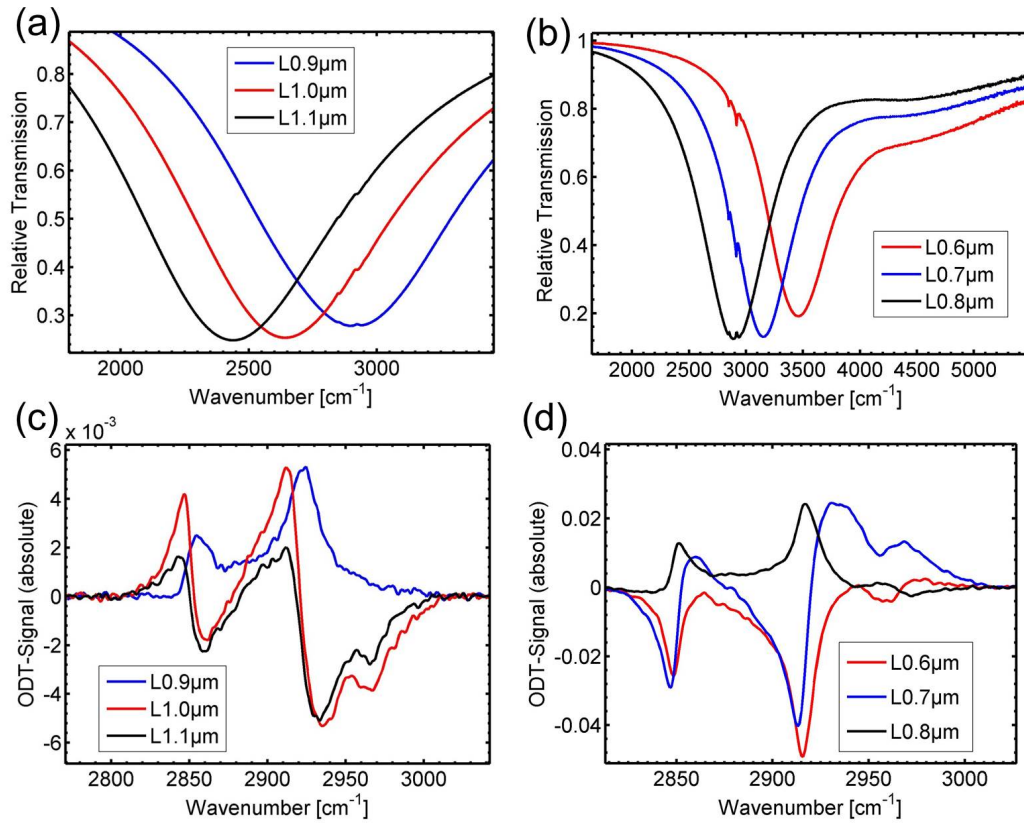


Abbildung 3.34: In (a) wird die relative Transmission von drei verschiedenen Nanoantennen-Feldern auf der Probe N2 und (b) auf der Probe Y3, mit einer Monolage-ODT auf der Oberfläche gezeigt. Das SEIRS-Signal von ODT ändert sich in Abhängigkeit von seiner Position in Verhältnis zur plasmonischen Resonanz. (b) das mit der Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal von ODT für N2 und (d) für Y3. Das stärkste absolute SEIRS-Signal wird an den Flanken generiert. Als Referenz wurde eine Stelle ohne Nanoantennen auf dem Substrat benutzt.

3 Experimentelle Ergebnisse

Probe	Feld		Nanoantennen		
	Name, Substrat	d_y	g_x	Breite	Höhe,inkl(Haftschrift)
W2, CaF ₂	1.45 μm	33 nm	60 nm	55 nm Au	0.6-0.9 μm
Y3, CaF ₂	1.6 μm	50 nm	60 nm	43 nm Au	0.6-0.8 μm
N2, CaF ₂	1 μm	50 nm	40 nm	46 nm Au+ 5 nm Cr	0.9-1.1 μm

unterschiedlicher Länge der Probe W2 gezeigt. In Abb. 3.33 (b) wurde das absolute SEIRS-Signal mit der Basislinienkorrektur (Kapitel 5) bestimmt. Das absolute SEIRS-Signal ist in Abb. 3.33 (a) bei der Länge 0.7 μm am größten, wenn die ODT-Vibrationsbanden (Kapitel 5) $\omega_{\text{vib}} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber der plasmonischen Resonanz $\omega_{\text{res}} = 3030 \text{ cm}^{-1}$ um den Faktor $\omega_{\text{vib}}/\omega_{\text{res}} = 0.96$ verstimmt sind.

In Abb. 3.34 (a) wird die relative Transmission von drei Nanoantennen-Feldern unterschiedlicher Länge auf der Probe N2 und in (c) die von drei auf Y3 gezeigt. Als Referenz wurde bei beiden Proben eine Stelle ohne Nanoantennen auf dem Substrat benutzt. In Abb. 3.34 (c) wird das mit der Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal für N2 und in (d) für Y3 gezeigt. In Abb. 3.34 (c) wird das absolute SEIRS-Signal bei der Länge 1 μm (rote Kurve) an der rechten Flanke der plasmonischen Resonanz maximal und in (d) an der linken Flanke beim der Länge 0.7 μm (blaue Kurve). Um festzustellen auf welcher Flanke das Signal am höchsten ist, wird das höchste absolute SEIRS-Signal auf der jeweiligen Flanke in Verhältnis zum absoluten SEIRS-Signal im Minimum der plasmonischen Resonanz in (c) und (d) gesetzt. Die Lage und Form des absoluten SEIRS-Signal für beide Kurven in (c) und (d) ist in etwa gleich, deswegen lässt sich der Vergleich machen. Für (c) ergibt sich ein Faktor 2 und für (d) ein Faktor 2.6. Das absolute SEIRS-Signal ist damit auf der linken Flanke stärker.

Die ODT-Vibrationsbanden um $\omega_{\text{vib}} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ sind dabei, gegenüber der plasmonischen Resonanz $\omega_{\text{res}} = 3150 \text{ cm}^{-1}$ um den Faktor $\omega_{\text{vib}}/\omega_{\text{res}} = 0.92$ verstimmt. Anhand der beiden Messungen lässt sich sehen, dass das absolute SEIRS-Signal stark von der Position der Resonanz abhängt. Aus diesem Grund ist es wichtig, die plasmonische Resonanz eines Nanoantennen-Feldes möglichst gut einstellen zu können.

Für ein hohes absolutes SEIRS-Signal in relativer Reflexion sollte die plasmonische Resonanz um den Faktor $\omega_{\text{vib}}/\omega_{\text{res}} = 0.96$ und für die relative Transmission um den Faktor $\omega_{\text{vib}}/\omega_{\text{res}} = 0.92$ verstimmt sein.

3.5 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

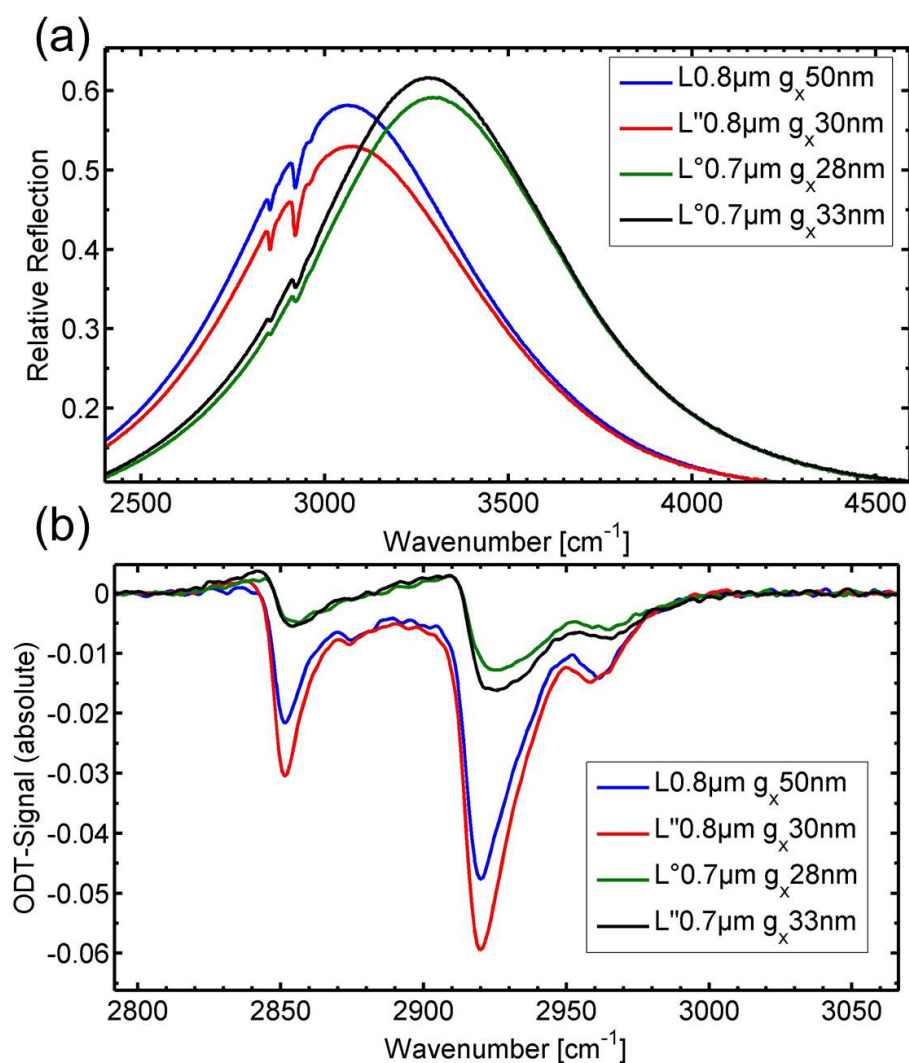


Abbildung 3.35: In (a) wird die relative Transmission von vier verschiedenen Nanoantennen-Feldern, zwei auf der Probe U4 und zwei auf der Probe AC1 gezeigt. Eine Monolage-ODT befindet sich auf beiden um ein SEIRS-Signal zu generieren. Das g_x wurde zwischen 50, 33, 30, 28 nm und die Länge zwischen 0.7 und 0.8 μm variiert. (b) das mit der Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal von ODT. Die kleineren g_x generieren in beiden Fällen das stärkere absolute SEIRS-Signal. Als Referenz wurde auf beiden Proben ein Goldspiegel benutzt.

3.5.3 Der Einfluss des Gaps auf das absolute SEIRS-Signal

Eine Möglichkeit das lokale elektromagnetische Feld an den Spitzen einer einzelnen Nanoantenne und damit das absolute SEIRS-Signal zu verstärken, ist es, eine zweite Nanoantenne in Spitze-zu-Spitze Konfiguration dazu zu positionieren und die Nahfeldkopplung, die zwischen den beiden Nanoantennen-Spitzen auftritt, zu nutzen [80]. Ein Nebeneffekt der Kopplung ist die Verschiebung der plasmonischen Resonanz zu höheren Wellenlängen und damit niedrigeren Wellenzahlen und eine Verbreiterung der plasmonischen Resonanz (Kapitel 3.3.3).

In Abb. 3.35 wurde die Auswirkung der Kopplung, auf das absolute SEIRS-Signal untersucht. Dazu wurde auf beide Proben ODT (Kapitel 5) aufgebracht. Auf den Proben wurden Nanoantennen-Felder mit unterschiedlich großen Gaps (g_x) hergestellt. In (a) werden Transmissionsmessungen von zwei Nanoantennen-Feldern auf der Probe U4 und zwei auf der Probe AC1 gezeigt.

Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 90 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde auf beiden Proben ein Goldspiegel benutzt.

Probe	Feld		Nanoantennen		
Name, Substrat	d_y	g_x	B	Höhe inkl. Haftschrift	L
U4, CaF ₂	1.45 μm	28-33 nm	60 nm	53 nm Au+ 5 nm CrO ₃	0.7 μm
AC1, CaF ₂	1.6 μm	30-50 nm	60 nm	48 nm Au	0.8 μm

Um das absolute SEIRS-Signal vergleichbar zu machen, muss es im Verhältnis zur Resonanz auf derselben Position bleiben (Kapitel 3.5.2). Um die Veränderung der Resonanzfrequenz zu kompensieren, wurde die Länge der Nanoantennen (Kapitel 3.3.1) von der Länge bei $g_x = 50$ nm ausgehend, auf 97% im Bereich von $g_x = 30$ nm und auf 95% im Bereich $g_x = 25$ nm reduziert. Die veränderte Länge wurde mit L'' bei 30 nm und L° bei 25 nm markiert.

In Abb. 3.35 (b) wird das absolute SEIRS-Signal von ODT (Kapitel 5) gezeigt, das mit einer Basislinienkorrektur (Kapitel 5) bestimmt wurde. Das absolute SEIRS-Signal ist bei $g_x = 30$ nm etwa 20% stärker als das bei $g_x = 50$ nm und bei $g_x = 28$ nm auch um etwa 20% stärker als das bei $g_x = 33$ nm.

Das absolute SEIRS-Signal lässt sich um den Faktor von 30-40% steigern, wenn von $g_x = 50$ nm zu $g_x = 25$ nm verringert wird. Ein stärkeres absolutes SEIRS-Signal lässt sich mit einem kleineren g_x bei allen benutzten Molekülen beobachten.

Die Verkleinerung von g_x stellt eine Möglichkeit dar, um das absolute

3.5 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

SEIRS-Signal zu verstärken, allerdings stößt diese Methode mit der elektronenstrahlolithographischen Herstellung (Kapitel 5) ab einem $g_x = 25\text{-}20\text{ nm}$ bei einem Nanoantennen-Feld an ihre Grenzen. Bei einzelnen Nanoantennen lässt sich auch ein g_x kleiner als 20 nm realisieren, allerdings funktioniert das nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit. Der Grund dafür ist der Proximity-Effekt (Kapitel 5). Der Proximity-Effekt führt dazu, dass benachbarten Strukturen ab einem bestimmten Abstand mit belichtet werden, da Elektronen von einer Struktur zur anderen durch Streuprozesse wandern können. Der Proximity-Effekt ist ein stochastischer Prozess, der mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit dazu führt, dass die Strukturen zusammenwachsen.

Es hat sich empirisch gezeigt, dass ein g_x im Bereich zwischen $30\text{-}40\text{ nm}$ am besten funktioniert. Wenn die Breite des g_x zu gering ist besteht die Gefahr, dass der Proximity-Effekt zuschlägt und bei einer zu großen Breite reduziert sich das absolute SEIRS-Signal.

An diese Stelle sollte man sagen, dass es Verfahren gibt, mit denen es möglich ist einzelne Nanoantennen mit einem g_x , das kleiner als 20 nm ist herzustellen. Eine Möglichkeit ist ein Focused Ion Beam (fokussierter Ionenstrahl) der mit Helium Ionen arbeitet [91] und eine andere, die Photo-Chemische-Metall Deposition [23]. Beide Verfahren sind nicht geeignet, um Nanoantennen-Felder herzustellen. Mit dem Focused Ion Beam ist es möglich, kontrolliert Nanoantennen herzustellen, das Problem ist, dass die Herstellung einer einzelnen Nanoantenne im Schnitt 1 Minute dauert, die eines Nanoantennen-Feldes mit mehreren tausend Stück, sehr viel länger. Die Photo-Chemische-Metall Deposition funktioniert bei einer großen Fläche. Das Problem bei ihr ist, dass die Photo-Chemische-Metall Deposition ein stochastischer Prozess ist, der nur bei einem Teil der Strukturen wie gewünscht funktioniert. Die Menge des Goldes, die sich abscheidet, lässt sich kontrollieren, aber der genaue Ort der Abscheidung ist rein zufällig. Einzelne g_x zwischen zwei Nanoantennen können komplett zuwachsen, während das g_x von zwei Nanoantennen in der Nähe eine Breite von 10 nm bekommt.

Um ein hohes absolutes SEIRS-Signal zu realisieren, sollten möglichst kleine g_x verwendet werden. Bei Nanoantennen-Feldern die mit Elektronenstrahlithographie hergestellt werden, sollte g_x nicht kleiner als 30 nm gewählt werden.

3.5.4 Der Einfluss der Dichte der Nanoantennen auf das absolute SEIRS-Signal

Eine weitere Möglichkeit, die absolute SEIRS-Signalstärke zu verbessern, ist es, d_y innerhalb eines Nanoantennen-Feldes zu variieren. In Abb. 3.36 (a) wird

3 Experimentelle Ergebnisse

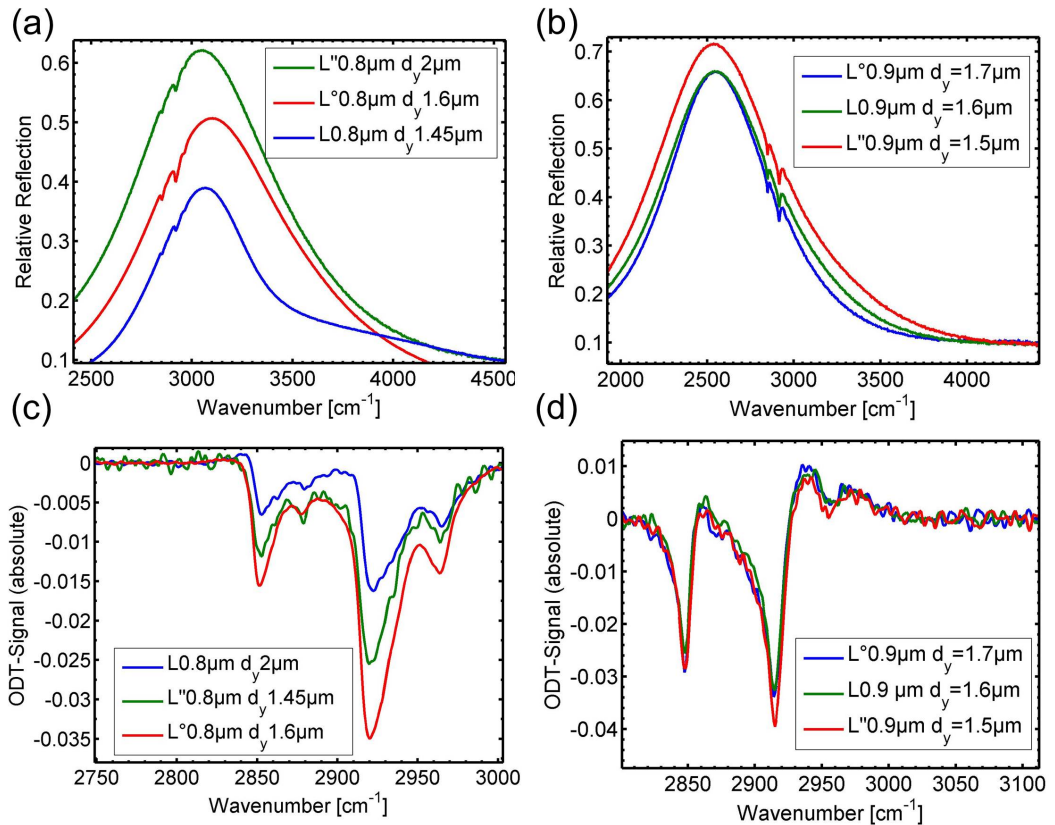


Abbildung 3.36: In (a) wird die relative Reflexion von verschiedenen Nanoantennenfeldern von der Probe V2 und in (c) von der W2 gezeigt. Für die Messung wurde d_y variiert. Die Länge der Nanoantennen wurde angepasst um die Nanoantennenfelder vergleichen zu können. In (b) wird das mit der Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal von ODT für V2 und (d) für W2 gezeigt. Das absolute SEIRS-Signal wird bei $d_y = 1.5 \mu\text{m}$ maximal. Bei allen Messungen wurde ein Goldspiegel als Referenz verwendet.

3.5 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

die relative Reflexion von drei Nanoantennen-Feldern auf der Probe V2 und in (b) von W2 gezeigt, bei denen die Dichte variiert wurde. Bei allen Messungen wurde ein Goldspiegel als Referenz verwendet.

Die Länge (Kapitel 3.3.1) wurde angepasst, um den Effekt von d_y (Kapitel 3.3.4) auf die plasmonische Resonanz zu kompensieren. Für V2 wurde die Länge der Nanotennen auf $d_y = 2 \mu\text{m}$ normiert, für $d_y = 1.6 \mu\text{m}$ gilt $L = 103\%L$, für $d_y = 1.45 \mu\text{m}$ gilt $L = 106\%L$. Für W2 wurde die Länge auf $d_y = 1.6 \mu\text{m}$ normiert, für $d_y = 1.5 \mu\text{m}$ gilt $L = 103\%$ und für $d_y = 1.7 \mu\text{m}$ gilt $L = 97\%L$.

Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 93 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	Name, Substrat	d_y	g_x	B	Höhe inkl. Haftschrift
W2, CaF ₂	1.5-1.7 μm	30 nm	60 nm	55 nm Au	0.9 μm
V2, CaF ₂	1.45-2 μm	30 nm	60 nm	50 nm Au+ 8 nm CrO ₃	0.8 μm

In Abb. 3.36 (b) wird gezeigt, dass das absolute SEIRS-Signal von ODT (Kapitel 5) für $d_y = 1.5 \mu\text{m}$ maximal wird. Das absolute SEIRS-Signal wird für ein Nanoantennen-Feld auf CaF₂ bei einer relativen Reflexion von 60-70% und bei einer relativen Transmission von 10-20% maximal. Für ODT-Vibrationsbanden im Bereich von 2800-3000 cm^{-1} entspricht dies $d_y = 1.5 \mu\text{m}$. An dieser Stelle muss noch gesagt werden, dass es möglich ist, die Intensität der relative Reflexion und Transmission auch über den Wert von g_x zu verändern. Das Problem der Variation der Intensität über g_x ist das absolute SEIRS-Signal. Für ein hohes absolutes SEIRS-Signal sollte g_x einen möglichst kleinen Durchmesser besitzen (Kapitel 3.5.3). Somit fällt diese Option weg, wenn das höchste absolute SEIRS-Signal erreicht werden soll.

Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der Kopplung der Nanoantennen untereinander quer zu ihrer Längsachse [19, 92]. Die Kopplung führt dazu, dass die Plasmonen der einzelnen Nanoantennen bei einem zu geringen Abstand in y-Richtung, anfangen sich gegenseitig zu schwächen. Für den Abstand gilt:

$$d_y < \lambda \cdot n. \quad (3.25)$$

n ist der Brechungsindex, für CaF₂. Für 3000 cm^{-1} bekommt man $d_y < 3.33 \cdot 1.43 = 4.76 \mu\text{m}$. Das ist deutlich mehr als die 1.5 μm , die empirisch bestimmt wurden. Der Grund dafür ist, dass das absolute SEIRS-Signal betrachtet wird. Die Intensität der plasmonischen Resonanz nimmt mit der Anzahl der Nanoantennen zu, aber das absolute SEIRS-Signal pro Nanoantenne ab. Ab

3 Experimentelle Ergebnisse

einem Punkt wird der zusätzliche Gewinn am absoluten SEIRS-Signal durch eine höhere Intensität, durch die Abnahme pro Nanoantenne kompensiert. Dieser Punkt ist bei ODT im Bereich von $d_y=1.5\ \mu\text{m}$ erreicht.

Um ein hohes absolutes SEIRS-Signal für ODT zu bekommen sollte $d_y=1.5\ \mu\text{m}$ gewählt werden, für ein anderes Molekül mit Vibrationsbänden in einem anderen Bereich muss d_y entsprechend angepasst werden, um das höchste absolute SEIRS-Signal zu erzielen.

3.5.5 Der Einfluss der Nanoantennen-Spitzen auf das absolute SEIRS-Signal

Eine Möglichkeit die Wechselwirkung zwischen zwei Nanoantennen und damit das lokale elektromagnetische Feld im Gap zu verändern, ist es, die Form der Spitzen einer Nanoantenne zu manipulieren. Eine genauere Beschreibung dazu findet sich in Kapitel 5.

In Abb. 3.37 (a) wird die relative Transmission von verschiedenen Nanoantennenfeldern auf der Probe P2 gezeigt. Um ein SEIRS-Signal zu generieren wurden 5 nm CBP (Kapitel 5) aufgedampft. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 94 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Für alle Messungen wurde eine Stelle ohne ein Nanoantennen-Feld als Referenz benutzt. In Abb. 3.37 (a) wird gezeigt, dass die plasmonische Resonanz der

Probe	Feld		Nanoantennen		
	Name, Substrat	d_y	g_x	B	Höhe inkl. Haftschrift
P2, CaF ₂	2 μm	30 nm	60 nm	43 nm Au+ 5 nm Cr	1.8 μm
T2, CaF ₂	2 μm	30 nm	60 nm	36 nm Au+ 5 nm Cr	1.8-2.0 μm

Nanoantennen mit den eckigen und normalen Spitzen unterschiedlich ist. Der einzige Unterschied zwischen den Nanoantennen-Feldern ist die Form der Spitzen der Nanoantennen, die zugehörigen SEM Bilder finden sich in Abb. 3.38 (a), (b). Die Resonanz der Nanoantennen-Felder mit den eckigen Spitzen ist, wie im Falle eines kleineren Gaps (g_x), zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Um das absolute SEIRS-Signal vergleichbar zu machen, wurde die Verschiebung über die Länge der Nanoantennen (Kapitel 3.3.1) kompensiert, die veränderte Länge wurde mit L'' markiert, als Referenzwert L wurde die Länge der Nanoantennen mit normalen Spitzen benutzt. Die Länge der Nanoantennen mit den eckigen Spitzen wurde auf $L''=97\%L$ gekürzt. In Abb. 3.37 (b) wird der Vergleich zwischen dem absoluten SEIRS-Signal von Nanoantennen mit eckigen und normalen Spitzen gezeigt. In Abb. 3.37 (c) wird das mit

3.5 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

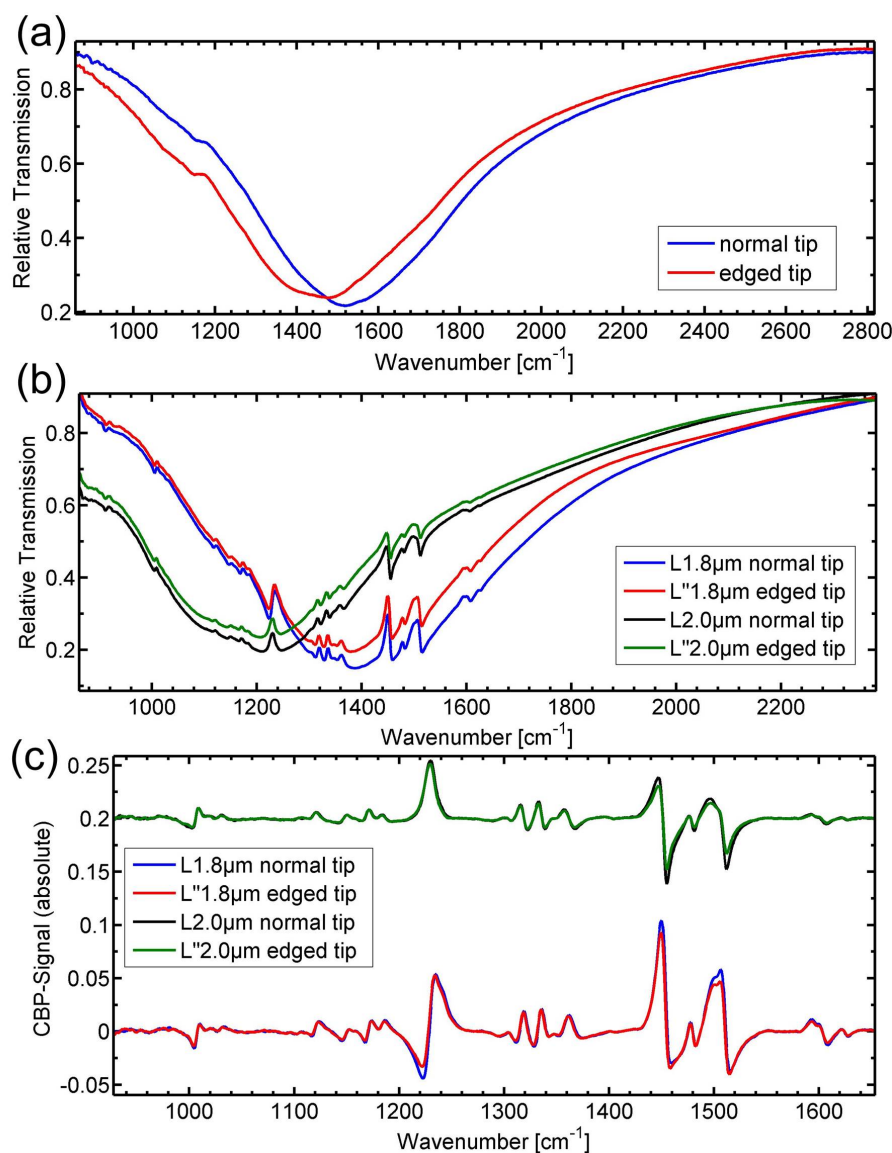


Abbildung 3.37: In (a) die relative Transmission von verschiedenen Nanoantennenfeldern von der Probe P2 gezeigt. Die Nanoantennen-Felder besitzen trotz gleicher Feld- und Nanoantennen-Parameter eine unterschiedliche Resonanzfrequenz durch eine leicht unterschiedliche Spitzenform. In (b) ist die relative Transmission von der Probe T2 mit 5 nm CBP sichtbar. Die Länge der Nanoantennen wurde angepasst um die Verschiebung durch die unterschiedliche Spitzenform zu korrigieren. (c) zeigt der Vergleich des absoluten SEIRS-Signals von CBP nach einer Basislinienkorrektur. Die Spektren sind um 0.2 auf der Ordinatenachse gegeneinander versetzt, um sie besser vergleichbar zu machen. Das absolute SEIRS-Signal der normalen Spitzen ist minimal stärker. Für alle Messungen wurde eine Stelle ohne ein Nanoantennen-Feld als Referenz benutzt.

3 Experimentelle Ergebnisse

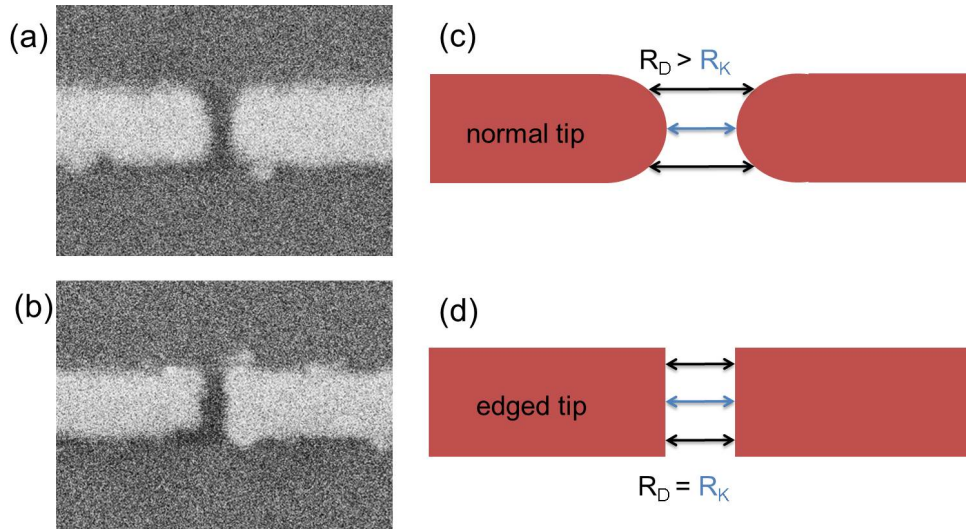


Abbildung 3.38: In (a) wird das SEM Bild einer Nanoantenne mit einer normalen und in (b) einer eckigen Spitze gezeigt. Ein schematischer Vergleich des Abstandes zwischen einer normalen und eckigen Spitze wird in (c) und (d) dargestellt.

der Basislinienkorrektur (Kapitel 5) bestimmte absolute SEIRS-Signal von CBP gezeigt. Die Spektren mit der gleichen Länge sind um 0.2 auf der Ordinateachse gegeneinander versetzt, um sie besser vergleichbar zu machen. Die Nanoantennen mit der normalen Spitze haben ein minimal stärkeres absolutes SEIRS-Signal.

Die Erklärung des Autors für diese Beobachtungen ist, dass die auftretende Resonanzverschiebung bei den Nanoantennen mit eckigen Spitzen durch ein kleineres g_x verursacht wird. Normale Spitzen haben eine runde Form (Abb. 3.38) die eckigen eine rechteckige. Die Größe eines g_x zwischen zwei normalen Spitzen ist nicht der kürzeste Abstand R_K zwischen den Spitzen, sondern der gemittelte Abstand über die gesamte Breite R_D . Im Falle einer normalen Spitze gilt:

$$R_K < R_D. \quad (3.26)$$

Im Falle einer eckigen Spitze ist der Abstand überall näherungsweise gleich. Damit entspricht der gemittelte Abstand R_D dem kürzesten Abstand zwischen den zwei Spitzen R_K und es gilt:

$$R_K \approx R_D. \quad (3.27)$$

Damit ist das g_x bei eckigen Spitzen kleiner, selbst wenn der kleinste Abstand

der Spitzen in beiden Fällen der Gleiche ist. Das kleinere g_x führt zu einer stärkeren Kopplung und damit zur einer größeren Resonanzverschiebung.

Die stärkere Kopplung aber führt zu keiner Verstärkung des absoluten SEIRS-Signals, wie bei einem kleineren g_x (Kapitel 3.5.3). Die Vermutung des Autors ist: Die Ursache ist der lightning rod effect [93–95]. Dieser Effekt komprimiert das elektrische Feld an Ecken, Kanten und in Bereichen mit einer starken Krümmung in ein sehr kleines Volumen auf der Oberfläche, was ein stärkeres elektrisches Feld zu Folge hat. Die in dieser Arbeit verwendeten Nanoantennen mit einer normalen Spitzenform, besitzen (Abb. 3.38 (a)) eine Krümmung über ihre gesamte Breite am Nanoantennenende, während die rechteckigen nur an den Ecken ihres Endes eine Krümmung besitzen. Das elektromagnetische Feld zwischen zwei Nanoantennen ist in der Mitte des Gaps am größten. Bei einer normalen Spitze addiert sich der lightning rod effect zu der Feldverstärkung in der Mitte des Gaps, da die Nanoantennen dort eine Krümmung besitzen. Dies passiert bei den rechteckigen nur unvollständig, da diese nur an ihren Ecken gekrümmt ist und nicht in der Mitte des Gap.

Da eine Nanoantenne mit einer eckigen Spitze für das absolute SEIRS-Signal keinen positiven Effekt aufweist, sollten die Nanoantennen mit den normalen Spitzen weiterhin benutzt werden.

3.5.6 Der Einfluss der Haftschrift auf das absolute SEIRS-Signal

Eine Möglichkeit das absolute SEIRS-Signal zu verstärken, ist es, die Haftschrift zwischen Substrat und Nanoantennen zu ändern. Drei Proben wurden mit unterschiedlichen Haftschriften hergestellt: U2 (Chrom), U4 (Chromoxid) und W1 (Ohne Haftschrift). Auf alle drei Proben wurde ODT (Kapitel 5) aufgebracht um ein SEIRS-Signal zu generieren. Es wurden Nanoantennen-Felder mit ähnlicher Resonanz gewählt um das SEIRS-Signal vergleichbar zu machen. Die Parameter der Nanoantennen-Felder finden sich in der Tabelle auf Seite 97 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde für alle Messungen ein Goldspiegel verwendet.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	Name, Substrat	d_y	g_x	B	Höhe inkl. Haftschrift
U2, CaF ₂	2 μm	30 nm	60 nm	49 nm Au+ 5 nm Cr	0.7 μm
U4, CaF ₂	2 μm	30 nm	60 nm	55 nm Au+ 8 nm CrO ₃	0.8 μm
W1, CaF ₂	2 μm	30 nm	60 nm	50 nm Au	0.8 μm

In Abb. 3.5.6 (a) wird die relative Reflexion gezeigt. Es zeigen sich drei

3 Experimentelle Ergebnisse

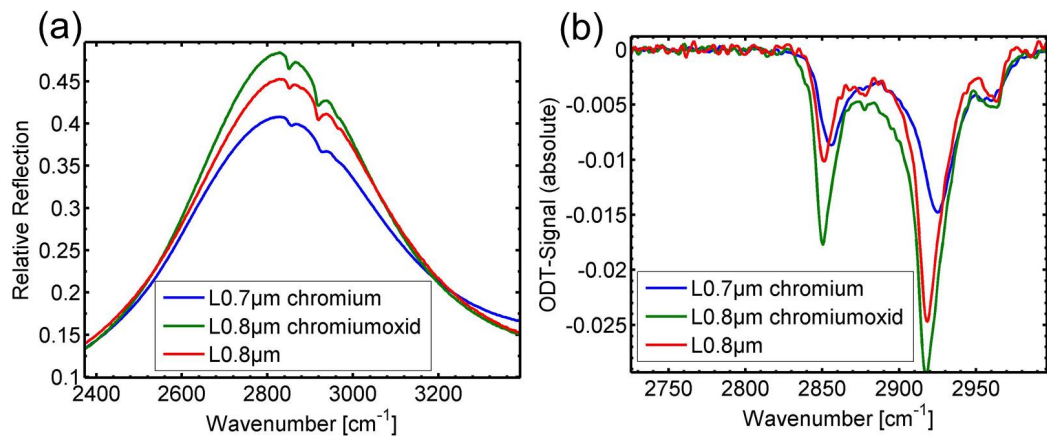


Abbildung 3.39: In (a) wird die relative Reflexion von drei verschiedenen Proben dargestellt. Es sind drei verschiedene Effekte erkennbar, wenn das Feld mit Chromhaftschrift mit den beiden anderen Nanoantennen-Feldern verglichen wird. Erstens, wird die Resonanz des Nanoantennen-Feldes mit der Chromhaftschrift zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, zweitens ist die relative Reflexion kleiner und drittens ist das SEIRS-Signal von ODT geringer. In (b) wird das mit einer Basislinienkorrektur berechnete SEIRS-Signal gezeigt. Das absolute SEIRS-Signal bei dem Nanoantennen-Feld mit der Chromhaftschrift ist um den Faktor 1/2 schwächer als bei den beiden anderen. Als Referenz für die relative Reflexion wurde ein Goldspiegel verwendet.

Effekte, wenn das Nanoantennen-Feld mit der Chromhaftschrift mit den beiden anderen Nanoantennen-Feldern verglichen wird: Erstens, die Resonanz des Nanoantennen-Feldes mit der Chromhaftschrift wird zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (Kapitel 3.41) im Vergleich zum Rest. Zweitens, die relative Reflexion des Nanoantennen-Feldes mit Chromhaftschrift ist kleiner. Drittens, das SEIRS-Signal von ODT ist bei dem Nanoantennen-Feld mit der Chromhaftschrift kleiner. In Abb. 3.5.6 (b) wird das absolute SEIRS-Signal von ODT gezeigt, das mit der Basislinienkorrektur (Kapitel 5) berechnet wurde. Das absolute SEIRS-Signal ist bei den Nanoantennen-Feldern ohne Chromhaftschrift um den Faktor 2 stärker.

Die Verschiebung der Resonanz Die Ursache für die Verschiebung der Resonanz eines Nanoantennen-Feldes mit einer Chromhaftschrift im Verhältnis zu den Nanoantennen-Feldern mit einer nicht-metallischen Haftschrift ist, die Änderung des Brechungsindex in der Umgebung der Nanoantennen [96]. Die Änderung der Haftschrift führt zu einer Änderung des effektiven Brechungsindex ϵ_{eff} (Kapitel 2.2.2) und damit zu einer Verschiebung in der plasmonischen Resonanz.

Die höhere relative Reflexion Für die höhere relative Reflexion ist die Dämpfung verantwortlich [96–98]. Es gibt verschiedene Quellen für die Dämpfung von Oberflächenplasmonen, die Oberflächen-Streuung, die Landau-Dämpfung und die chemische Oberflächen-Dämpfung [99]. Die Oberflächen-Streuung beschreibt die Dämpfung durch die inelastische Streuung von Elektronen an einer Oberfläche, die Landau-Dämpfung beschreibt die Dämpfung durch die Anregung von Elektron-Loch-Paaren und die chemische Oberflächen-Dämpfung beschreibt die Dämpfung durch das dynamische Tunneln von oszillierenden Elektronen in die Haftschrift oder in die auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle.

Im unserem Fall ist die chemische Oberflächen-Dämpfung relevant, da nur die Haftschrift verändert wurde. Tunneln ist ein quantenmechanischer Prozess, bei dem es einem Teilchen möglich ist eine Potentialbarriere zu passieren, obwohl klassisch die Energie des Teilchens dazu nicht ausreicht. Tunneln zwischen zwei Metallen (Cr und Au) ist möglich, da in beiden Metallen freie Zustände mit einem ähnlichen Energieniveau auf beiden Seiten der Potentialbarriere existieren. Tunneln zwischen einem Isolator (Cr_2O_3 oder CaF_2) und einem Metall (Au) ist nicht möglich, da in Isolatoren keine freien Zustände auf einem ähnlichen Energieniveau wie bei einem Metall existieren. Dadurch fällt bei einer Nanostruktur mit einer nicht-metallischen Haftschrift dieser Dämpfungseffekt

3 Experimentelle Ergebnisse

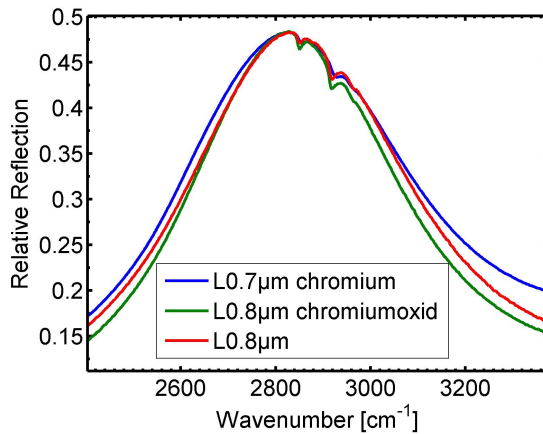


Abbildung 3.40: In (a) die relative Reflexion von drei verschiedenen Proben, aus Abb. 3.5.6 gezeigt. Um die Effekt auf die Halbwertsbreite besser erkennen zu können wurden die Kurven auf dieselbe Höhe normiert. Die plasmonische Resonanz der Nanoantennen-Felder mit dem Chrom als Haftschrift verfügt über die größte Halbwertsbreite. Als Referenz wurde ein Goldspiegel verwendet.

weg und es lässt sich eine stärkere Reflexion beobachten und eine kleinere Halbwertsbreite (Abb. 3.40).

In Abb. 3.40 wurde die Halbwertsbreite der Messungen aus Abb. 3.5.6 gezeigt. Als Referenz wurde bei der Messung ein Goldspiegel verwendet. Die Halbwertsbreite entspricht der Breite der plasmonischen Resonanz auf der Hälfte der Höhe. Um die Halbwertsbreite besser vergleichbar zu machen, wurden die Kurven auf eine Höhe normiert. Die Halbwertsbreite beträgt für Abb. 3.40 für die Probe mit Chrom ($3225-2516 \text{ cm}^{-1} = 709 \text{ cm}^{-1}$), mit Chromoxid ($3152-2533 \text{ cm}^{-1} = 619 \text{ cm}^{-1}$) und ohne Haftschrift ($3184-2551 \text{ cm}^{-1} = 633 \text{ cm}^{-1}$). Das Nanoantennen-Feld mit dem Chrom als Haftschrift verfügt über die größte Halbwertsbreite, was vermutlich auf die höhere Dämpfung zurückzuführen ist.

Das höhere absolute SEIRS-Signal Das höhere absolute SEIRS-Signal bei Proben ohne metallische Haftschrift hat zwei Ursachen. Erstens, besitzen die Nanoantennen-Felder ohne metallische Haftschrift eine höhere relative Reflexion. Der Verstärkungsfaktor aus dem Vergleich der Maxima der plasmonischen Resonanz in der relativen Reflexion von U2 mit U4 beträgt $38/33 = 1.15$. Das ist nur ein Bruchteil des Faktors 2, den beobachtet wurde.

Die zweite Ursache ist die Beschaffenheit der Goldoberfläche. Um die SEIRS-Verstärkung genauer zu untersuchen, wurde auf zwei Proben X1 (Chromhaftschrift) und X2 (ohne Haftschrift) CBP (Kapitel 5) aufgedampft. Beide Proben X1 und X2 haben die gleichen Feldparameter (Tabelle auf Seite 102), der einzige Unterschied ist die Haftschrift. CBP haftet auf der Oberfläche durch Van-der-Waals-Kräfte, da es nicht wie ODT (Kapitel 5) chemisch auf die Goldoberfläche bindet. Damit spielt die Beschaffenheit der Goldoberfläche für das SEIRS-Signal von CBP keine Rolle. Die Länge der Nanoantennen wurde

3.5 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

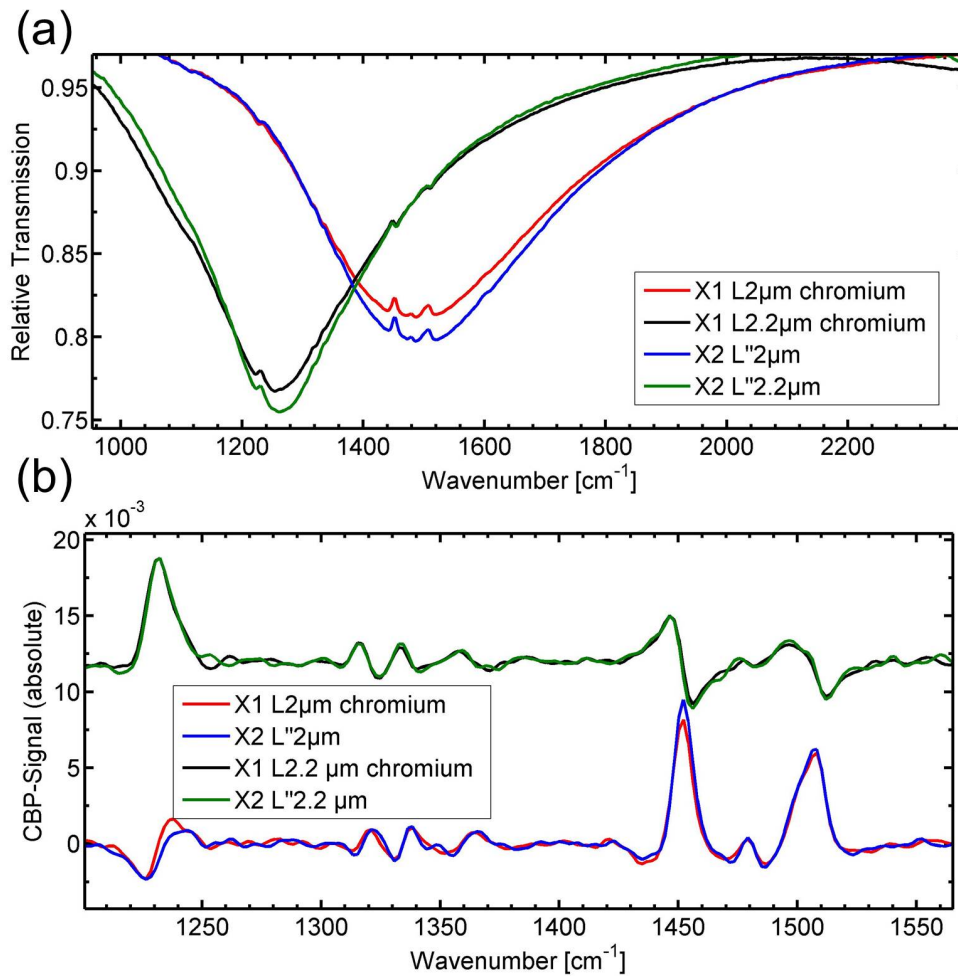


Abbildung 3.41: In (a) wird die relative Transmission von zwei Nanoantennen-Feldern von zwei Proben, X1(Chromhaftschrift) und X2 (Chromoxidhaftschrift) dargestellt. Der einzige Parameter der die beiden Proben unterscheidet ist die Haftschrift, alle anderen sind identisch bis auf die Länge. Sie wurde angepasst um den Effekt der Resonanzverschiebung zu kompensieren. Die veränderte Länge wurde mit L'' markiert. Um ein SEIRS-Signal zu generieren wurde CBP auf die Probe aufgedampft. In (b) wird das mit einer Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal gezeigt. Die Messungen wurden um 0.12 auf der Ordinatenachse versetzt, um sie besser vergleichbar zu machen. Das absolute SEIRS-Signal ist bei beiden Proben relativ identisch. Als Referenz wurde für alle Messungen eine Stelle ohne ein Nanoantennen-Feld auf dem Substrat verwendet.

3 Experimentelle Ergebnisse

angepasst, um die Messungen vergleichbar zu machen. Die veränderte Länge wurde mit L'' gekennzeichnet. Die Länge der Nanoantennen wurde auf 103 % verlängert um den Effekt der nicht-metallischen Haftschrift zu kompensieren. Als Referenz wurde die Länge der Nanoantennen L mit Chromhaftschrift verwendet. Die Parameter der Nanoantennen-Felder finden sich in der Tabelle auf Seite 102 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde für alle Messungen eine Stelle ohne ein Nanoantennen-Feld auf dem Substrat verwendet.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	Name, Substrat	d_y	g_x	B	Höhe inkl. Haftschrift
X1, CaF ₂	5 μm	50 nm	60 nm	20 nm Au+ 2 nm Cr	0.7 μm
X2, CaF ₂	5 μm	50 nm	60 nm	20 nm Au	0.8 μm

In Abb. 3.41 (a) ist die relative Transmission der Nanoantennen-Felder mit Chromoxidhaftschrift um den Faktor 1.1 verstärkt. In Abb. 3.41 (b) wird gezeigt, dass das absolute SEIRS-Signal nicht um den Faktor 2 stärker ist wie das SEIRS-Signal von ODT (Abb. 3.39 (b)), sondern dass es keine Verstärkung gibt. Die Messungen mit den unterschiedlichen Längen in Abb. 3.41 (b) wurden um 0.12 auf der Ordinatenachse versetzt, um die Messungen mit den gleichen Längen besser vergleichbar zu machen.

Aus Abb. 3.39 (b) nimmt der Autor an, dass der Grund für die unterschiedliche Verstärkung von CBP (Kapitel 5) und ODT (Kapitel 5), die Beschaffenheit der Goldoberfläche ist. An der Kante zwischen Chrom und Gold, während des Aufdampfens zur Interdiffusion [100] kommt. Chrom diffundiert in das Gold an den Korngrenzen und der Oberfläche und bildet dort Defekte.

Der Autor vermutet, dass die entstandenen Defekte die Bildung der ODT-Monolage [101–103] behindern, indem sie die Adsorption und Interdiffusion der ODT-Moleküle auf der Oberfläche verlangsamen. Ein weiterer Effekt ist, dass ein ODT-Molekül, das sich an einen Chrom-Gold-Defekt angelagert hat, eine Konformationsänderung erfährt, in Vergleich zu einem Molekül, das sich an Gold angelagert hat. Die Moleküle, die sich an Defekte angelagert haben, stören die ODT-Schicht in ihrer Umgebung und verschlechtern damit die Bedeckung.

Zu beachten ist, dass das elektromagnetische Feld einer Nanoantenne hauptsächlich im Substrat mit dem höheren Brechungsindex konzentriert ist. ODT-Moleküle, die sich direkt an der Kante von Gold und Chrom adsorbieren, befinden sich im einen Bereich mit der größten Feldverstärkung und damit an einen Bereich der Nanoantenne, der für das SEIRS-Signal am wichtigsten ist. Diese Region ist von Chrom-Defekten am stärksten betroffen und entsprechend

effektiv ist es, die Defekte dort zu beseitigen.

Im Umkehrschluss lässt sich folgern, dass das ODT auf der Goldoberfläche der Nanoantennen mit einer Chromhaftschrift keine homogene Monolage bildet, wenn eine Änderung der Haftschrift bei ODT einen solchen Effekt besitzt, während bei CBP keine Verstärkung des absolute SEIRS-Signals beobachtet wird. Das beutetet, dass bei ODT neben den plasmonischen Eigenschaften der Nanoantennen die Stärke des absoluten SEIRS-Signals auch von den Eigenschaften der Goldoberfläche bestimmt wird.

Die Zusammenfassung Wenn das absolute SEIRS-Signal von einem SAM mit einem Nanoantennen-Feld untersucht werden soll, wird empfohlen eine nicht-metallische Haftschrift für die Nanoantennen zu verwenden, um ein hohes absolutes SEIRS-Signal zu erhalten. Für physisorbierte Moleküle wie CBP hat die Haftschrift der Nanoantennen keinen Effekt auf das absolute SEIRS-Signal.

3.5.7 Der Einfluss der Präparation auf das absolute SEIRS-Signal

Eine Möglichkeit das SEIRS-Signal von SAMs zu verbessern, ist eine gelungene Präparation. Proben mit einer gelungenen Präparation zeigen ein höheres SEIRS-Signal. In diesem Kapitel geht es darum zu untersuchen, was der Unterschied zwischen den Proben ist, bei denen die Präparation gelungen ist und den Proben, bei denen das nicht der Fall war. In Abb. 3.42 (a) wird die relative Reflexion von zwei Proben AC1 und W1 gezeigt. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 103 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde auf beiden Proben ein Goldspiegel verwendet.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	Name, Substrat	d_y	g_x	B	Höhe inkl. Haftschrift
AC1, CaF ₂	1.6 μm	30 nm	60 nm	48 nm Au	0.6-0.7 μm
W1, CaF ₂	1.6 μm	30 nm	60 nm	50 nm Au	0.7-0.8 μm

In Abb. 3.42 (a) verfügt AC1 über das wesentlich höhere SEIRS-Signal als W1 bei einer ähnlichen relativen Reflexion. Für den Vergleich wurden Nanoantennen-Felder mit möglichst ähnlichen Feldparametern und plasmonischen Resonanzen ausgewählt. Um festzustellen, ob das hohe SEIRS-Signal

3 Experimentelle Ergebnisse

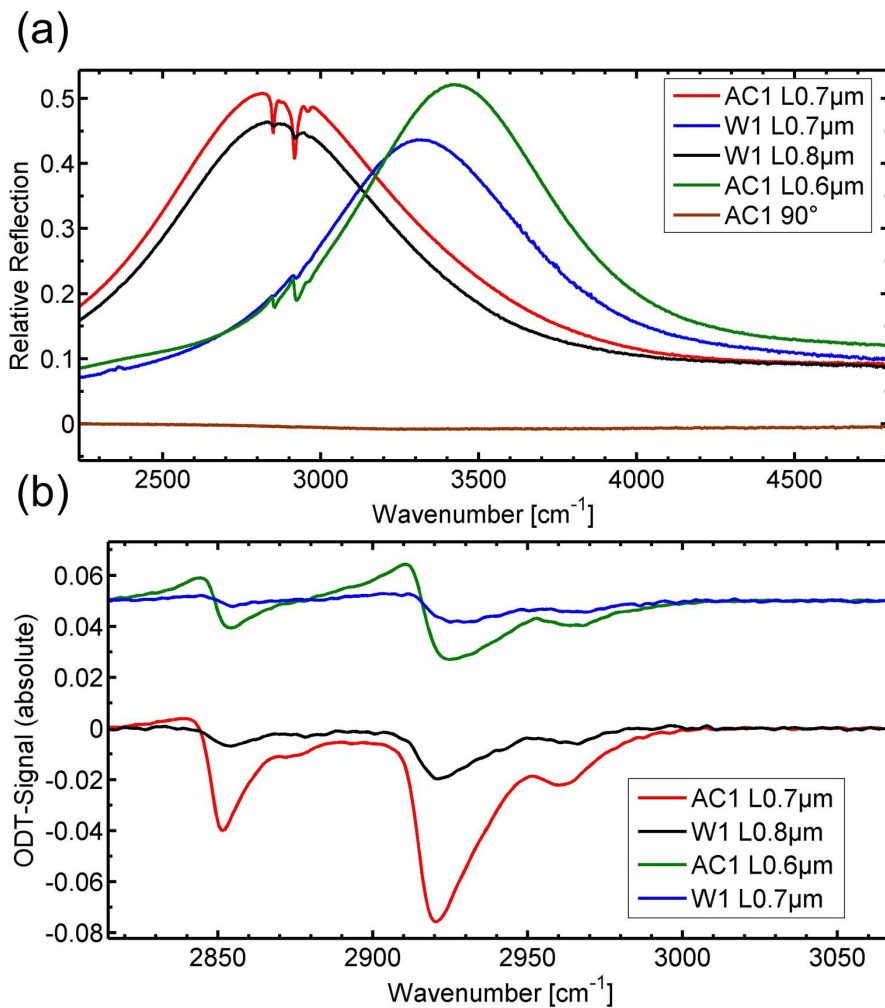


Abbildung 3.42: In (a) wird die relative Reflexion von zwei Proben AC1 und W1 gezeigt. Auf beide Proben wurde ODT aufgebracht. AC1 verfügt über das stärkere SEIRS-Signal von ODT. Eine Messung senkrecht zu einem der Nanoantennen-Felder ist in der relativen Transmission zu sehen. In (b) wird das mit einer Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal von ODT dargestellt. Die Messungen wurden um 0.05 auf der Ordinatenachse versetzt, um die Messungen mit den unterschiedlichen Längen besser vergleichbar zu machen. Das absolute SEIRS-Signal bei AC1 ist für die Molekülbande bei 2920 cm⁻¹ um den Faktor 3.6 größer. Als Referenz wurde auf beiden Proben ein Goldspiegel verwendet.

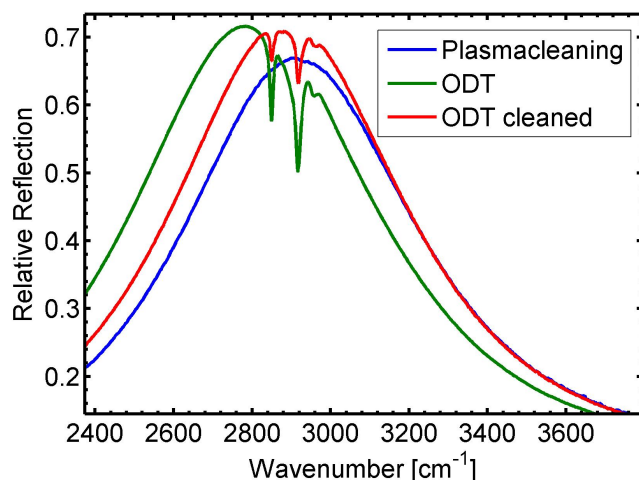


Abbildung 3.43: Die relative Reflexion eines Nanoantennen-Feldes auf der Probe Y3. Die plasmonische Resonanz eines Nanoantennen-Feldes nach dem Plasmareinigen, nach dem Aufbringen von ODT und nach dem Reinigen der Probe mit Ethanol wird dargestellt. Als Referenz wurde ein Goldspiegel verwendet.

auf AC1 von zu viel ODT auf der Oberfläche der Probe herrührt, wurde die Probe in relativer Transmission mit senkrechter Polarisation zu einem der Nanoantennen-Felder gemessen. Diese Messung wurde um -1 auf der Ordinateachse versetzt, um sie besser mit den anderen Messungen vergleichbar zu machen. Da kein ODT-Signal in senkrechter Polarisation zu sehen ist, befindet sich mit hoher Wahrscheinlichkeit, nicht zu viel ODT auf der Probe.

In Abb. 3.42 (b) wird das mit der Basislinsenkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal gezeigt. Die Messungen wurden um 0.05 auf der Ordinateachse versetzt, um die Messungen mit den unterschiedlichen Längen besser vergleichbar zu machen. Das absolute SEIRS-Signal bei AC1 ist für die Molekülbande bei 2920 cm^{-1} , wenn man vom Minimum zum Maximum misst, ergibt sich für $L0.7\text{ }\mu\text{m}$ der Wert 0.76 und für $L0.6\text{ }\mu\text{m}$ der Wert 0.37. Für W1 ergibt sich für $L0.8\text{ }\mu\text{m}$ der Wert 0.02 und für $L0.7\text{ }\mu\text{m}$ der Wert 0.011. Beim Vergleich der beide Werte ist das absolute SEIRS-Signal von AC1 gegenüber den Signal von W1 um der Faktor $(0.076/0.02 + 0.037/0.011)/2 \approx 3.6$ größer. Das höhere absolute SEIRS-Signal lässt sich nicht mit unterschiedlichen Feldparametern auf den beiden Probe erklären.

Die Untersuchung der Schichtdicke Um auszuschließen, dass die Signalverstärkung in Abb. 3.42 nicht von ODT-Ablagerungen auf dem Substrat oder den Nanoantennen verursacht wird, wurde die Verschiebung des Molekülsignal nach dem Aufbringen (Kapitel 5) von ODT auf eine Probe Y3 (gelungene Präparation) betrachtet. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 106 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde

3 Experimentelle Ergebnisse

auf beiden Proben ein Goldspiegel verwendet.

Probe	Feld		Nanoantennen		
Name, Substrat	d_y	g_x	B	Höhe inkl. Haftschrift	L
Y3, CaF ₂	1.6 μm	50 nm	60 nm	43 nm Au	0.8 μm

In Abb. 3.43 wird die plasmonische Resonanz eines Nanoantennen-Feldes gezeigt, nach dem Plasmareinigen befindet sich das Maximum bei 2905 cm^{-1} , nach dem Aufbringen von ODT bei 2780 cm^{-1} und nach dem Reinigen in Ethanol bei 2885 cm^{-1} .

Die Verschiebung nach dem Aufbringen von ODT beträgt 125 cm^{-1} bezüglich des Wertes bei nach dem Plasmareinigen, das ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich ODT-Ablagerungen auf der Oberfläche bilden. Nach dem Reinigen mit Ethanol ist die Verschiebung bezüglich des Wertes nach dem Plasmareinigen auf 20 cm^{-1} zurückgegangen. Das ist um den Faktor 3 größer als bei einer Probe (Kapitel 3.3.5). Die Signalstärke von ODT ist bei einer Probe bei der die Präparation gelungen ist, um den Faktor 3.6 größer. Beide Faktoren stimmen gut überein. Daraus lässt sich annehmen, dass die Steigerung des absoluten SEIRS-Signals von ODT mit aller Wahrscheinlichkeit auf eine dichtere Schicht von ODT-Molekülen auf der Oberfläche zurückzuführen ist.

Die Untersuchung der Oberfläche Beide Proben AC1 und W1 wurden mit dem gleichen Herstellungsverfahren fabriziert und das ODT auf die gleiche Weise präpariert, demzufolge sollte das absolute SEIRS-Signal mehr oder weniger gleich sein. Es ist bei AC1 aber um den Faktor 3.6 größer. Die Präparation ist bei mindesten drei weiteren Proben gelungen (W2, Y3, AC1). Um diesen Effekt zu untersuchen, wurde auf zwei Proben Y3 (gelungen) und W1 (normal), die zuvor plasmagereinigt wurden, HTMGT (2,3,6,7,10,11-Hexakis (tetramethylguanidiny) triphenylen (HTMGT)) aufgedampft. HTMGT physisorbiert wie CBP (Kapitel 5) auf einer Oberfläche. Damit ist es mit HTMGT möglich festzustellen, ob der beobachtete Effekt bei den Proben, bei denen die Präparation gelungen ist, durch eine bessere Bedeckung der Oberfläche mit ODT verursacht wird.

In Abb. 3.44 (a) wird die relative Reflexion von jeweils einem Nanoantennen-Feld auf Y3 und W1 gezeigt. Auf beide Proben wurde hintereinander HTMGT aufgedampft, auf Y3 (2.67 nm) und W1 (2.80 nm), um ein SEIRS-Signal zu generieren. HTMGT (Kapitel 5) besitzt eine aromatische CH-Streckschwingung bei 2900 cm^{-1} . Die Vibrationsbande wird benutzt um das SEIRS-Signal von

3.5 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

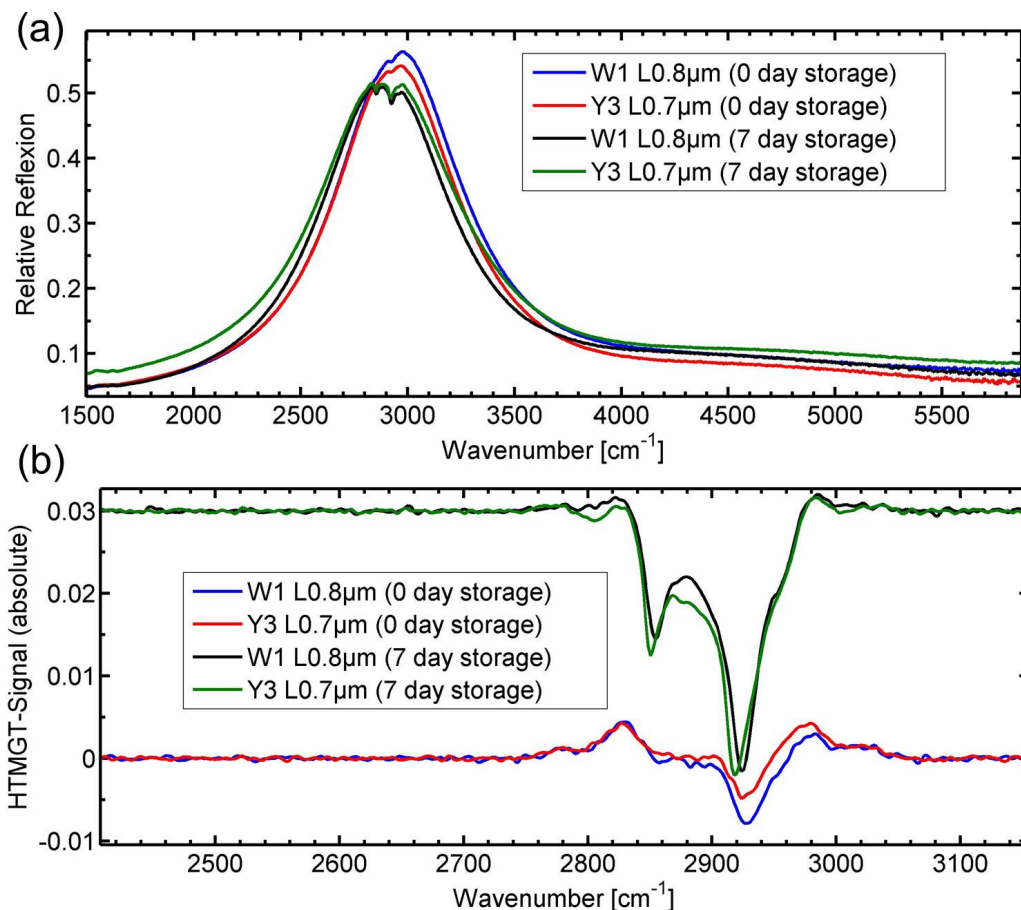


Abbildung 3.44: In (a) wird die relative Reflexion von einem Nanoantennen-Feld von zwei Proben Y3 und W1 gezeigt. Um ein SEIRS-Signal zu generieren wurde HTMGT auf beide Proben aufgedampft. Die Messungen wurden jeweils nach dem Evakuieren der Proben und nach sieben Tagen Lagerung im Exsikkator gemacht. Die Resonanzfrequenz verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen, nach sieben Tagen Lagerung. In (b) wird, das mit der Basislinsenkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal von HTMGT, dargestellt. Es wurde zur besseren Vergleichbarkeit um 0.03 auf der Ordinatenachse versetzt. Es nimmt nach einer Woche Lagerung zu und ist in beiden Fällen vergleichbar groß. Als Referenz wurde ein Goldspiegel verwendet.

3 Experimentelle Ergebnisse

ODT zu untersuchen. Die Messungen wurden direkt nach dem Evakuieren²² und nach einer Woche Lagerung in einem Exsikkator²³ durchgeführt. Es wurden zwei Nanoantennen-Felder ausgesucht, die eine ähnliche Resonanzfrequenz besitzen. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 108 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde auf beiden Proben ein Goldspiegel verwendet.

Probe	Feld		Nanoantennen			
	Name, Substrat	d_y	g_x	B	Höhe inkl. Haftschrift	L
W1, CaF ₂	1.6 μm	30 nm	60 nm	50 nm Au		0.8 μm
Y3, CaF ₂	1.6 μm	30 nm	60 nm	43 nm Au		0.7 μm

In Abb. 3.44 (a) wird gezeigt, dass beide Proben direkt nach dem Evakuieren ein vergleichbares SEIRS-Signal besitzen. Nach einer Woche Lagerung zeigen sich zwei Effekte, das SEIRS-Signal ist deutlich stärker geworden und die Resonanzfrequenz des Nanoantennen-Feldes hat sich zu kleineren Wellenzahlen verschoben. In Abb. 3.44 (b) wird das mit der Basislinienkorrektur (Kapitel 5) berechnete absolute SEIRS-Signal gezeigt, die verschiedenen Messungen sind um 0.03 auf der Ordinatenachse versetzt, um sie besser vergleichbar zu machen. Es zeigt sich, dass das HTMGT-Signal bei 2900 cm^{-1} in beiden Messungen die gleiche Intensität besitzt und nach der Lagerung um den Faktor 3 zugenommen hat.

Die Vermutung des Autors ist, dass die gelungene Präparation und das daraus resultierende absolute SEIRS-Signal von ODT bei den Proben Y3, W2 und AC1 aus einer größeren Menge von ODT-Molekülen auf der Oberfläche stammt, da keine Verstärkung des absoluten SEIRS-Signals von HTMGT bei der Probe, bei der die Präparation gelungen ist, beobachtet wurde. Die Zunahme des HTMGT-Signals nach einer Woche Lagerung kann als ein Indiz gesehen werden, dass sich die HTMGT-Moleküle auf der Oberfläche umverteilt haben, was im nächsten Kapitel näher untersucht wurde.

Das Verhalten von HTMGT Um die Verstärkung des ODT zu untersuchen, wurden die Proben Y3 und W1 nach acht Tagen Lagerung im Exsikkator mit dem AFM (Kapitel 3.1.4) und SEM (Kapitel 3.1.3) untersucht. In Abb. 3.45 werden die AFM-Messungen im Tapping-Mode von verschiedenen Stellen

²²Das HTMGT wurde im Vakuum aufgedampft.

²³Beim einen Exsikkator handelt es sich um ein Laborgerät um Proben unter Luftabschluss zu lagern.

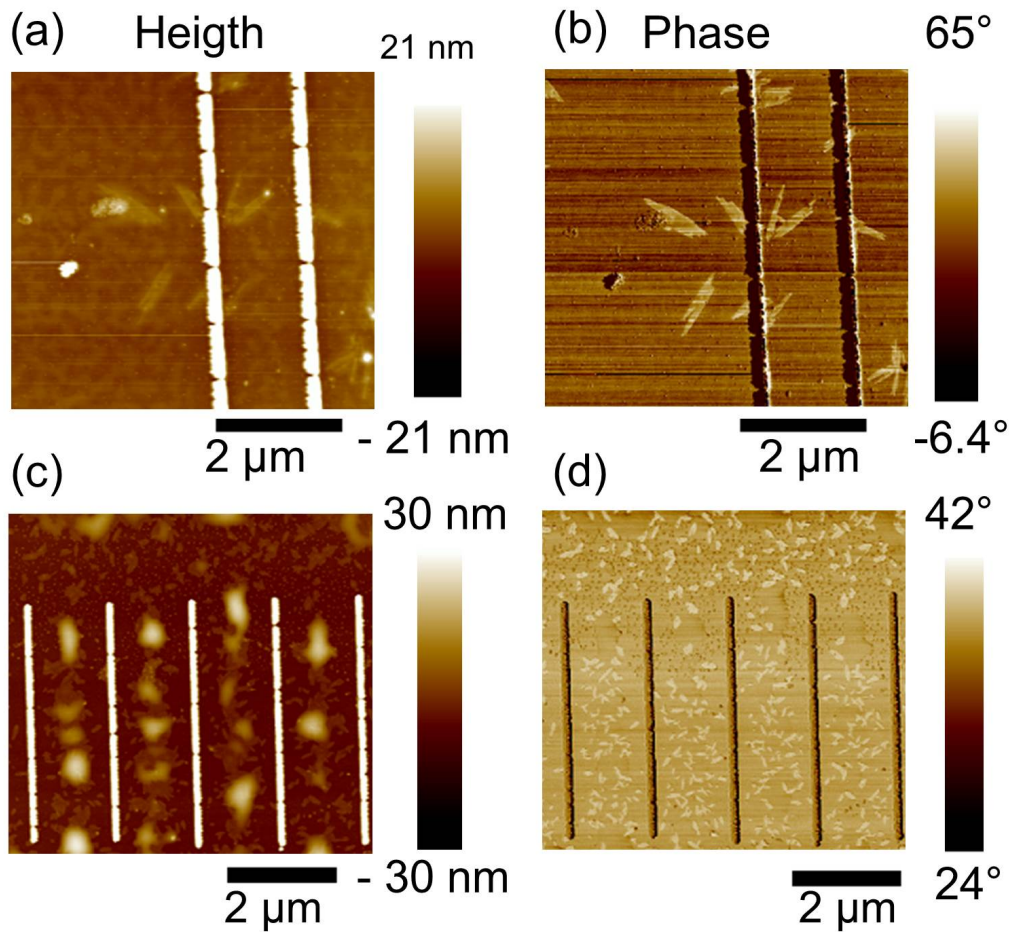


Abbildung 3.45: In (a) und (b) werden AFM-Messungen von Y3 und in (c) und (d) von W1 gezeigt. Die Messungen wurden im Tapping-Mode durchgeführt und entstanden nach acht Tagen Lagerung. Auf Y3 entstanden HTMGT-Kristallite deren Länge ungefähr 1 μm und Breite etwa 0.3 μm beträgt, während die Kristalle auf W1 etwa 1/10 der Größe besitzen.

3 Experimentelle Ergebnisse

auf den Proben Y3 und W1 gezeigt. Zur Analyse der AFM-Daten werden Höhen und Phasenbilder benutzt. Bei einem Höhenbild wird die Topographie der Oberfläche gezeigt und bei einem Phasenbild die Phasenverschiebung, die zwischen Schwingung und Anregung auftritt.

In Abb. 3.45 (a) wird ein Höhenprofil und in Abb. 3.45 (b) ein Phasenprofil von derselben Stelle auf der Probe Y3 und in Abb. 3.45 (c) und Abb. 3.45 (d) auf der Probe W1 gezeigt. Das HTMGT (Kapitel 5) ist auf der CaF_2 -Oberfläche in den Messungen der beiden Proben klar erkennbar. Auf beiden Proben beginnt das HTMGT an einigen Stellen zu kristallisieren. Die kristallisierten Bereiche sind im Höhen- und Phasenprofil zu erkennen. Der Kontrast zwischen kristallisierten und amorphen HTMGT ist in der Phasenmessung größer als in der Höhenmessung. Auf Y3 beträgt die Länge der kristallisierten Bereiche etwa $1\ \mu\text{m}$ und die Breite $0.3\ \mu\text{m}$ und auf W1 etwa $1/10$ der Größe.

In Abb. 3.46 werden SEM-Bilder (Kapitel 3.1.3) von der Probe Y3 und W1 gezeigt. In Abb. 3.46 (a) ist ein Übersichtsbild von Y3 und in Abb. 3.46 (b) von W1 zu sehen. Die Messungen entstanden nach 10 Tagen Lagerung. Die schwarzen Bereiche in den Übersichtsbildern der beiden Proben sind Areale mit einer Aufladung, die von früheren Messungen mit dem SEM stammen. Auf Y3 zeigt sich eine deutliche Veränderung der HTMGT-Struktur um alle Nanoantennen-Felder in Abb. 3.46 (a), beziehungsweise bei einem näheren Blick um die Nanoantennen in Abb. 3.46 (b).

Auf W1 lässt sich im Übersichtsbild in Abb. 3.46 (c) keine Veränderung des HTMGT erkennen, erst bei einem näheren Blick auf die Nanoantennen in einem Nanoantennen-Feld wird sichtbar, dass sich die HTMGT Struktur verändert hat, allerdings ist die Größe der Veränderung wesentlich kleiner als bei Y3.

Aus den SEM- und AFM-Messungen lässt sich annehmen, dass sich die CaF_2 -Oberfläche von Y3 und W1 unterschiedlich verhalten. Der Autor vermutet, dass das höhere absolute SEIRS-Signal von ODT, das bei Y3 beobachtet wurde, mit dem unterschiedlichen Verhalten des HTMGT auf der Oberfläche in Zusammenhang steht.

Die verschiedenen Erklärungsansätze Das SEIRS-Signal von ODT hängt hauptsächlich von den Oberflächeneigenschaften des Goldes ab und die Oberflächeneigenschaften des Goldes werden von der Anzahl der Fehlstellen auf der Oberfläche bestimmt. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, dass bei den Proben, bei denen die Präparation gelungen ist, eine Goldoberfläche mit weniger Fehlstellen hergestellt worden ist. Dieser Effekt wird erst jetzt sichtbar, da die Hauptursache für Fehlstellen, die Chromhaftschrift, erst beseitigt

3.5 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

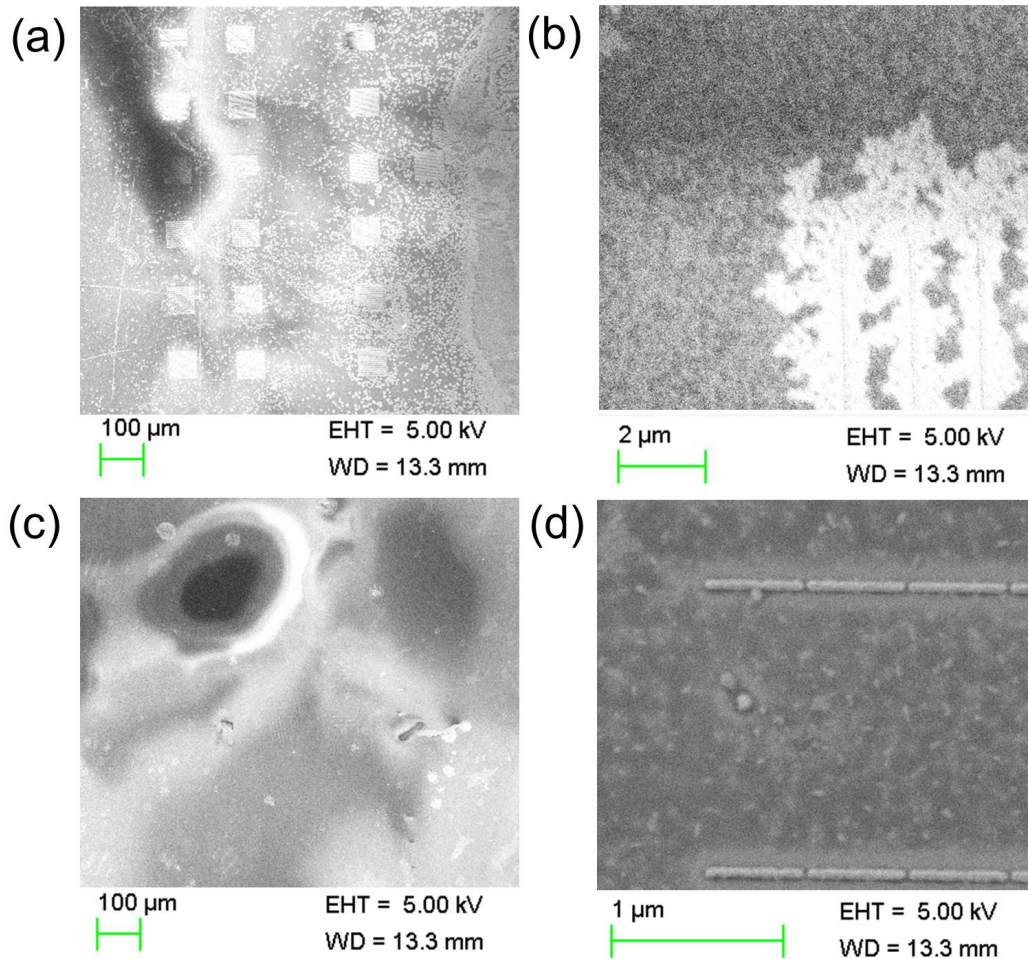


Abbildung 3.46: In (a) und (b) werden SEM-Messungen von Y3 und in (c) und (d) von W1 gezeigt. In (a) und (c) wird ein Übersichtsbild der beiden Proben und in (b) und (d) ein Zoom zu einem Nanoantennen-Feld gezeigt. Die Messungen entstanden nach zehn Tagen Lagerung. Auf Y3 wird eine deutliche Veränderung des HTMGT um die Nanoantennen-Felder, beziehungsweise um die Nanoantennen beobachtet, während bei W1 nur ein wesentlich kleinerer Effekt rund um die Nanoantennen zu sehen ist.

3 Experimentelle Ergebnisse

wurden musste.

Jedoch reichen die Messergebnisse nicht aus, um die genaue Ursache dafür festzustellen, warum eine Präparation mal gelingt und mal nicht, aber aus den Messergebnissen folgert der Autor, dass der Effekt mit hoher Wahrscheinlichkeit die gesamte Probenoberfläche betrifft und zu einer dichteren Molekülschicht auf der Oberfläche führt. Es gibt bis jetzt drei verschiedene Erklärungsansätze:

1) Das Plasmareinigen. Die Forschungsgruppe des Autos teilt sich einen Plasmareiniger mit anderen Forschungsgruppen. Durch die Nutzung der anderen Forschungsgruppen können Rückstände zurückbleiben, die zu chemischen Veränderungen der Oberfläche führen, die die beobachteten Effekte verursachen.

2) Eine Variation in der Qualität der benutzen CaF_2 -Substrate. Es wurde bisher angenommen, dass alle CaF_2 -Substrate die gleiche Qualität besitzen, da sie von derselben Firma bestellt worden sind. Empirisch ist bewiesen, dass die Eigenschaften von Substraten variieren können, was die beobachteten Effekte verursacht.

3) Das Lösungsmittel des Photolackes (PMMA 950 K). Für die Herstellung der Proben wurde PMMA mit zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln Anisol und Chlorbenzol genutzt. Zu beobachten war bis jetzt nur eine Verstärkung bei den Proben, bei denen Anisol als Lösungsmittel für PMMA benutzt wurde. Anisol ist chemisch mit Anilin verwandt, das als ein Katalysator beim Wachstum von monokristallinen Goldflakes eingesetzt wird [104, 105]. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass Anisol Reste im Photolack die Kristallisation des Goldes beim Aufdampfen beeinflussen. Die Nanoantennen, die mit dem Photolack hergestellt wurden, deren Lösungsmitteln Anisol ist, könnten weniger polykristallin sein, was das höhere absolute SEIRS-Signal von ODT erklären würde.

Die Zusammenfassung Bei der Untersuchung des absoluten SEIRS-Signals von einem SAM (Kapitel 5) mit einem Nanoantennen-Feld, ist darauf zu achten eine gelungene Präparation der Probe anzustreben. Für physisorbierte Moleküle wie CBP (Kapitel. 5) ist es nicht notwendig, da die Oberfläche des Goldes für das absolute SEIRS-Signal keine Rolle spielt.

Um die gelungene Präparation zu reproduzieren, ist PMMA mit dem Lösungsmittel Anisol zu verwenden, die Schichtdicke des PMMA sollte nach dem Spin-coaten bei etwa 110 nm liegen, die Aufdampftrate des Goldes sollte im Bereich 2 nm pro Minute sein und ein PBN-Tiegel²⁴ für das Aufdampfen

²⁴PBN steht für Pyrolytisches Bornitrid (engl. Pyrolytic boron nitride).

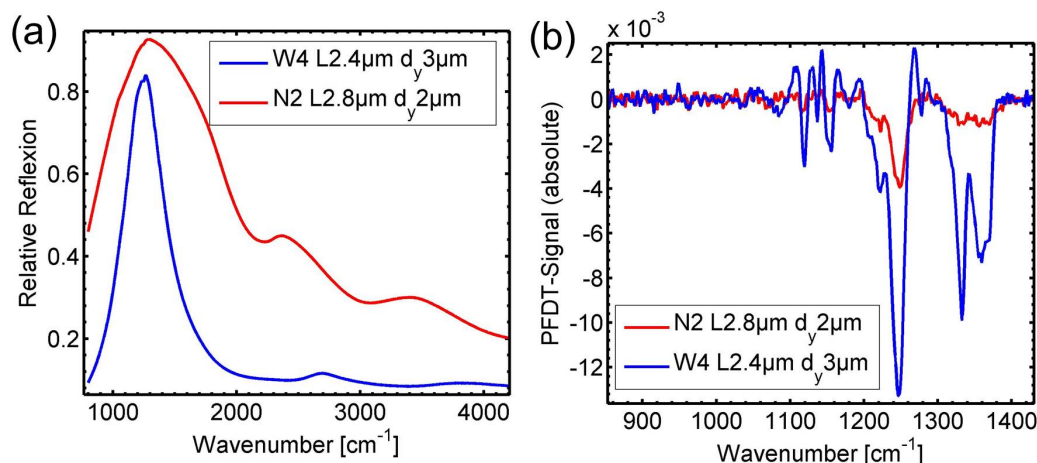


Abbildung 3.47: In (a) wird das relative Reflexionssignal von zwei Proben N2 und W4 gezeigt. In (b) wird das mit der Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal von PFDT dargestellt. Es ist bei W4 stärker. Als Referenz wurde ein Goldspiegel verwendet.

des Goldes verwendet werden. Die Notwendigkeit dieser Prozeduren ist nicht bekannt, aber zu beobachten ist, dass die Proben bei denen die Präparation gelungen ist, diese Parameter als Gemeinsamkeit haben.

3.5.8 Das absolute SEIRS-Signal von PFDT

Um das SEIRS-Signal von SAMs zu untersuchen, wurde auf einige Proben 1H,1H,2H,2H Perfluorodecanethiol (PFDT) (Kapitel 5) aufgebracht. PFDT ist eine selbst organisierende Monolage (engl. self-assembly monolayer (SAM)) (Kapitel 5) eine organischen Verbindung, die in der Lage ist auf einer Metalloberfläche durch Adsorption über einen Bereich eine geordnete Schicht zu bilden. PFDT besitzt Banden bei 900-1450 cm⁻¹. Die für diese Arbeit relevante Schwingungsbande befindet sich bei 1250 cm⁻¹, es handelt es sich um eine symmetrische CF₂-Streckschwingung. Das PFDT wurde im selben Verfahren wie ODT auf die Oberfläche von zwei Proben N2 und W4 aufgebracht. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 114 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde ein Goldspiegel verwendet.

In Abb. 3.47 (a) ist die relative Reflexion von den Proben W4 und N2 zu sehen. Die plasmonische Resonanz von W4 ist deutlich schmaler und hat eine geringere Intensität als N2. Es gibt zwei Gründe dafür: Erstens, der Wert von d_y des Nanoantennen-Feldes auf N2 ist kleiner (Kapitel 3.3.4) im Verhältnis

3 Experimentelle Ergebnisse

Probe	Feld		Nanoantennen			
	Name, Substrat	d_y	g_x	B	Höhe inkl. Haftschrift	L
N2, CaF ₂	2 μm	50 nm	62 nm	46 nm Au+ 5 nm Cr		0.8 μm
W4, CaF ₂	3 μm	50 nm	60 nm	54 nm Au		0.7 μm

zum Nanoantennen Feld auf W4. Zweitens, die Nanoantennen auf N2 besitzen eine Chromhaftschrift (Kapitel 3.5.6), während die auf W4 keine Haftschrift besitzen. In Abb. 3.47 (b) wird das mit der Basislinienkorrektur (Kapitel 5) berechnete absolute SEIRS-Signal von PFDT gezeigt. Das absolute SEIRS-Signal von W4 hat bei 1250 cm^{-1} den Wert 0.13 und bei N2 den Wert 0.04. Das absolute SEIRS-Signal von W4 ist aufgrund der besseren Feldgeometrie Kapitel 3.5.4 und der Abwesenheit einer Haftschrift (Kapitel 3.5.6) bei der Schwingungsbande bei 1250 cm^{-1} , um den Faktor $0.13/0.04 = 3.25$ höher.

Das stärkste absolute SEIRS-Signal liegt bei 1.3%, das ist im Vergleich zu ODT (Kapitel 3.5.9) mit 15% um den Faktor 10 kleiner. Es wird aus den IRRAS Messungen (Kapitel 5) erwartet, dass sich die absolute SEIRS-Signalstärke in derselben Größenordnung befinden sollte.

Der wahrscheinlichste Grund dafür, dass das PFDT so ein geringes absolutes SEIRS-Signal liefert, ist dass es sich anders an Gold bindet als ein Thiol, bei dem nur Wasserstoffatome in der Abstandsgruppe eingebaut sind [106]. PFDT reagiert vermutlich aus diesem Grund empfindlicher auf Defekte, wenn es eine Monolage auf der Gold-Oberfläche bildet, was zu dem kleineren absoluten SEIRS-Signal führt.

Die Vermutung des Autors ist, dass das PFDT mit aller Wahrscheinlichkeit über ein geringeres absolutes SEIRS-Signal als ODT verfügt, weil es empfindlicher auf die Oberflächeneigenschaften der Nanoantennen-Felder reagiert.

3.5.9 Der Verstärkungsfaktor für das höchste absolute SEIRS-Signal

Um das absolute SEIRS-Signal zu optimieren, sollten die Nanoantennen-Felder eine bestimmte Konfiguration besitzen, die für das jeweilige Molekül optimiert worden ist. Ein Feld aus Gold-Nanoantennen, das sich auf einem CaF₂-Substrat befindet, sollte folgende Parameter besitzen um ein hohes absolute SEIRS-Signal für ODT (Kapitel 5) zu generieren: Der Wert von d_y sollte in einem Bereich von $1.5\text{ }\mu\text{m}$ liegen, die Nanoantennen sollten eine Breite und Höhe von 60 nm haben, der Wert g_x sollte zwischen 30-50 nm liegen, es sollte keine metallische Haftschrift verwendet werden, die Nanoantennen sollten normale Spitzen besitzen, die Länge der Nanoantennen sollte $0.8\text{ }\mu\text{m}$ betragen und es

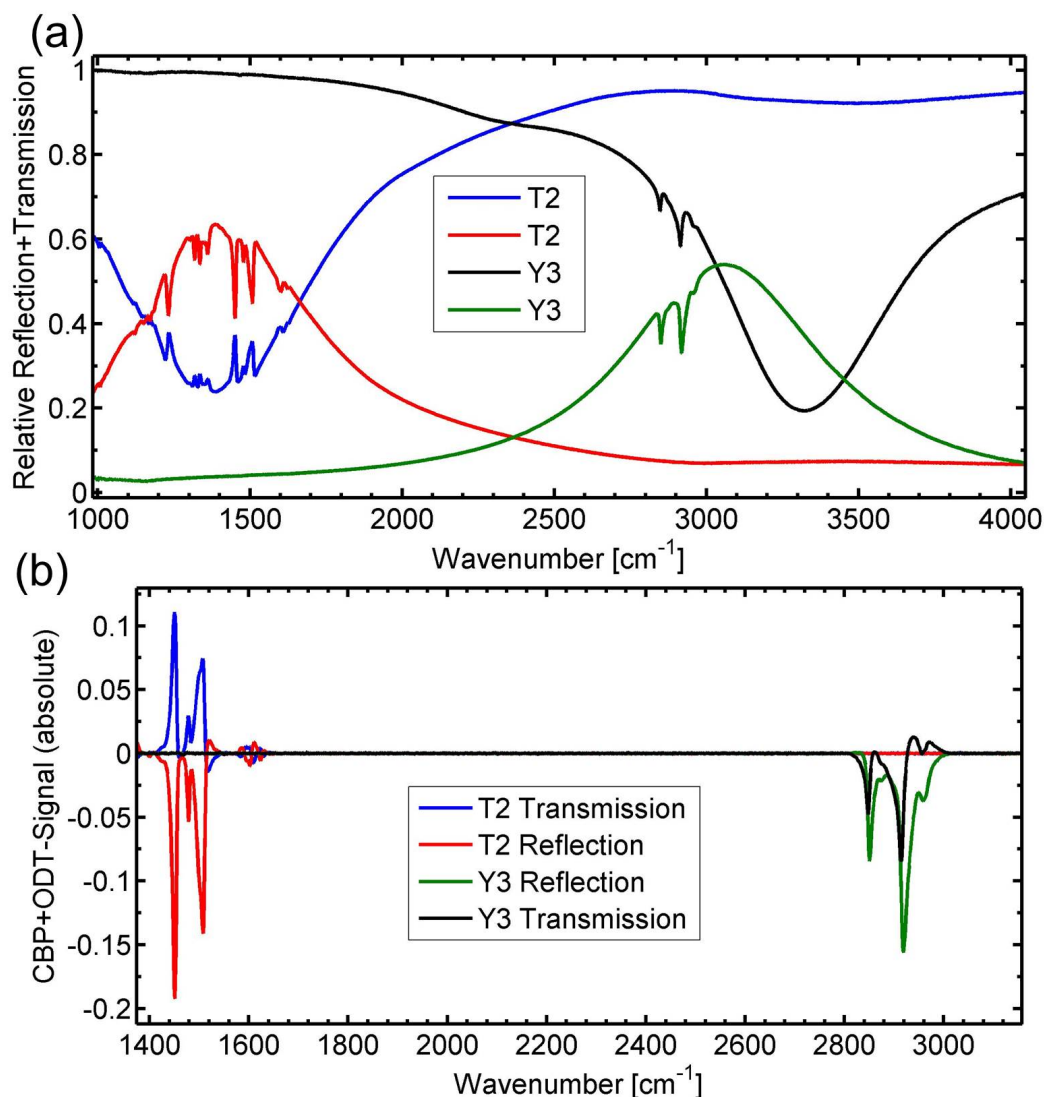


Abbildung 3.48: In (a) werden die Messungen der relativen Reflexion und Transmission mit dem am stärksten gemessenen absoluten SEIRS-Signal für ODT auf der Probe Y3 und für CBP auf der Probe T2 gezeigt. In (b) wird das mit der Basislinienkorrektur berechnete absolute SEIRS-Signal gezeigt. Das absolute SEIRS-Signal ist bei der relativen Reflexion bei beiden Proben stärker. Das absolute SEIRS-Signal von CBP ist stärker als das von ODT. Als Referenz wurde in der relativen Transmission eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen und in der relativen Reflexion ein Goldspiegel benutzt.

3 Experimentelle Ergebnisse

sollte eine gelungene Präparation angestrebt werden.

Für die Schwingungsbanden von CBP (Kapitel 5) auf CaF_2 muss die Länge der Nanoantennen und der Wert von d_y angepasst werden, um die optimale Position für die plasmonischen Resonanz in Reflexion und Transmission zu treffen. Für CBP wurde die optimale Geometrie für Nanoantennen-Felder im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt. Für CBP und andere physisorbierte Moleküle spielt die Haftschrift oder die gelungene Präparation keine Rolle.

Im Falle einer Messung in relativer Reflexion, sollte die relative Reflexion in das Substrat benutzen werden, wenn die Intensität der Reflexion des Nanoantennen-Feldes hoch genug ist. Für die Transmission ist das absolute SEIRS-Signal identisch.

In Abb. 3.48 (a) wird die Messung der relativen Reflexion und Transmission von zwei Proben T2 und Y3 gezeigt. Es wurden die Nanoantennen-Felder mit dem höchsten absoluten SEIRS-Signals für ODT und CBP (5 nm) ausgesucht, die in dieser Arbeit gemessen wurden. Die Messung für ODT wurde in allen Parametern auf die Vibrationsbanden bei 2900 cm^{-1} optimiert, während bei der Messung für CBP die Messung mit dem höchsten absolute SEIRS-Signal genommen wurde. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 116 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde in der relativen Transmission eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen und in der relativen Reflexion ein Goldspiegel benutzt.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	d_y	g_x	B	Höhe inkl. Haftschrift	L
Y3, CaF_2	$1.6\ \mu\text{m}$	30 nm	60 nm	43 nm Au	$0.7\ \mu\text{m}$
T2, CaF_2	$2\ \mu\text{m}$	30 nm	60 nm	36 nm Au+ 5 nm Cr	$1.8\ \mu\text{m}$

In Abb. 3.48 (b), wird das mit der Basislinienkorrektur (Kapitel 5) berechnete absolute SEIRS-Signal von ODT (Kapitel 5) und CBP (Kapitel 5) gezeigt. Die symmetrische CH_2 -Vibrationsbande bei 2920 cm^{-1} von ODT zeigt ein Signal von 10% in relativer Transmission und von 15% in der relativen Reflexion. Bei CBP ist bei der CH-Vibrationsbande²⁵ bei 1450 cm^{-1} [107] ein Signal von 12% in der relativen Transmission und von 19% in der relativen Reflexion sichtbar. Zur Bestimmung des Signals wird der Abstand zwischen Maximum und Minimum genommen.

Mit diesen Werten lässt sich nun der Verstärkungsfaktor EF berechnen (Kapitel 2.3.4). Dieser Verstärkungsfaktor gibt das Verhältnis zwischen dem

²⁵Es handelt sich um Deformationsschwingungen von CH-Bindungen in der lokalen Ebene der Carbazol-Gruppe im CBP-Molekül.

3.5 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

Signal der nicht verstärkten Molekularen-Vibrationsbanden in relativer Transmission oder Reflexion und dem Signal der durch die Nanoantennen verstärkten Molekularen-Vibrationsbanden an.

Der Verstärkungsfaktor für ODT in Reflexion EF_{RODT} kann mit der Gleichung (2.16) bestimmt werden. Mit $\phi = 83^\circ$, $n_{\text{Ref}} = 1.43$, $M_{\text{Ref}} = 0.34$, $A_{\text{FD}} = 1.6\mu\text{m} \cdot 0.73\mu\text{m}$, $A_{\text{hot}} = 60\text{nm} \cdot 43\text{nm} \cdot 2$ und M_{Ver} gleich dem entsprechenden Messwert ergibt sich für das absolute SEIRS-Signal:

$$\begin{aligned} EF_{\text{RODT}} &= \frac{15}{0.34} \cdot \frac{1168000\text{nm}^2}{5160\text{nm}^2} \cdot (1 + 1.43) \cdot 2 \cdot \frac{\sin^2(83^\circ)}{\cos(83^\circ)} \\ &= 44 \cdot 226 \cdot 2.34 \cdot 2 \cdot 8.084 = 392000. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Für den Verstärkungsfaktor in Transmission EF_{TODT} folgt nach äquivalenter Rechnung:

$$EF_{\text{TODT}} = 261000. \quad (3.29)$$

Der Verstärkungsfaktor für ein Nanoantennen-Feld, das mit Elektronenstrahlolithographie hergestellt wurde, erreicht damit in Reflexion und in Transmission eine ähnlichen Größenordnung, wie eine einzelne Nanoantenne mit $EF_{\text{Einzelne}} = 330000$ [2]. Die Nanoantenne in den Artikel [2] auf den sich die Zahl 330000 bezieht, wurde mit elektrochemischer Deposition hergestellt und hatte einen der höchsten Verstärkungsfaktoren, den in der Forschungsgruppe des Autors gemessen wurde. Nanoantennen, die mit elektrochemischer Deposition hergestellt worden sind, bestehen aus wenigen Gold-Kristalliten und besitzen glatte Korngrenzen zwischen den Kristalliten [108], das führt zu einem hohen absoluten SEIRS-Signal und damit auch Verstärkungsfaktor.

Für das CBP (Kapitel 5) wird die Gleichung (2.15) benutzt. Als Vergleich wurde ein CaF_2 -Substrat 5 nm CBP aufgedampft. Damit ist die Schichtdicke des CBP in der Referenz N_{Ref} gleich der Schichtdicke in der Messung Ver. Für die beiden Faktoren gilt: $N_{\text{Ref}} = N_{\text{Ver}}$. Mit $M_{\text{Ref}} = 0.4$, $A_{\text{FD}} = 2\mu\text{m} \cdot 1.63\mu\text{m}$ und $A_{\text{hot}} = 60\text{nm} \cdot 43\text{nm} \cdot 2$ erhält man Verstärkungsfaktor in Reflexion EF_{RCBP} :

$$EF_{\text{RCBP}} = \frac{19}{0.4} \cdot \frac{3260000\text{nm}^2}{4920\text{nm}^2} = 31500. \quad (3.30)$$

Für den Verstärkungsfaktor in Transmission EF_{TCBP} folgt nach äquivalenter Rechnung:

$$EF_{\text{TCBP}} = \frac{12}{0.4} \cdot \frac{3260000\text{nm}^2}{4920\text{nm}^2} = 19900. \quad (3.31)$$

Es ist anzumerken, dass bei der Messung für Abb. 3.48 die Nanoantennen-

3 Experimentelle Ergebnisse

Felder nicht auf das absolute SEIRS-Signal von CBP optimiert waren. Wäre die Lage der plasmonischen Resonanz besser in der relativen Reflexion und Transmission angepasst, dann wäre das Signal bis zu 30-40% höher.

Werden die Messwerte für ODT mit CBP verglichen, ist zu erkennen, dass die Verstärkungsfaktoren für CBP niedriger sind. Der Grund dafür ist, dass CBP überall auf der Oberfläche physisorbiert und nicht nur wie ODT auf den Nanoantennen. Dadurch gibt es viel mehr Moleküle, die von dem Nahfeld der Nanoantennen verstärkt werden können. Dieser Effekt muss für CBP berücksichtigt werden.

Zu sehen ist, dass Nanoantennen-Felder durch Optimierung mit einem Verstärkungsfaktor hergestellt wurden, der sich in einem ähnlichen Bereich befindet, wie der Verstärkungsfaktor für einzelnen Nanoantennen für das absolute SEIRS-Signal von ODT.

3.5.10 Die Zusammenfassung

Es konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass das absolute SEIRS-Signal von SAMs (ODT und PFDT) stark von den Eigenschaften der Oberfläche abhängt. Das absolute SEIRS-Signal ist für physisorbierte Moleküle wie CBP und HTMG von den Oberflächeneigenschaften des Goldes unabhängig. Eine Verstärkung des absoluten SEIRS-Signals von ODT konnte bei einer nicht-metallischen Haftschrift und bei einer gelungenen Präparation beobachtet werden. Es wird angenommen, dass beides Oberflächeneffekte sind, die darauf zurückgeführt werden können, dass das SAM auf der Oberfläche eine bessere Monolage bildet, da sich auf der Goldoberfläche weniger Defekte befinden.

Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, das absolute SEIRS-Signal von Molekülen durch Optimierung der unterschiedlichen Feld- und Nanoantennen-Parameter erheblich zu steigern. Es ist sogar gelungen Nanoantennen-Felder herzustellen, die in der relativen Reflexion und Transmission einen ähnlichen Verstärkungsfaktor für das absolute SEIRS-Signal von ODT besitzen, der vergleichbar mit dem von Einzelantennen ist. Dies konnte erreicht werden, indem die Feld-Parameter auf das absolute SEIRS-Signal von ODT optimiert wurden und die Beschaffenheit der Goldoberfläche verbessert wurde.

3.6 Die Messungen mit dem Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop

In diesem Kapitel geht es um den Vergleich zwischen den zwei Messapparaturen, den Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Mikroskop (engl. Fourier transform infrared spectroscopy microscope (FTIRSM)) (Kapitel 3.1.1) und den Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop (engl. infrared quantum cascade laser microscope (IR-QCLM)) (Kapitel 3.1.2). Dafür wurden mit beiden Geräten Messungen der gleichen Proben durchgeführt. Aus den Messungen wurde die räumliche Auflösung, das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) und das SEIRS-Signal bestimmt. Um ein SEIRS-Signal zu generieren wurde eine dünne Schicht von 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) (Kapitel 5), das im Durchstimmbereich des IR-QCLM Vibrationsbanden besitzt, auf drei Proben Q1, T2 und N3 aufgedampft. Die für die Messungen in diesem Kapitel relevante CH-Vibrationsbande²⁶ befindet sich bei 1230 cm^{-1} [107].

In Abb. 3.49 wird ein Ausschnitt aus dem relativen Transmissionsspektrum von 68 nm CBP (Kapitel 5) in Abb. 5.2 gezeigt. Der Durchstimmbereich des IR-QCLM von $1170\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ wurde mit grünen Linien markiert. Die stärkste Bande in diesem Bereich befindet sich bei 1230 cm^{-1} und wurde rot markiert. Als Referenz wurde ein Silizium-Substrat ohne CBP auf der Oberfläche benutzt.

Die Präparation der Proben Die Nanoantennen-Felder besitzen auf den drei Proben T2, Q1 und N3 eine Größe von $100 \times 100 - 250 \times 250\text{ }\mu\text{m}^2$. Die Parameter der Nanoantennen-Felder die in diesem Kapitel benutzt worden sind, finden sich in der Tabelle auf Seite 119. Die plasmonische Resonanz

Probe	Feld		Nanoantennen		
	Name, Substrat	d_y	g_x	B	Höhe inkl. Haftschrift
N3, CaF ₂	2 μm	50 nm	60 nm	56 nm Au+ 5 nm Cr	2.2 μm
Q1, CaF ₂	2 μm	25-50 nm	60 nm	51 nm Au+ 5 nm Cr	2.6-3.0 μm
T2, CaF ₂	2 μm	25-50 nm	60 nm	36 nm Au+ 5 nm Cr	1.8-2.4 μm

der Nanoantennen-Felder wurde auf die Vibrationsbanden des CBP-Moleküls abgestimmt. Die Laserpolarisation wurde parallel zu der langen Achse der Nanoantennen gewählt, um die fundamentale Resonanz anzuregen [2, 109]. Zur Vorbereitung der SEIRS-Messungen wurde die Probe für 10 Minuten mit Sauerstoff-Plasma (150 Watt, 10 min, 0.4 Bar) gereinigt. Das CBP wurde unter

²⁶Es handelt sich um Deformationsschwingungen von CH-Bindungen in der lokalen Ebene der Carbazol-Gruppe im CBP-Molekül.

3 Experimentelle Ergebnisse

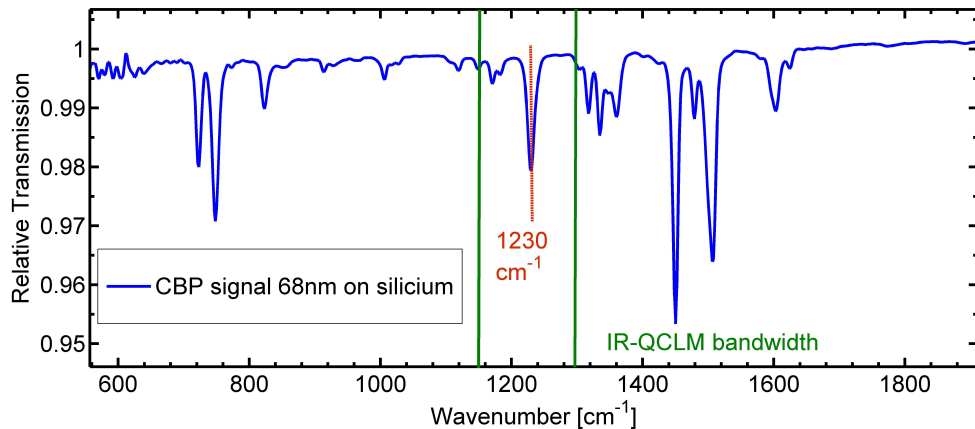


Abbildung 3.49: Ein Ausschnitt der Abb. 5.2. Der Durchstimmbereich des IR-QCLM von $1170\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ wurde mit grünen Linien markiert. Das Transmissionsspektrum von 68 nm CBP auf Silizium. Die stärkste Bande befindet sich bei 1230 cm^{-1} und wurde rot markiert. Die Messung wurde von Tobias Glaser [107] durchgeführt. Als Referenz wurde ein Silizium-Substrat ohne CBP-auf der Oberfläche benutzt.

Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) Bedingung im Innovation Lab von Tobias Glaser auf die gereinigten Proben aufgedampft. Die Höhe der CBP-Schicht wurde während des Aufdampfens mit einer Quarzwaage bestimmt (Kapitel 5).

3.6.1 Die Transmissionsbilder

In Abb. 3.50 werden die relativen Transmissionsmessungen von zwei Proben Q1 (a) und (b) mit 5 nm und T2 (c) und (d) mit 1.7 nm CBP (Kapitel 5) auf der Oberfläche gezeigt. Als Referenz wurde eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen-Felder benutzt. Die Messung dauerte für jede Probe fünf Minuten, dabei wurde das IR-QCLM durch den Durchstimmbereich von $1170\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ mit einer spektralen Auflösung von 2.4 cm^{-1} durchgestimmt.

Die Abb. 3.50 zeigt ein Transmissionsbild bei 1230 cm^{-1} . Die unterschiedlichen Farben entsprechen der Intensität der Transmission. Die Größe des gezeigten Bereiches beträgt 1.4 mm^2 , was weniger als in Kapitel 3.1.2 ist, da nur ein Teil des Bereiches der Probe auf dem sich Nanoantennen-Felder befinden, gezeigt wird. Die räumliche Auflösung entspricht $9\text{ }\mu\text{m}$. Die einzelnen Nanoantennen-Felder in den beiden Abb. 3.50 (b) und (c) lassen sich klar gegen den Untergrund erkennen. In Abb. 3.50 (b) und (d) wird ein Zoom in die jeweilige Abbildung oberhalb gezeigt. Der Zoom ist lediglich nur eine Vergrößerung, um den Zoom zu erzeugen waren keine zusätzlichen Messungen

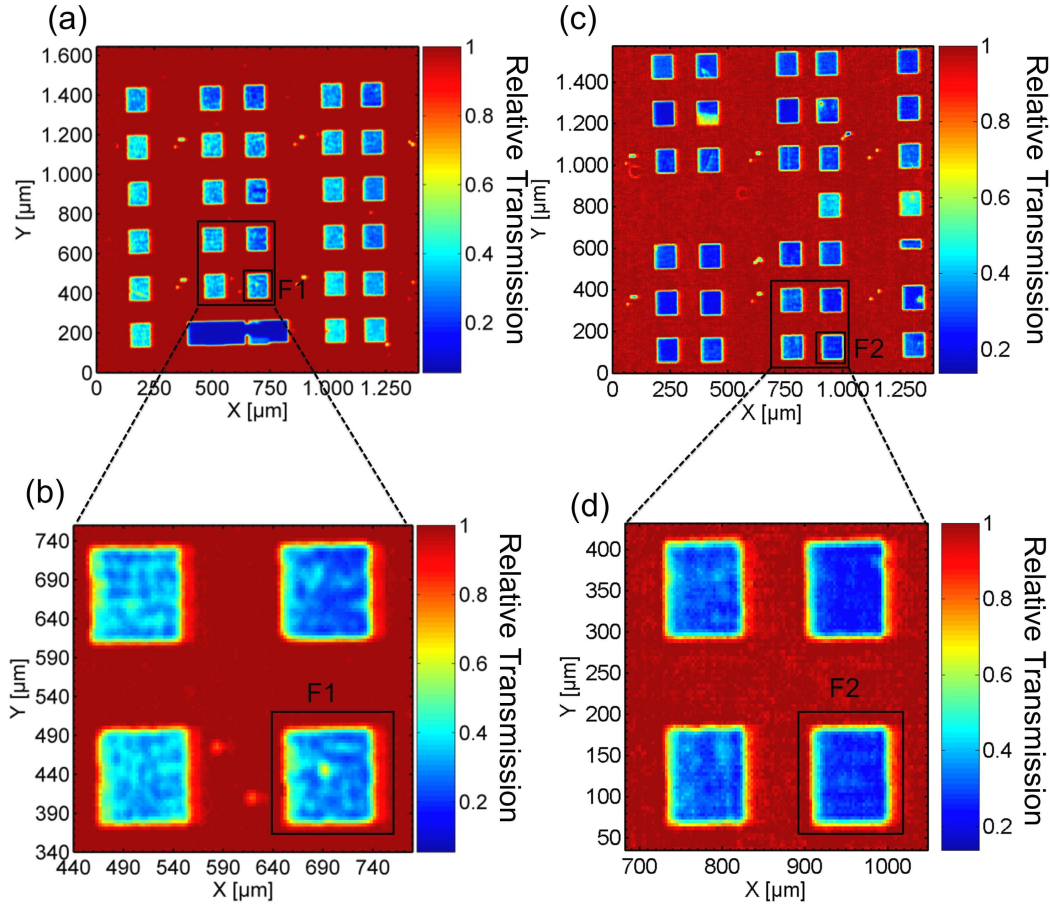


Abbildung 3.50: Transmissionsbilder des IR-QCLM bei 1230 cm^{-1} von beiden Proben T2 und Q1, eine nähere Beschreibung findet sich in Kapitel 3.6. Auf T2 befinden sich 5 nm und Q1 1.7 nm CBP. (a) zeigt Q1 und (c) T2, (b) und (d) sind ein Zoom in die jeweiligen Nanoantennen-Felder. Die Farben entsprechen der Intensität der relativen Transmission. Die Struktur der einzelnen Nanoantennen-Felder kann deutlich in (b) und (d) erkannt werden. Zwei Nanoantennen-Felder F1 und F2 wurden markiert und in den Bildern 3.52, 3.53 vergrößert. Das Bild stammt aus [67]. Als Referenz wurde eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen-Felder benutzt.

3 Experimentelle Ergebnisse

notwendig. Die detaillierte Struktur erlaubt Rückschlüsse auf die Qualität der einzelnen Nanoantennen-Felder zu schließen, zum Beispiel ist in Abb. 3.50 (b) deutlich zu sehen, dass das Nanoantennen-Feld F2 einen Defekt in der Mitte hat.

Diese Bilder zeigen, dass es möglich ist einen großen Bereich einer Probe mit dem IR-QCLM mit einer räumliche Auflösung von $9\ \mu\text{m}$ und einer spektralen Auflösung von $2.4\ \text{cm}^{-1}$ vermessen.

3.6.2 Die Clusterbilder

In Abb. 3.51 (a) wird das Clusterbild einer relativen Transmissionsmessung der Probe Q1 und in (d) von der Probe T2 gezeigt. Als Referenz wurde eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen-Felder benutzt. Die Bilder in Abb. 3.51 (b) und (e) stellen einem Zoom in (a) und (d) dar.

Die Bilder wurden aus den individuellen Spektren der einzelnen Pixel mit einer Methode namens Cluster-Mapping (5) berechnet. Dafür wird das Programm Matlab (The MathWorks GmbH (R2013b), Version 8.2) benutzt. Beim Cluster Mapping werden die jeweiligen Spektren je nach ihrer Ähnlichkeit zu einander in Gruppen (Cluster) sortiert. Die Spektren für das jeweilige Cluster wurden bestimmt, indem über alle Pixel die zu ihm gehören, gemittelt wird. Den jeweiligen Clustern werden individuelle Farben zugeordnet. Die jeweiligen Spektren der Cluster lassen sich in Abb. 3.51 (c) und (f) sehen.

Ein SEIRS-Signal lässt sich in den Spektren bei $1230\ \text{cm}^{-1}$ in Abb. 3.51 (c) und (f) erkennen. Es ist in Abb. 3.51 (c) viel schwächer. Es existieren zwei mögliche Ursachen dafür, dass das erste Nanometer der CBP-Schicht (Kapitel 5) kein SEIRS-Signal liefert. Erstens, der Elektronen-Spill-out [110, 111], dieser Effekt ist dafür verantwortlich, dass die elektronische Wellenfunktion des Goldes ist aufgrund von quantenmechanischen Effekten an der Oberfläche verschmiert ist, sie ragt quasi aus dem Metall heraus. Das sorgt dafür, dass die Moleküle, die sich im ersten Nanometer der CBP-Schicht befinden, keinen Beitrag zum SEIRS-Signal liefern [110]. Zweitens, die Oberflächenbeschaffenheit, es wurde vom Autor angenommen, dass das CBP wenn es auf die Oberfläche aufdampft eine homogene Schicht bildet, das muss in den ersten Nanometer nicht sein. Die Oberflächenbeschaffenheit könnte dafür sorgen, dass sich das CBP auf den ersten Nanometer nicht homogen über die Oberfläche verteilt. Das könnte das SEIRS-Signal erklären.

Die Clusterbilder ermöglichen es Information über den gesamten Spektralbereich des IR-QCLM für die Darstellung der Bilder zu nutzen.

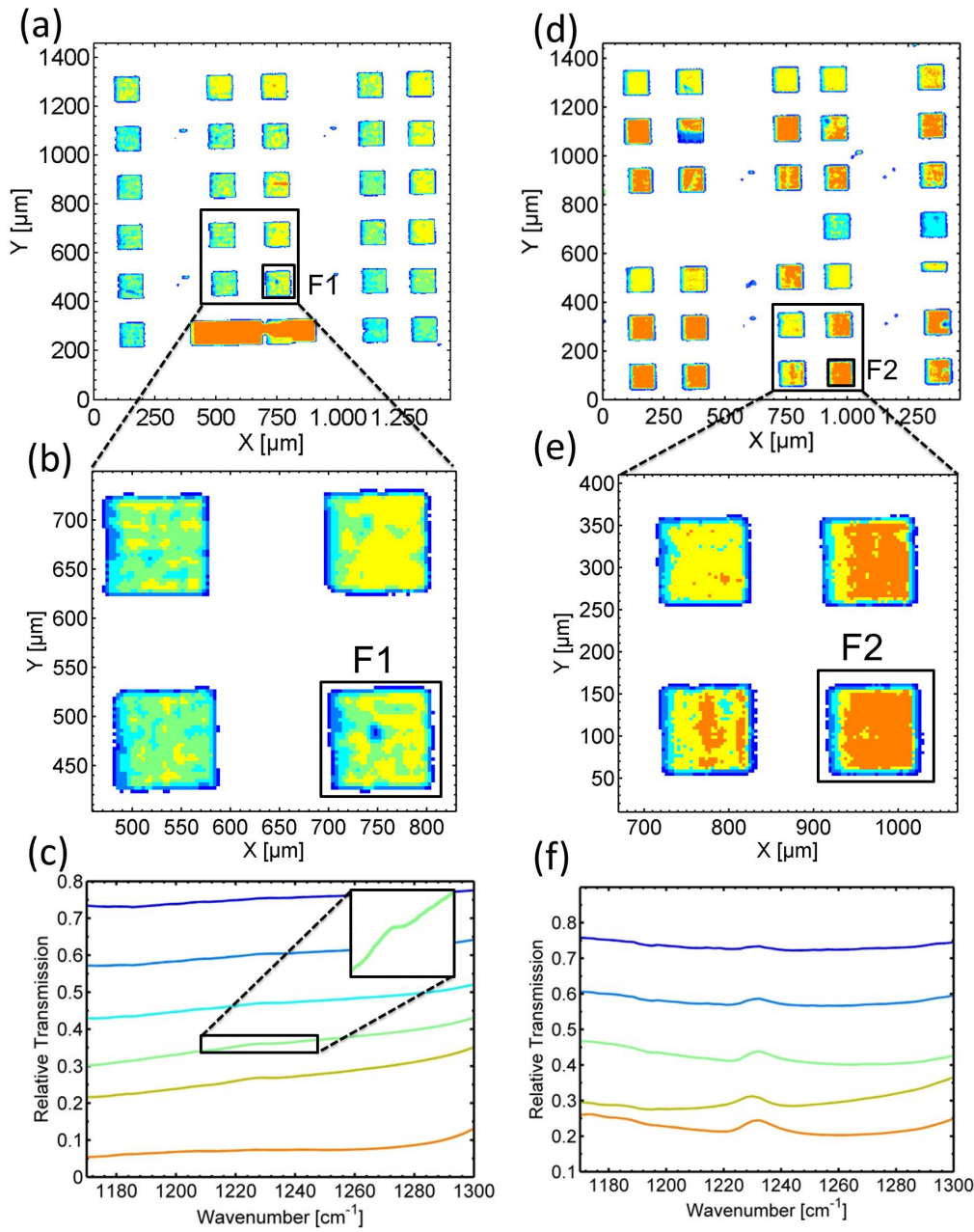


Abbildung 3.51: Clusterbilder von Q1 (a), (b) und T2 (d), (e) und die individuellen Spektren der verschiedenen dazugehörigen Cluster in (c) und (f). Auf Q1 ((a)-(c)) befinden sich 1.7 nm und auf T2 ((d)-(f)) 5 nm CBP auf der Oberfläche. (b) und (e) zeigen einen Zoom in die Clusterbilder (a) und (d). Zwei Nanoantennen-Felder F1 und F2 wurden markiert und in den Abb. 3.52, 3.53 vergrößert. Die verschiedenen Farben entsprechen unterschiedlichen Clustern. Ihre Spektren werden in (c) (mit einem Zoom in das CBP Signal) und (f) gezeigt. Das Bild stammt aus [67]. Als Referenz wurde eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen-Felder benutzt.

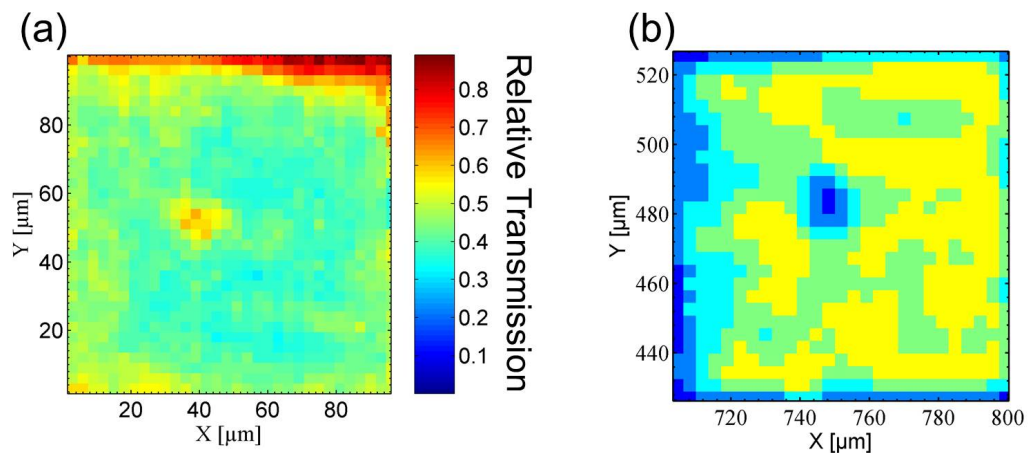


Abbildung 3.52: Der Vergleich einer relativen Transmissionsmessung des FTIRSM (a) mit der des IR-QCLM (b) vom Nanoantennen-Feld F1 (Abb. 3.51 (b)). Bei der FTIRSM-Messung ist die Intensität als Farbe kodiert, die Werte können an der Farbskala abgelesen werden. In beiden Bildern ist in der Mitte dieselbe Struktur zu sehen, die als eine Region mit weniger Transmission identifiziert werden kann. Als Referenz wurde bei der Messung mit dem FTIRSM eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen-Felder benutzt. Das Bild stammt aus [67].

3.6.3 Die räumliche Auflösung

In Abb. 3.52 (a) wird das Nanoantennen-Feld F1, das mit dem FTIRSM (Kapitel 3.1.1) aufgenommen wurde, gezeigt und in (b) zum Vergleich eine Aufnahme mit dem IR-QCLM, die aus Abb. 3.51 stammt. Das analysierte Spektrum reicht in beiden Bildern von $1170\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Die Nanoantennen in dem Nanoantennen-Feld besitzen eine Länge von $2.8\text{ }\mu\text{m}$ und ein g_x von 30 nm .

Die einzelnen Messpunkte in Abb. 3.52 (a) sind relative Transmissions-Spektren, die mit dem FTIRSM gemessen wurden. Für die Bestimmung der Werte der einzelnen Punkte wurde ihre Transmission über den Bereich $1170\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ gemittelt. Das Nanoantennen-Feld wurde in $3\text{ }\mu\text{m}$ -Schritten in x - und y -Richtung in 33 Schritten abgescannt. Die Blende hatte einen Durchmesser von $8.3\text{ }\mu\text{m}$. Die Parameter der Messungen finden sich in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde bei der Messung mit dem FTIRSM eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen-Felder benutzt.

Wegen der kleinen Blende, kommt nur ein Bruchteil der vom Global emittierten Infrarotstrahlung am Detektor an. Das Rauschen pro Messpunkt beträgt etwa 1.6% . Der Ausdruck bezieht sich auf eine Stelle neben dem untersuchten Nanoantennen-Feld ohne Nanoantennen. In einem Nanoantennen-Feld mit 20%

3.6 Die Messungen mit dem Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop

Transmission beträgt das Rauschen $1.6\% \cdot \sqrt{5} = 3.6\%$ (Kapitel 3.1.1.2). Der Faktor $\sqrt{5}$ kommt aus dem Verhältnis der Intensität des Nanoantennen-Feldes von 20 % und der Stelle daneben mit 100 %. Das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) pro Pixel (Messpunkt) ist der Kehrwert des Rauschens. Das S/N für einen Pixel in einem Nanoantennen-Feld beträgt $S/N \approx 28$. Das Bild zeigt eine markante Stelle in der Mitte, die als ein Gebiet mit hoher Transmission identifiziert werden kann.

Abb. 3.52 (b) ist eine relative Transmissionsmessung des IR-QCLM von Nanoantennen-Feld F1, sie ist ein Zoom in die Abb. 3.51 (a). Die verschiedenen Farben entsprechen den jeweiligen Clustern. Das Bild zeigt ebenfalls eine markante Stelle in der Mitte, die als ein Gebiet mit hoher Transmission identifiziert werden kann. Das Rauschen beträgt an einer Stelle neben dem Nanoantennen-Feld etwa 1 % pro Pixel (Messpunkt). Für ein Nanoantennen-Feld der Transmission 20 % beträgt das Rauschen $1\% \cdot \sqrt{5} = 2.23\%$, das daraus resultierende Signal-Rausch-Verhältnis beträgt $S/N \approx 44$.

Die Messung des FTIRSM in Abb. 3.52 (a) dauerte etwa 16 Stunden. Eine Aufnahme aller Nanoantennen-Felder auf der Probe Q1 mit einer solchen Auflösung bräuchte etwa einen Monat an Messzeit, mit einem $S/N \approx 28$. Der IR-QCLM benötigt für eine Messung von allen Nanoantennen-Feldern auf der Probe mit einer vergleichbaren Auflösung nur fünf Minuten, mit einem $S/N \approx 44$ ²⁷.

Hier muss beachtet werden, dass es Moleküle, wie das HTMGT (Kapitel 3.5.7) gibt, die sich auf einer Oberfläche innerhalb kürzester Zeit umordnen und bei denen nicht Stunden auf ein Bild gewartet werden kann. Die spektrale Bandbreite des QCL muss bei der Auswahl der Moleküle beachtet werden. In beiden Bildern ist eine markante Stelle in der Mitte des Nanoantennen-Feldes mit hoher Transmission zu sehen. Die gute Übereinstimmung der beiden Bilder zeigt klar, dass die räumliche Information über die Probe aus den IR-QCLM Messungen korrekt ist.

Der Vergleich zwischen IR-QCLM und FTIRSM zeigt, dass sich die räumliche Auflösung beider Messsysteme im selben Bereich befindet.

3.6.4 Die relative Transmission eines Nanoantennen-Feldes in Vergleich

In Abb. 3.53 wird eine relative Transmissionsmessung vom Nanoantennen-Feld F2 aus Abb. 3.51 mit dem FTIRSM (Kapitel 3.1.1) und dem IR-QCLM (Kapitel

²⁷Die S/N Werte beziehen sich auf die relative Transmission von Nanoantennen-Feldern, im einen Bereich ohne Nanoantennen-Felder ist das S/N vorteilhafter.

3 Experimentelle Ergebnisse

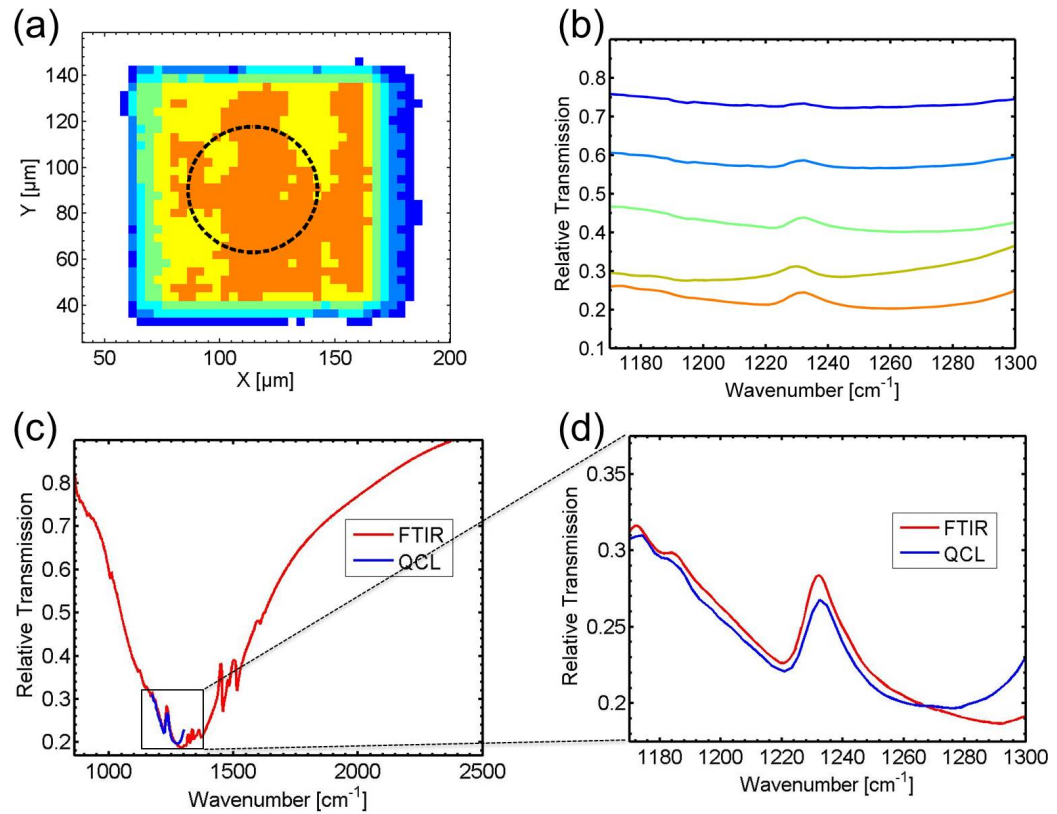


Abbildung 3.53: Das Bild zeigt das Spektrum vom Nanoantennen-Feld F2, aufgenommen mit dem IR-QCLM und dem FTIRSM. (b) zeigt die Spektren, die den Farben im Clusterbild (a) entsprechen. Bei der Messung mit dem FTIRSM von einem $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Nanoantennen-Feld kam eine $50.4 \mu\text{m}$ Blende zum Einsatz. Der Bereich wurde in (a) mit einem schwarzen Kreis markiert. (c) zeigt die relative Transmission vom Nanoantennen-Feld F2, gemessen mit dem FTIRSM (rot) und IR-QCLM (blau). Nur die Pixel im schwarz markierten Gebiet in (a) wurden zur Bestimmung des Transmissionssignals des Nanoantennen-Feldes benutzt. (d) einen Zoom in den Bereich von $1170\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ in (c). Beide Spektren zeigen dieselbe CBP-Vibrationsmode bei 1230 cm^{-1} und dieselbe plasmonische Resonanz. Das Bild stammt aus [67].

3.6 Die Messungen mit dem Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop

3.1.2) gezeigt. In Abb. 3.53 (a) sieht man das Clusterbild vom Nanoantennenfeld F2. Die Nanoantennen in F2 besitzen eine Länge von $2\ \mu\text{m}$ und ein g_x von $25\ \text{nm}$. Der Kreis mit der gestrichelten schwarzen Linie markiert einen Bereich von ungefähr $50.4\ \mu\text{m}$ und entspricht damit der in der FTIRSM Messung benutzten Blende. Um ein Spektrum für den IR-QCLM zu erhalten wird über die Messpunkte (Pixel) in diesem Bereich gemittelt. In Abb. 3.53 (b) werden die Spektren des Clusterbildes gezeigt. In Abb. 3.53 (c) und (d) wird die relative Transmission des FTIRSM mit des IR-QCLM verglichen.

Die FTIRSM-Messung wurde mit einer Blende mit $50.4\ \mu\text{m}$ und einer Bandbreite von $800\text{--}8000\ \text{cm}^{-1}$ durchgeführt, die restlichen Parameter der Messungen finden sich in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde bei der Messung mit dem FTIRSM eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennenfelder benutzt. Mit den Werten aus Kapitel 3.1.1.2 und der Gleichung (3.8) ergibt sich:

$$S/N = 298 \cdot \sqrt{5} \approx 666. \quad (3.32)$$

Es wurde keine Information über die interne Struktur des Nanoantennen-Feldes gesammelt.

Um das Spektrum des IR-QCLM für das Nanoantennen-Feld zu bestimmen, wurde über die Messpunkte (Pixel) innerhalb des schwarzen Kreises gemittelt (Abb. 3.53 (a)). Die Anzahl der Pixel über die gemittelt wurde beträgt etwa 200. Das S/N pro Messpunkt beträgt etwa 44. Eine Mittelung über mehrere Pixel ist äquivalent zu einer Mittelung über mehrere Messungen (Kapitel 3.1.1), damit ergibt sich für das S/N im markierten Bereich mit der Gleichung (3.8):

$$S/N = 44 \cdot \sqrt{200} \approx 621. \quad (3.33)$$

Die CBP-Vibrationsbande bei $1230\ \text{cm}^{-1}$ ist bei der FTIRSM und IR-QCLM Transmissionsmessung klar zu sehen. Die Form der CBP-Vibrationsbande bei $1230\ \text{cm}^{-1}$ entspricht keinem typischen Lorentz-Absorptionsband (Kapitel 2.1.3). Sie besitzt wegen der Kopplung der Molekularen Vibrationsbanden mit der plasmonischen Resonanz [37, 112–116] eine Fano-artige Form (Kapitel 2.3.3). Die verschiedenen Linien-Formen, die bei der Kopplung auftreten können, reichen von einem Minimum zu einer asymmetrischen Linie, abhängig von der Übereinstimmung zwischen der plasmonischen Resonanz und den Vibrationsbanden des Moleküls (Abb. 3.54). SEIRS-Signale tauchen nur auf, wenn sich die Moleküle im Nahfeld der Nanoantennen befinden. Die Höhe der Molekülschicht sollte dabei ein Nanometer überschreiten [110], da ansonsten die Moleküle kaum SEIRS-Signal generieren, wie bei der Probe Q1 mit $1.7\ \text{nm}$ zu erkennen ist.

3 Experimentelle Ergebnisse

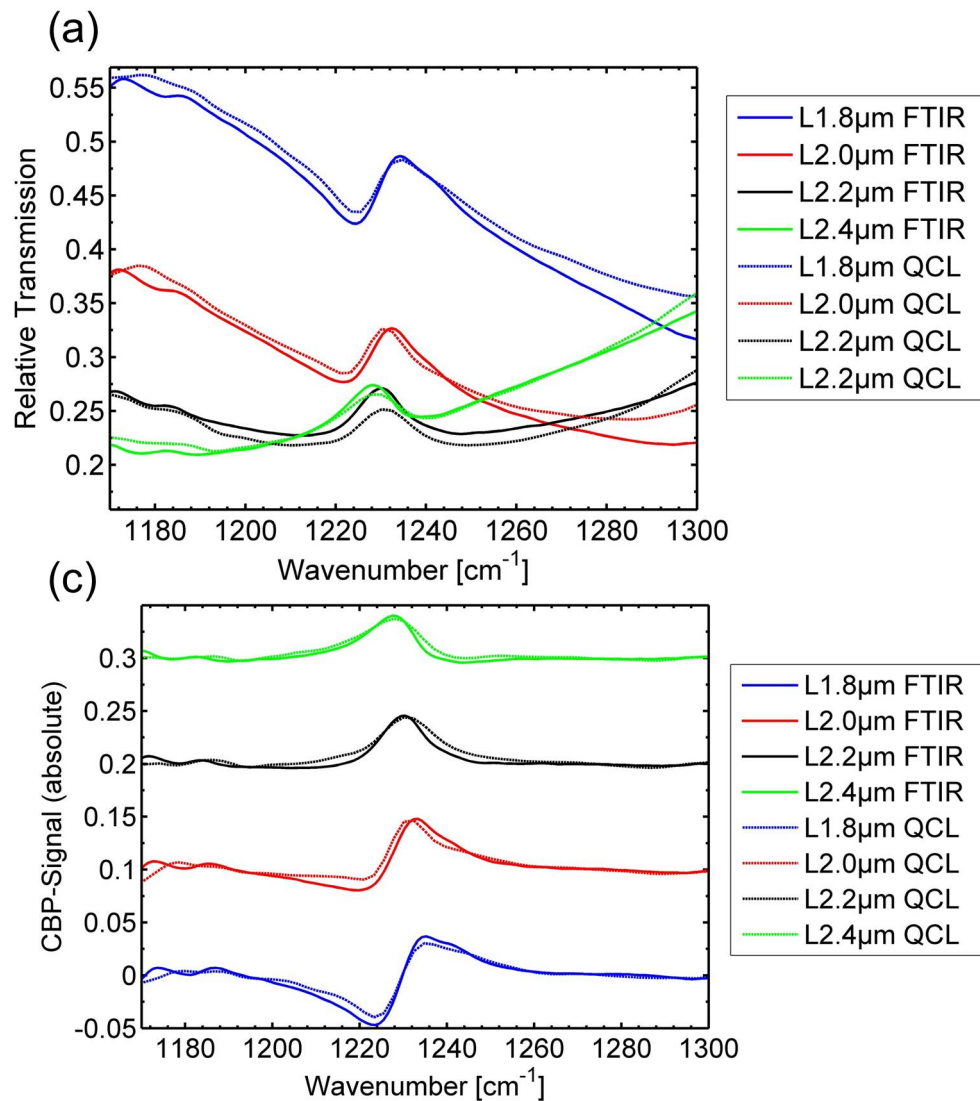


Abbildung 3.54: In (a) werden die relativen Transmissionsspektren von mehreren Nanoantennen-Feldern gezeigt. Für die Nanoantennen-Felder mit Antennen unterschiedlicher Länge wurden Messungen mit dem FTIRSM und IR-QCLM auf der Probe T1 durchgeführt. In (b) wird eine Basislinienkorrektur durchgeführt um das absolute SEIRS-Signal CBP bei den beiden Messmethoden zu bestimmen. Die Messungen mit den unterschiedlichen Längen wurden in (b) um 0.1 zu einander auf der Ordinatenachse versetzt, um sie besser vergleichbar zu machen. Die plasmonische Resonanz in (a) und die Vibrationsmode von CBP bei 1230 cm^{-1} in (b) besitzen die gleichen Charakteristika mit den beiden Messmethoden. Als Referenz wurde bei der Messung mit dem FTIRSM eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen-Felder benutzt. Das Bild stammt aus [67].

3.6 Die Messungen mit dem Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop

Abb. 3.54 (a) und (b) zeigen Transmissionsspektren von verschiedenen Nanoantennen-Feldern von der Probe T1 mit der Länge 2.4, 2.2, 2.0 und 1.8 μm und einem g_x von 50 nm. Die durchgehenden Linien sind Messungen mit dem FTIRSM und die gestrichelten wurden mit dem IR-QCLM durchgeführt. Die FTIRSM-Messungen wurden dabei mit denselben Parametern, wie in Abb. 3.53. durchgeführt. Als Referenz wurde bei der Messung mit dem FTIRSM eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen-Felder benutzt.

Die Transmissionsmessungen mit den beiden Messgeräten in Abb. 3.54 (a) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung bei der plasmonischen Resonanz und in (b) bei dem mit der Basislinienkorrektur (Kapitel 5) bestimmten absoluten SEIRS-Signal (Kapitel 3.5.1). Bei einer Basislinienkorrektur wird das Molekülsignal bestimmt, indem aus der Messkurve eines Nanoantennen-Feldes mit Molekülsignalen, eine Kurve ohne die Molekülsignale berechnet wird. Die berechnete Kurve wird von der gemessenen subtrahiert um das absolute SEIRS-Signal zu bekommen (Kapitel 3.5.1). Die Messungen mit den unterschiedlichen Längen wurden in Abb. 3.54 (b) zu einander um 0.1 auf der Ordinatenachse versetzt, um sie besser vergleichbar zu machen. In Abb. 3.54 (b) lassen sich wegen der unterschiedlichen Verstimmung der CBP-Vibrationsbande zur plasmonischen Resonanz der Felder [2, 37, 109] die verschiedenen Formen des absoluten SEIRS-Signals erkennen.

Beide Messsysteme besitzen eine ähnliche spektrale Auflösung und mit dem IR-QCLM ist es wie mit dem FTIRSM möglich, das absolute SEIRS-Signal von ODT zu bestimmen.

3.6.5 Der Laser-Scanner-Modus

Um den Laser-Scanner-Modus benutzen zu können, wird der Aufbau (Abb. 3.4) des IR-QCLM verändert. Statt mit der Optik die Probe großflächig zu beleuchten, wird der Laserstrahl auf die Oberfläche fokussiert, indem die Parameter der Optik angepasst werden. Es wird im Strahlengang nach der Mikroskopie-Plattform eine Linse eingebaut, um das fokussierte Licht von der Oberfläche aufzusammeln (Abb. 3.55 (a)). Die Kamera wird durch einen stickstoff-gekühlten MCT-Detektor ersetzt. In Abb. 3.55 (b) ist zu sehen, wie eine Messung im Laser-Scanner-Modus abläuft: Eine Probe wird in einer zuvor definierten Gitterstruktur abgerastert. Die so gewonnenen Daten werden ausgewertet. Mit dem Programm Matlab (The MathWorks GmbH (R2013b), Version 8.2) wird eine Abbildung generiert (Abb. 3.55 (c)), die vergleichbar dem FTIRSM in Abb. 3.52 (a) ist. Die Referenz wird in Abb. 3.55 (c) bestimmt, indem über mehrere Messpunkte auf einer Stelle neben einem Nanoantennen-Feld gemittelt wird.

3 Experimentelle Ergebnisse

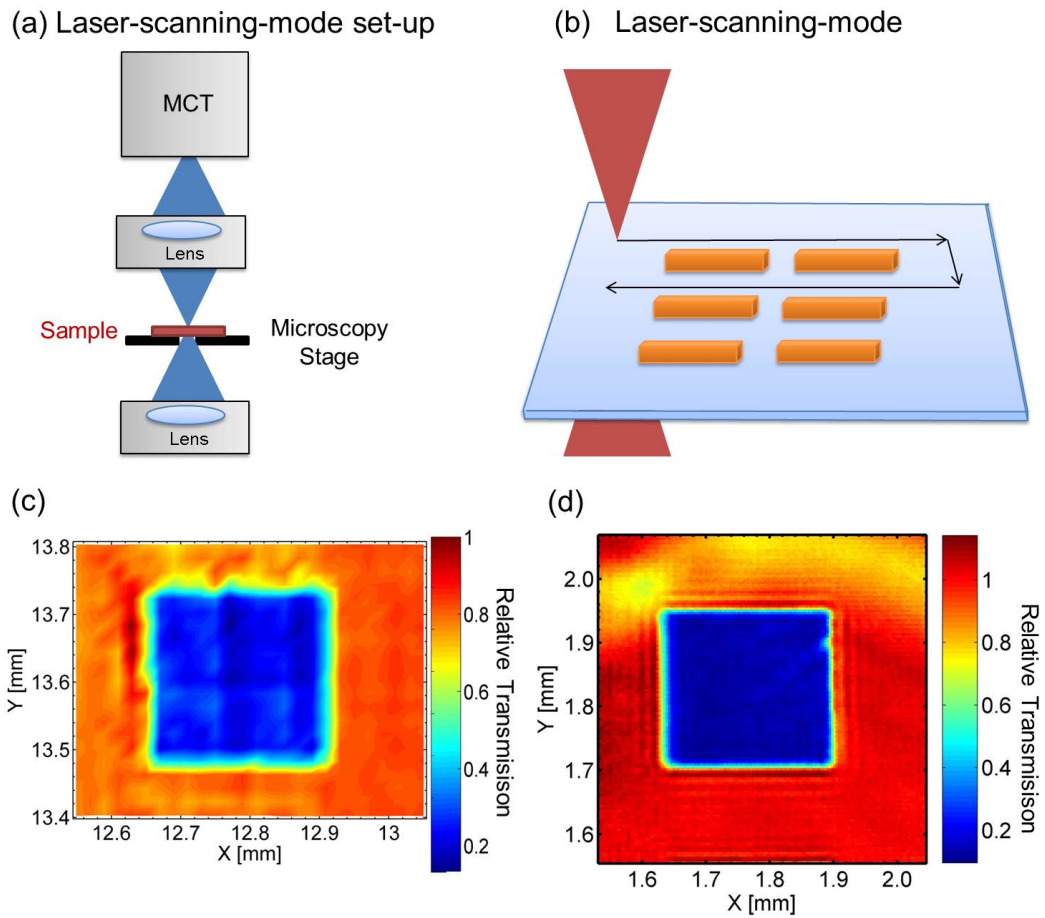


Abbildung 3.55: In (a) werden die Modifikationen gezeigt, die im Aufbau (Abb. 3.4) durchgeführt werden müssen, um im Laser-Scanner-Modus messen zu können. In (b) wird die schematische Durchführung einer Messung im Scanner-Modus dargestellt. Ein Bereich der Probenoberfläche wird in definierten Schritten abgerastert. In (c) wird ein Transmissionsbild im Scanner-Modus von einem Nanoantennen-Feld der Probe N3 gezeigt. Als Referenz wurde eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen-Felder benutzt. In (d) wird zum Vergleich dasselbe Nanoantennen-Feld, gemessen mit dem Standardaufbau bei 1265 cm^{-1} , gezeigt. In beiden Messungen lässt sich deutlich das Nanoantennen-Feld in der Mitte erkennen. Anhand der Farbskala zeigt sich, dass die gemessene relative Transmission in beiden Fällen in etwa gleich ist. Die Referenz wurde in (c) bestimmt, indem über mehrere Messpunkte auf einer Stelle neben einem Nanoantennen-Feld gemittelt wurde.

3.6 Die Messungen mit dem Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop

Das gezeigte Nanoantennen-Feld ist $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ groß und stammt von der Probe N3. Bei der Messung wurde ein Bereich in $10 \mu\text{m}$ -Schritten von der Größe $400 \times 500 \mu\text{m}^2$ abgerastert, dabei wurde das MCT-Signal über zehn Sekunden lang integriert. Das Nanoantennen-Feld in Abb. 3.55 (c) kann als ein Bereich von geringer Transmission erkannt werden. Zum Vergleich wurde ein relatives Transmissionsbild von demselben Nanoantennen-Feld mit der IR-QCLM aufgenommen (Abb. 3.55 (d)). Es ist deutlich zu sehen, dass in Abb. 3.55 (c) und (d) dasselbe Nanoantennen-Feld abgebildet ist. Diese Übereinstimmung bedeutet, dass der Laser-Scanner-Modus funktioniert und dass mit ihm ebenfalls eine Auflösung, wie mit der Infrarotkamera, möglich ist.

Es ist möglich den Aufbau so abzuändern, das die gesamte Intensität des Lasers auf einen Spot auf der Oberfläche der Probe konzentriert wird.

3.6.5.1 Die Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass das IR-QCLM in seinem Durchstimmbereich bei wesentlich kürzerer Messzeit eine vergleichbare räumlichen Auflösung und Signal-zu-Rausch-Verhältnis wie der FTIRSM besitzt.

Mit dem IR-QCLM ist es möglich mehrere Nanoantennen-Felder auf der Oberfläche einer Probe in einer Messung, die fünf Minuten dauert, zu vermessen. Die räumliche Auflösung beträgt dabei $9 \mu\text{m}$ und die spektrale 2.4 cm^{-1} . Diese räumliche und spektrale Auflösung kann zwar auch mit dem FTIRSM für ein Nanoantennen-Feld der Größe $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ erreicht werden, wenn dafür mehrere Stunden²⁸ investiert werden können. Eine Messung über einen Bereich von $2.8 \times 3.1 \text{ mm}^2$ mit dieser räumlichen und spektralen Auflösung ist unrealistisch, da so eine Messung einfach zu lange dauern würde. Hier muss beachtet werden, dass es Moleküle gibt auf die nicht einen Monat gewartet werden kann, da sie sich auf der Oberfläche innerhalb von einigen Tagen umordnen können, wie zum Beispiel HTMGT (Kapitel 3.5.7).

Außerdem wurde gezeigt, dass als ein alternativer Messmodus der Laser-Scanner-Modus nach einem Umbau möglich ist, der es einem ermöglicht, die gesamte Intensität des Lasers auf einen Punkt zu fokussieren.

²⁸Für das Bild in Abb. 3.52 (a) benötigte das FTIRSM der Forschungsgruppe des Autors 16 Stunden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden drei Hauptthemen, die verschiedenen Messgeometrien, die bei einer Messung mit dem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Mikroskop (FTIRSM) an einem Nanoantennen-Feld möglich sind, die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals und der Nutzen des neuen Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop (IR-QCLM) Aufbaus, untersucht. Alle drei Themen werden in den folgenden Abschnitten einzeln zusammengefasst und es wird für jedes Thema ein Ausblick gegeben.

4.0.6 Die verschiedenen Messgeometrien

Als erstes wurden die vier Messgeometrien untersucht mit denen Messungen mit dem FTIRSM an einem Nanoantennen-Feld durchgeführt werden können. Die relative Transmission eines Nanoantennen-Feldes verhält sich für alle benutzten Materialien in die Luft und in das Substrat gleich. In der relativen Reflexion hingegen existiert ein deutlicher Unterschied zwischen der Reflexion in das Substrat und in die Luft. Der Unterschied folgt aus der destruktiven Interferenz zwischen dem an der Oberfläche des Substrates reflektierten Licht und dem das vom Nanoantennen-Feld reflektiert wird. Die Stärke des Effektes hängt von dem Verhältnis der Intensität zwischen dem an der Oberfläche des Substrates reflektierten und dem vom Nanoantennen-Feld reflektieren Licht ab. Bei Silizium lässt sich ein Anti-Reflexionsverhalten beobachten, das aus dem Umstand folgt, dass die Reflexion an der Rückseite des Substrates eine vergleichbare Intensität, wie die Reflexion eines Nanoantennen-Feldes, erreicht.

Mit zwei Polarisatoren, einem Polarisator und Analysator, konnte ein Anti-Reflexions-ähnliches Verhalten bei einem Nanoantennen-Feld auf CaF_2 -Substrat nachgewiesen werden, indem das Verhältnis der Intensität zwischen dem reflektierten Licht an der Oberfläche der Probe und dem vom Nanoantennen-Feld reflektierten Licht variiert wurde.

Das gleiche gilt für das absolute SEIRS-Signal. In relativer Transmission ist es unabhängig von der Messgeometrie, während es in der relativen Reflexion von der Intensität der Reflexion eines Nanoantennen-Feldes abhängt. Falls die Intensität der Reflexion eines Nanoantennen-Feldes hoch genug ist, liefert die Reflexion in das Substrat das höhere absolute SEIRS-Signal.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass die Messung eines Nanoantennen-Feldes mit gekreuzten Polarisatoren möglich ist. Die Vermutung des Autors um das ungewöhnliche Messsignal in Transmission und das dazugehörige absolute SEIRS-Signal bei dieser Messung zu erklären, ist das der Teil des Lichtes, der durch das Nanoantennen-Feld transmittiert wurde eine Phasenverschiebung erfährt. Die Phasenverschiebung führt zu einem zusätzlichen Messsignal am Detektor und ändert das absolute SEIRS-Signal.

Der Ausblick Es wäre am besten die Emission von Nanoantennen-Feldern weiter mit gekreuzten Polarisierungen zu untersuchen und eine Verifikation der Messergebnisse mit der Ellipsometrie oder einem anderen Messverfahren durchzuführen um hiermit nachzuweisen, dass das Licht das durch ein Nanoantennen-Feld transmittiert wird, eine Phasenverschiebung erfährt.

Das interessante an der Phasenverschiebung ist, dass sie ein reiner Effekt der Steuerung ist, da absorbiertes Licht keinen Effekt auf die Phase hat. Mit einem besseren Verständnis der Phasenverschiebung ließe sich unter Umständen das Streusignal eines Nanoantennen-Feldes bestimmen.

4.0.7 Die Optimierung des absoluten SEIRS-Signals

Es wurde gezeigt, dass das absolute SEIRS-Signal der SAMs (ODT und PFDT) stark von den Eigenschaften der Oberfläche der Nanoantennen abhängt. Das absolute SEIRS-Signal von ODT lies sich durch eine nicht-metallische Haftschiicht und eine gelungene Präparation auf 15% steigern. Die verschiedenen physisorbierten Moleküle wie CBP und HTMGTT bleiben von einer nicht-metallischen Haftschiicht und einer gelungenen Präparation in ihren absoluten SEIRS-Signalen unbeeinflusst. Die vermutete Ursache dafür ist die Oberflächenbeschaffenheit des Goldes. Mit einer nicht-metallischen Haftschiicht und einer gelungenen Präparation wird die Anzahl der Fehlstellen auf der Goldoberfläche reduziert und das ermöglicht die Bildung einer besseren Monolage eines SAMs auf der Oberfläche.

Es wurde demonstriert, dass es möglich ist, das absolute SEIRS-Signal von Molekülen, insbesondere das von SAMs, durch Optimierung der unterschiedlichen Feld- und Nanoantennen-Parameter erheblich zu steigern. Es ist sogar gelungen Nanoantennen-Felder herzustellen, die in der relativen Reflexion für ODT einen Verstärkungsfaktor von 390000 besitzen und in der Transmission einen von 260000. Dies liegt im selben Bereich, wie der Verstärkungsfaktor von einzelnen Nanoantennen, die mit elektrochemischer Deposition hergestellt worden sind und die bisher die höchsten Verstärkungsfaktoren aufgewiesen

haben. Der Vorteil von Nanoantennen-Feldern gegenüber einzelnen Nanoantennen ist, dass diese aus mehreren hundert oder tausend Nanoantennen bestehen und damit über eine wesentlich höhere Intensität in der relativen Transmission und Reflexion verfügen, was sich wiederum sehr positiv auf das Signal-Rausch-Verhältnis auswirkt.

Der Ausblick Um das absolute SEIRS-Signale bei allen Arten von Molekülen noch weiter zu steigern gibt es einige Möglichkeiten. Der entscheidende Punkt ist, dass sich die Höhe des absoluten SEIRS-Signals für ODT und CBP bei über 10% befindet und selbst eine moderate Verbesserung von 50% zu einer Erhöhung des absoluten SEIRS-Signals um 5% führt.

Eine Möglichkeit wäre, die Dicke der Nanoantennen weiter zu reduzieren. Empirisch wurde gezeigt, dass 60 nm mit dem jetzigen Herstellungsverfahren, der Elektronenstrahlithographie, das untere Limit für die Dicke ist, aber mit einer Verbesserung des Verfahrens ließe sich die Dicke weiter reduzieren und damit eventuell eine höhere Verstärkung erzielen. Eine weitere Möglichkeit wäre die Feldgeometrie zu optimieren. Für alle bisherigen Proben wurde ein quadratisches Muster für den Aufbau gewählt, ob dieses Muster das höchste absolute SEIRS-Signal liefert, sollte noch untersucht werden. Es sollte versucht werden die Form der Nanoantennen-Spitzen zu variieren, um zu untersuchen ob eine spitzere Form des Nanoantennen-Spitze, als das normale Form eventuell zu einem höheren Verstärkungsfaktor führt. Für die SAMs sollte untersucht werden, warum die Präparation in manchen Fällen besser funktioniert und zu hohen absoluten SEIRS-Signalen führt. Eventuell lässt sich die Beschaffenheit der Goldoberfläche noch weiter verbessern und damit das absolute SEIRS-Signal von SAMs noch weiter steigern.

4.0.8 Das Infrarot-Quanten-Kaskaden-Laser-Mikroskop

Es wurde gezeigt, dass es möglich ist mit dem IR-QCLM Messungen durchzuführen, die in räumlicher und spektraler Auflösung, sowie im Signal-zu-Rausch-Verhältnis vergleichbar mit dem FTIRSM sind. Der IR-QCLM hat den Vorteil, dass es mit ihm möglich ist, einen Bereich von $2 \times 3 \text{ mm}^2$ in einer einzelnen Messung mit einer räumlichen Auflösung von $9 \mu\text{m}$ und einer spektralen Auflösung von 2.4 cm^{-1} abzulichten. Diese Messung dauert mit dem IR-QCLM etwa fünf Minuten, während eine Messung mit dem FTIRSM mit derselben räumlichen und spektralen Auflösung wesentlich länger bräuchte.

Es wurde ebenfalls gezeigt, dass der Aufbau des IR-QCLM modifiziert werden kann, um im Laser-Scanner-Modus messen zu können. Der Laserstrahl wird in diesem Messmodus auf einen Spot fokussiert. Messungen mit dieser

4 Zusammenfassung und Ausblick

Messmethode liefern vergleichbare Ergebnisse, wie Messungen mit dem IR-QCLM.

Der Ausblick Um den IR-QCLM besser nutzen zu können braucht das System mehr Bandbreite, deswegen ist geplant innerhalb des Jahres 2015 einen neuen Aufbau mit einer verbesserten IR-Kamera, sowie mit zwei oder drei neuen QCL, zu bauen. Damit sollte der neue Aufbau mindestens die doppelte, bis dreifache Bandbreite, besitzen. Die neue Kamera soll mehr Pixel besitzen, was zu einer besseren räumliche Auflösung führen sollte. Ein weiterer Vorteil ist, dass die neuen Laser eine 10 mal so hohe Intensität besitzen sollen, wie das System zuvor, was das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den Pixeln verbessern sollte.

Als nächstes ist geplant mit dem IR-QCLM nicht lineare Effekte zu untersuchen, dazu soll der Laser-Scanner-Modus genutzt werden. Durch die Fokussierung der gesamten Laserintensität auf einen Punkt auf der Probenoberfläche zusammen mit der Nahfeldverstärkung der Nanoantennen, müsste es möglich sein eine große Feldverstärkung zu generieren [117–119]. Die Nanoantennen-Felder sollten sich dabei auf einem ZnSe-Substrat befinden, das über einen großen nichtlinearen Koeffizienten verfügt [120]. Durch die Kombination der Verstärkung der Nanoantennen-Felder und den großen nichtlinearen Koeffizienten von ZnSe sollte es möglich sein nichtlineare Effekte im Infraroten-Spektralbereich beobachten zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] A. HARTSTEIN, J. R. KIRTLEY und J. C. TSANG: *Enhancement of the Infrared Absorption from Molecular Monolayers with thin Metal Overlayers*. Physical Review Letters, 45(3), 1980.
- [2] FRANK NEUBRECH, ANNEMARIE PUCCI, THOMAS WALTER CORNELIUS SHAFQAT KARIM AITZOL GARCIA-ETXARRI und JAVIER AIZPURUA: *Resonant Plasmonic and Vibrational Coupling in a Tailored Nanoantenna for Infrared Detection*. Physical Review Letters, 101(15), Oct 2008.
- [3] VOGT, JOCHEN, CHRISTIAN HUCK, FRANK NEUBRECH, ANDREA TOMA, DAVID GERBERT und ANNEMARIE PUCCI: *Impact of the plasmonic near- and far-field resonance-energy shift on the enhancement of infrared vibrational signals*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015.
- [4] NIELS, KROEGER und EGL ALEXANDER: *Rapid hyperspectral imaging in the mid infrared*. SPIE Proceedings, 8939, 2014.
- [5] NIELS KROEGER, ALEXANDER EGL, MARIA ENGEL NORBERT GRETZ KATHARINA HAASE IRIS HERPICH BETTINA KRAENZLIN SABINE NEUDECKER ANNEMARIE PUCCI ARTHUR SCHOENHALS JOCHEN VOGT und WOLFGANG PETRICH: *Quantum cascade laser based hyperspectral imaging of biological tissue*. J. Biomed. Opt., 19(11):111607, 2015.
- [6] EGL, ALEXANDER: *Wellenzahl- und Leistungsreferenzierung eines Quantenkaskadenlasers zur Mittelinfrarot-Mikrospektroskopie*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universitaet Heidelberg, 2013.
- [7] HAASE, KATHARINA: *Zentrale Aspekte der Detektion fuer die Quantenkaskadenlaser-basierte Infrarotmikroskopie*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universitaet Heidelberg, 2012.
- [8] ENGEL, MARIA: *Charakterisierung eines durchstimmbaren Quantenkaskadenlasers fuer die Mittelinfrarot-Mikroskopie*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universitaet Heidelberg, 2012.

LITERATURVERZEICHNIS

- [9] ORDAL, M. A., ROBERT J. BELL, R. W. ALEXANDER, JR, L. L. LONG und M. R. QUERRY: *Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W*. Applied Optics, 24(24):4493–4499, 1985.
- [10] NEUBRECH, FRANK: *Oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie mittels Gold-Nanoantennen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2008.
- [11] HUNKLINGER, SIEGFRIED: *Festkörperphysik*. Oldenbourg-Verl München, 2009.
- [12] MAIER, STEFAN A: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer Verlag, 1st ed. Auflage Auflage, 2007.
- [13] AROCA, RICARDO: *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2007.
- [14] DVOYNENKO, M.M., A.V. GONCHARENKO V.R. ROMANIUK UND E.F. VENGER: *Effects of dimension on optical transmittance of semi-continuous Metal Films*. Physica B, 299(88), 2001.
- [15] RAETHER, H.: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Band 111. Springer-Verlag, New York, 1998.
- [16] WOKAUN, A.: *Surface enhanced electromagnetic processes. Solid State Phys.* Solid State Phys, 38:223–294, 1984.
- [17] C. SOENNICHSEN, T. FRANZL, T. WILK G. VON PLESSEN O. WILSON P. MULVANEY und J. FELDMANN: *Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods*. Physical Review Letters, 88(7), 2002.
- [18] HUCK, CHRISTIAN, ANDREA TOMA, FRANK NEUBRECH, MANOHAR CHIRUMAMILLA, JOCHEN VOGT, FRANCESCO DE ANGELIS und AN-NEMARIE PUCCI: *Gold Nanoantennas on a Pedestal for Plasmonic Enhancement in the Infrared*. ACS Photonics, Apr 2015.
- [19] WEBER, DANIEL: *Nanogaps for Nanoantenna-Assisted Infrared Spectroscopy*. Dissertation, Ruperto-Carola-University of Heidelberg, Germany, 2011.
- [20] NOVOTNY, LUKAS: *Effective Wavelength Scaling for Optical Antennas*. Physical Review Letters, 98(266802):1–4, 2007.

- [21] LIAO, P. F.: *Lightning rod effect in surface enhanced Raman scattering*. The Journal of Chemical Physics, 76(1):751, 1982.
- [22] NORDLANDER, P., C. OUBRE, E. PRODAN, K. LI und M. I. STOCKMAN: *Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers*. Nano Lett., 4(5):899–903, May 2004.
- [23] NEUBRECH, FRANK, DANIEL WEBER, JULIA KATZMANN, CHRISTIAN HUCK, ANDREA TOMA, ENZO DI FABRIZIO, ANNEMARIE PUCCI und THOMAS HAERTLING: *Infrared Optical Properties of Nanoantenna Dimers with Photochemically Narrowed Gaps in the 5 nm Regime*. ACS Nano, 6(8):7326–7332, Aug 2012.
- [24] HUCK, CHRISTIAN: *Kleine Luecken zwischen Nanoantennen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universitaet Heidelberg, 2012.
- [25] OSAWA, MASATOSHI und MASAHIKO IKEDA: *Surface-Enhanced Infrared Absorption of p-Nitrobenzoic Acid Deposited on Silver Island Films: Contributions of Electromagnetic and Chemical Mechanisms*. J. Phys. Chem., 95(24):9914–9919, 1991.
- [26] YUJI NISHIKAWA, TADAHIRO NAGASAWA, KUNIHIRO FUJIWARA und MASATOSHI OSAWA: *Silver island films for surface-enhanced infrared-absorption spectroscopy: effect of island morphology on the absorption enhancement*. In: *Vibrational Spectroscopy*, Band 6 der Reihe 1, Seiten 43–53. 1993.
- [27] YUJI NISHIKAWA, KUNIHIRO FUJIWARA, KEN-ICHI ATAKA und MASATOSHI OSAWA: *Surface-Enhanced Infrared External Reflection Spectroscopy at Low Reflective Surfaces and Its Application to Surface Analysis of Semiconductors, Glasses, and Polymers*. Anal. Chem., 65(5):556–562, 1993.
- [28] M. FEISCHMANN, P.J. HENDRA und A.J. MCQUILLAN: *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Band 26 der Reihe 163-166. Chemical Physical Letters, 1974.
- [29] MOSKOVITS, MARTIN: *Surface-enhanced spectroscopy*. Rev. Mod. Phys., 57(783), 1985.
- [30] ENDERS, D. und A. PUCCI: *Surface enhanced infrared absorption of octadecanethiol on wet-chemically prepared Au nanoparticle films*. Appl. Phys. Lett., 88(18):184104.1–4, 2006.

LITERATURVERZEICHNIS

- [31] PRIEBE, A., M. SINTHER, G. FAHSOLD und A. PUCCI: *The correlation between film thickness and adsorbate line shape in surface enhanced infrared absorption*. The Journal of Chemical Physics, 119(9):4887, 2003.
- [32] PATANJALI KAMBHAMPATI, ALAN CAMPION: *Surface enhanced Raman scattering as a probe of adsorbate-substrate charge-transfer excitations*. Surface Science, (427-428):115–125, 1999.
- [33] PRIEBE, A., A. PUCCI und A. OTTO: *Infrared Reflection and Absorption Spectra of C 2H 4 and C 2H 6 on Effect of Surface Roughness*. The Journal of Physical Chemistry B, 110(4):1673–1679, Feb 2006.
- [34] OTTO, ANDREAS: *The chemical (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering*. J. Raman Spectrosc., 36(6-7):497–509, 2005.
- [35] MOSKOVITS, MARTIN: *Persistent misconceptions regarding SERS*. Physical Chemistry Chemical Physics, 15(15):5301, 2013.
- [36] ALONSO-GONZALEZ, P., P. ALBELLA, M. SCHNELL, J. CHEN, F. HUTH, A. GARCA-ETXARRI, F. CASANOVA, F. GOLMAR, L. ARZUBIAGA, L.E. HUESO und ET AL.: *Resolving the electromagnetic mechanism of surface-enhanced light scattering at single hot spots*. Nature Communications, 3:684, Feb 2012.
- [37] NEUBRECH, F. und A. PUCCI: *Plasmonic Enhancement of Vibrational Excitations in the Infrared*. IEEE J. Select. Topics Quantum Electron., 19(3):4600809–4600809, May 2013.
- [38] FRANK NEUBRECH, DANIEL DREGEL, JUN ZHAO und HARALD GIESSEN: *Nanoantenna-enhanced mid-IR vibration spectroscopy with single molecular layer sensitivity*. IEEE, 2013.
- [39] ADATO, RONEN und HATICE ALTUG: *In-situ ultra-sensitive infrared absorption spectroscopy of biomolecule interactions in real time with plasmonic nanoantennas*. Nature Communications, 4, Jul 2013.
- [40] CATALDO, STEFANO, JUN ZHAO, FRANK NEUBRECH, BETTINA FRANK, CHUNJIE ZHANG, PAUL V. BRAUN und HARALD GIESSEN: *Hole-Mask Colloidal Nanolithography for Large-Area Low-Cost Metamaterials and Antenna-Assisted Surface-Enhanced Infrared Absorption Substrates*. ACS Nano, 6(1):979–985, Jan 2012.

- [41] GRUYTER, WALTER DE: *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3: Optik. 10.* Bergmann/Schaefer, 2004.
- [42] SHEN, HONGMING, GUOWEI LU, TIANYUE ZHANG, JIE LIU, YINGBO HE, YUWEI WANG und QIHUANG GONG: *Molecule fluorescence modified by a slit-based nanoantenna with dual gratings.* Journal of the Optical Society of America B, 30(9):2420, 2013.
- [43] SHEN, HONGMING, GUOWEI LU, TIANYUE ZHANG, JIE LIU und QIHUANG GONG: *Enhanced Single-Molecule Spontaneous Emission in an Optimized Nanoantenna with Plasmonic Gratings.* In: *Plasmonics*, Band 8, Seiten 869–875. Springer Science + Business Media, Jan 2013.
- [44] CHUCK: (*in Progress*). 2015.
- [45] WANG, HUI, DANIEL W. BRANDL, PETER NORDLANDER und NAOMI J. HALAS: *Plasmonic Nanostructures: Artificial Molecules.* Accounts of Chemical Research, 40(1):53–62, Jan 2007.
- [46] KRAUTH, O., G. FAHSOLD und A. PUCCI: *Asymmetric line shapes and surface enhanced infrared absorption of CO adsorbed on thin iron films on MgO(001).* The Journal of Chemical Physics, 110(6):3113, 1999.
- [47] KRAUTH, OLIVER, GERHARD FAHSOLD, NORBERT MAGG und AN-NEMARIE PUCCI: *Anomalous infrared transmission of adsorbates on ultrathin metal films: Fano effect near the percolation threshold.* The Journal of Chemical Physics, 113(15):6330, 2000.
- [48] BRUGGEMAN, DAG.: *The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. The dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances.* Ann. Phys, 24(132):636–679, 1935.
- [49] MAXWELL-GARNETT, J. C: *Colours in Metal Glasses and in Metallic Films.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London, (203):385–420, 1904.
- [50] FANO, U.: *Effects of Configuration and Interaction on Intensities and Phase Shifts.* Physical Review, 124:1866–1878, 1961.
- [51] BORTCHAGOVSKY, E. G. und U. C. FISCHER: *On the modulation of optical transmission spectra of thin dye layers by a supporting medium.* The Journal of Chemical Physics, 117(11):5384, 2002.

LITERATURVERZEICHNIS

- [52] SEO, EUN K., JUNG W. LEE, HYUNG M. SUNG-SUH und MYUNG M. SUNG: *Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide on Self-Assembled-Monolayer-Coated Gold*. Chemistry of Materials, 16(10):1878–1883, May 2004.
- [53] FRANK NEUBRECH, ANNEMARIE PUCCI, THOMAS WALTER CORNELIUS SHAFQAT KARIM AITZOL GARCIA-ETXARRI und JAVIER AIZPURUA: *Resonant Plasmonic and Vibrational Coupling in a Tailored Nanoantenna for Infrared Detection (Supporting Information)*. Phys. Rev. Lett., (101):157403, 2008.
- [54] GREENLER, ROBERT G.: *Reflection Method for Obtaining the Infrared Spectrum of a Thin Layer on a Metal Surface*. The Journal of Chemical Physics, 50(5):1963, 1969.
- [55] GREENLER, ROBERT G.: *Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques*. The Journal of Chemical Physics, 44(1):310, 1966.
- [56] PUCCI, ANNEMARIE: *IR spectroscopy of adsorbates on ultrathin metal films*. phys. stat. sol. (b), 242(13):2704–2713, Nov 2005.
- [57] BERREMAN, D. W.: *Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films*. Phys. Rev., 130(6):2192–2198, 1963.
- [58] SOMMERFELD, A.: *Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie*. Annalen der Physik, 38(4):666–736, 1909.
- [59] P. MUHLSCHLEGEL, H.-J. EISLER, O. J. F. MARTIN B. HECHT-D. W. POHL: *Resonant Optical Antennas*. SCIENCE, 308(10):1607–1609, 2003.
- [60] CROZIER, K. B., A. SUNDARAMURTHY, G. S. KINO und C. F. QUATE: *Optical antennas: Resonators for local field enhancement*. Journal of Applied Physics, 94(7):4632, 2003.
- [61] TIM H. TAMINIAU, FERNANDO D. STEFANI und NIEK F. VAN HULST: *Enhanced directional excitation and emission of single emitters by a nano-optical Yagi-Uda antenna*. Optics Express, 16(14):10858–10866, 2008.
- [62] LUKOSZ, W. und R. E. KUNZ: *Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. I. Total radiated power*. J. Opt. Soc. Am., 67(12):1607–1615, 1977.

LITERATURVERZEICHNIS

- [63] LUKOSZ, W. und R. E. KUNZ: *Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. II. Radiation patterns of perpendicular oriented dipoles.* J. Opt. Soc. Am., 67(12):1615–1619, 1977.
- [64] LUKOSZ, W.: *Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. III. Radiation patterns of dipoles with arbitrary.* J. Opt. Soc. Am., 69(11):1495–1503, 1979.
- [65] BOCHTERLE, JOERG: *Temperaturabhaengigkeit der infrarot-optischen Eigenschaften von Gold-Nanostreifen.* Dissertation, Ruprecht-Karls-Universitaet Heidelberg, 2013.
- [66] HELMUT GUNZLER, HANS-ULRICH GREMLICH: *IR Spectroscopy-An introduction.* Wiley-VCH, 2002.
- [67] HASENKAMPF, ANTON, NIELS KROEGER, ARTHUR SCHOENHALS, WOLFGANG PETRICH und ANNEMARIE PUCCI: *Surface-enhanced mid-infrared spectroscopy using a quantum cascade laser.* Optics Express, 23(5):5670, 2015.
- [68] ARDENNE, MANFRED VON: *Das Elektronen-Rastermikroskop.* Zeitschrift fuer Physik, 109:553–572, 1938.
- [69] G. BINNIG, C. F. QUATE und CH. GERBER: *Atomic Force Microscope.* Phys. Rev. Lett., 56(9):930–933, 1986.
- [70] KITTEL, C: *Einfuehrung in die Festkoerperphysik.* 14 Auflage. Oldenbourg, 2005.
- [71] PAN, JUN, HAO SHEN und SANJAY MATHUR: *One-Dimensional SnO₂ Nanostructures: Synthesis and Applications.* Journal of Nanotechnology, 2012:1–12, 2012.
- [72] JANA, NIKHIL R., LATHA GEARHEART und CATHERINE J. MURPHY: *Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods.* The Journal of Physical Chemistry B, 105(19):4065–4067, May 2001.
- [73] MCALPINE, M.C., R.S. FRIEDMAN und C.M. LIEBER: *High-Performance Nanowire Electronics and Photonics and Nanoscale Patterning on Flexible Plastic Substrates.* Proceedings of the IEEE, 93(7):1357–1363, Jul 2005.

LITERATURVERZEICHNIS

- [74] BAJURI, S NIZA MOHAMMAD und NUR HAMIDAH ABDUL HALIM: *PM-MA Characterization and Optimization for Nano Structure Formation*. 2005.
- [75] MOHAMMAD A. MOHAMMAD, TARAS FITO, JIANG CHEN STEVEN BUSWELL MIRWAIS AKTARY-STEVEN K. DEW und MARIA STEPANOVA: *The Interdependence of Exposure and Development Conditions when Optimizing Low-Energy EBL for Nano-Scale Resolution*. 2010.
- [76] HU, WENCHUANG (WALTER), KOSHALA SARVESWARAN, MARYA LIEBERMAN und GARY H. BERNSTEIN: *Sub-10 nm electron beam lithography using cold development of poly(methylmethacrylate)*. J. Vac. Sci. Technol. B, 22(4):1711, 2004.
- [77] ROOKS, M. J., E. KRATSCHEMER, R. VISWANATHAN, J. KATINE, R. E. FONTANA und S. A. MACDONALD: *Low stress development of poly(methylmethacrylate) for high aspect ratio structures*. J. Vac. Sci. Technol. B, 20(6):2937, 2002.
- [78] M. YAN, S. CHOI, K. R. V. SUBRAMANIAN und I. ADESIDA: *The effects of molecular weight on the exposure characteristics of poly(methylmethacrylate) developed at low temperatures*. J. Vac. Sci. Technol. B, 26(6), 2008.
- [79] GARNETT W. BRYANT, F. JAVIER GARC DE ABAJO, AND JAVIER AIZPURUA: *Mapping the Plasmon Resonances of Metallic Nanoantennas*. Nano Lett., 8(2):631–636, 2008.
- [80] CHRISTIAN HUCK, FRANK NEUBRECH, JOCHEN VOGT ANDREA TOMA DAVID GERBERT JULIA KATZMANN THOMAS HAERTLING und ANNE-MARIE PUCCI: *Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Nanometer-Sized Gaps*. Asc Nano, 8(5):4908–4914, 2014.
- [81] FISCHER, HOLGER und OLIVIER J. F. MARTIN: *Engineering the optical response of plasmonic nanoantennas*. Optics Express, 16(12):9144–9154, 2008.
- [82] DANIEL WEBER, PABLO ALBELLA, PABLO ALONSO-GONZALEZ FRANK NEUBRECH HAN GUI TADAAKI NAGAO RAINER HILLENBRAND JAVIER AIZPURUA und ANNEMARIE PUCCI: *Longitudinal and transverse coupling in infrared gold nanoantenna arrays: long range versus short range interaction regimes*. Optics Express, 19(16):15047–15061, 2011.

- [83] AIZPURUA, J., GARNETT W. BRYANT, LEE J. RICHTER und F. J. GARCÍA DE ABAJO: *Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy*. Phys. Rev. B, 71(23), Jun 2005.
- [84] DMITRIEV, ALEXANDRE, CARL HAEGGLUND, C. GGLUND, SI CHEN, HANS FREDRIKSSON, TAVAKOL PAKIZEH, MIKAEL KAELL und DUNCAN S. SUTHERLAND: *Enhanced Nanoplasmonic Optical Sensors with Reduced Substrate Effect*. Nano Lett., 8(11):3893–3898, Nov 2008.
- [85] DAVIES, D.G., D.M. WHITTAKER und L.R. WILSON: *Hybrid gold nanoantenna arrays Dielectric thin film anti-reflection coatings on GaAs*. Solid State Communications, 152(24):2156–2159, Dec 2012.
- [86] KABIRI, ALI, EMAD GIRGIS und FEDERICO CAPASSO: *Buried Nanoantenna Arrays: Versatile Antireflection Coating*. Nano Lett., 13(12):6040–6047, Dec 2013.
- [87] ROSS, BENJAMIN M. und LUKE P. LEE: *Comparison of near- and far-field measures for plasmon resonance of metallic nanoparticles*. Optics Letters, 34(7):896–898, 2009.
- [88] ZULOAGA, JORGE und PETER NORDLANDER: *On the Energy Shift between Near-Field and Far-Field Peak Intensities in Localized Plasmon Systems*. Nano Lett., 11(3):1280–1283, Mar 2011.
- [89] GIANNINI, VINCENZO, YAN FRANCESCATO, HEMMEL AMRANIA, CHRIS C. PHILLIPS und STEFAN A. MAIER: *Fano Resonances in Nanoscale Plasmonic Systems: A Parameter-Free Modeling Approach*. Nano Lett., 11(7):2835–2840, Jul 2011.
- [90] ALONSO-GONZALEZ, P.LEZ, P., P. ALBELLA, F. NEUBRECH, C. HUCK, J. CHEN, F. GOLMAR, F. CASANOVA, L. E. HUESO, A. PUCCI, J. AIZPURUA und ET AL.: *Experimental Verification of the Spectral Shift between Near- and Far-Field Peak Intensities of Plasmonic Infrared Nanoantennas*. Physical Review Letters, 110(20), May 2013.
- [91] H. KOLLMANN, M. ESMANN, S.F. BECKER-X. PIAO C. HUYNH L.-O. KAUTSCHOR G. BOESKER H. VIEKER A. BEYER A. GOELZHAUSER N. PARK M. SILIES und C. LIENAU: *Third Harmonic spectroscopy of single Aunanoantennas fabricated by helium ion beam milling*. 2009.

LITERATURVERZEICHNIS

- [92] B. LAMPRECHT, G. SCHIDER, R. T. LECHNER H. DITLBACHER J.R. KRENN-A. LEITNER und F. R. AUSSENEGG: *Metal Nanoparticle Gratings: Influence of Dipolar Particle Interaction on the Plasmon Resonance*. Phys. Rev. Lett, 84(20):4721–4724, 2000.
- [93] KOLLMANN, HEIKO, XIANJI PIAO, MARTIN ESMANN, SIMON F. BECKER, DONGCHAO HOU, CHUONG HUYNH, LARS-OLIVER KAUTSCHOR, GUIDO BAESKER, HENNING VIEKER, ANDRAE BEYER und ET AL.: *Toward Plasmonics with Nanometer Precision: Nonlinear Optics of Helium-Ion Milled Gold Nanoantennas*. Nano Lett., 14(8):4778–4784, Aug 2014.
- [94] SCHULLER, JON A., EDWARD S. BARNARD, WENSHAN CAI, YOUNG CHUL JUN, JUSTIN S. WHITE und MARK L. BRONGERSMA: *Plasmonics for extreme light concentration and manipulation*. Nature Materials, 9(3):193–204, Feb 2010.
- [95] GERSTEN, JOEL und ABRAHAM NITZAN: *Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces*. The Journal of Chemical Physics, 73(7):3023, 1980.
- [96] SIEGFRIED, THOMAS, YASIN EKINCI, OLIVIER J.F. MARTIN und HANS SIGG: *Engineering Metal Adhesion Layers That Do Not Deteriorate Plasmon Resonances*. ACS Nano, 7(3):2751–2757, Mar 2013.
- [97] AOUANI, HEYKEL, JEIROL.ME WENGER, DAVY GEIRARD, HERVEL RIGNEAULT, ELOILSE DEVAUX, THOMAS W. EBBESEN, FARHAD MAHDAVI, TINGJUN XU und STEVE BLAIR: *Crucial Role of the Adhesion Layer on the Plasmonic Fluorescence Enhancement*. ACS Nano, 3(7):2043–2048, Jul 2009.
- [98] HABTEYES, TEREFE G., SCOTT DHUEY, ERIN WOOD, DANIEL GARGAS, STEFANO CABRINI, P. JAMES SCHUCK, A. PAUL ALIVISATOS und STEPHEN R. LEONE: *Metallic Adhesion Layer Induced Plasmon Damping and Molecular Linker as a Nondamping Alternative*. ACS Nano, 6(6):5702–5709, Jun 2012.
- [99] C. HENDRICH, F. HUBENTHAL und F. TRAGER: *Size dependent decay of the surface plasmon excitation in gold nanoparticles*. Seiten 1–8, 2005.
- [100] H. HOEVEL, S. FRITZ, A.HILGER und U. KREIBIG: *Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping*. Physical review B, 48(24):18178–18188, 1993.

- [101] AREVALO, RYAN LACDAO, MARY CLARE SISON ESCA, ANDREW YU-SHENG WANG und HIDEAKI KASAI: *Structure and stability of borohydride on Au(111) and Au 3 M(111) (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) surfaces*. Dalton Trans, 42(3):770–775, 2013.
- [102] MARGARET A. HINES, J. A. TODD und P. GUYOT-SIONNEST: *Conformation of Alkanethiols on Au, Ag(111), and Pt(111) Electrodes: A Vibrational Spectroscopy Study*. Langmuir, 11:493–497, 1996.
- [103] A. CHRISTENSEN, A. V. RUBAN, P. STOLTZE K. W. JACOBSEN H. L. SKRIVER F. BESENBACHER und J. K. NORSKOV: *Phase diagrams for surface alloys*. Physical Review B, 56(10):5822–5834, 1997.
- [104] HUANG, JER-SHING, VICTOR CALLEGARI, PETER GEISLER, CHRISTOPH BRANDL, D. W. NING, JOHANNES KERN, JORD C. PRANGSMA, XIAOFEI WU, THORSTEN FEICHTNER, JOHANNES ZIEGLER, PIA WEINMANN und ET AL.: *Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry*. Nature Communications, 1(9):150, Dec 2010.
- [105] ZHIRUI GUOA, YU ZHANG, YUN DUANMUA LINA XU SHENGLI XIE NING GUA: *Facile synthesis of micrometer-sized gold nanoplates through an aniline-assisted route in ethylene glycol solution*. Band 278, Seiten 33–38. 2006.
- [106] BOER, AFSHIN HANDIPOUR, M. MAGDALENA MANDOC TEUNIS VON WONDERBERGH BY BERT DE und PAUL W. M. BLOM: *Tuning of Metal Work Functions with Self-Self-Asse Monolayers*. Adv. Mater., 17(5):621–625, 2005.
- [107] GLASER, TOBIAS, SEBASTIAN BECK, BERND LUNKENHEIMER, DANIELA DONHAUSER, ANDREAS KAEN, MICHAEL KROEGER und ANNEMARIE PUCCI: *Infrared study of the MoO₃ doping efficiency in 4,4bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl (CBP)*. Organic Electronics, 14(2):575–583, Feb 2013.
- [108] KARIM, S., M.E. TOIMIL-MOLARES, F. MAURER, G. MIEHE, W. ENSINGER, J. LIU, T.W. CORNELIUS und R. NEUMANN: *Synthesis of gold nanowires with controlled crystallographic characteristics*. Applied Physics A, 84(4):403–407, Jul 2006.
- [109] D ANDREA, CRISTIANO, JOERGRG BOCHTERLE, ANDREA TOMA, CHRISTIAN HUCK, FRANK NEUBRECH, ELENA MESSINA, BARBARA

LITERATURVERZEICHNIS

- FAZIO, ONOFRIO M. MARAGAE, ENZO DI FABRIZIO, MARC LAMY DE LA CHAPELLE und ET AL.: *Optical Nanoantennas for Multiband Surface-Enhanced Infrared and Raman Spectroscopy*. ACS Nano, 7(4):3522–3531, Apr 2013.
- [110] BOCHTERLE, JOERG, FRANK NEUBRECH, TADAAKI NAGAO und ANNEMARIE PUCCI: *Angstrom-Scale Distance Dependence of Antenna-Enhanced Vibrational Signals*. ACS Nano, Seiten 10917–10923, Nov 2012.
- [111] DALACU, DAN und LUDVIK MARTINU: *Optical properties of discontinuous gold films: finite-size effects*. J. Opt. Soc. Am. B, 18(1):85–92, 2001.
- [112] FAZIO, BARBARA, CRISTIANO D'ANDREA, FRANCESCO BONACCORSO, ALESSIA IRRERA, GIUSEPPE CALOGERO, CIRINO VASI, PIETRO GIUSEPPE GUCCIARDI, MARIA ALLEGRINI, ANDREA TOMA, DANIELE CHIAPPE und ET AL.: *Re-radiation Enhancement in Polarized Surface-Enhanced Resonant Raman Scattering of Randomly Oriented Molecules on Self-Organized Gold Nanowires*. ACS Nano, 5(7):5945–5956, Jul 2011.
- [113] RIFFE, D. M.: *Classical Fano oscillator*. Phys. Rev. B, 84(6), Aug 2011.
- [114] MIROSHNICHENKO, ANDREY E., SERGEJ FLACH und YURI S. KIVSHAR: *Fano resonances in nanoscale structures*. Rev. Mod. Phys., 82(3):2257–2298, Aug 2010.
- [115] AOUANI, HEYKEL, HANA RAHMANI, MOHSEN, VICTOR TORRES, KATEINA HEGNEROVI, MIGUEL BERUETE, JI HOMOLA, MINGHUI HONG, MIGUEL NAVARRO-CA und STEFAN A. MAIER: *Plasmonic Nanoantennas for Multispectral Surface-Enhanced Spectroscopies*. The Journal of Physical Chemistry C, 117(36):18620–18626, Sep 2013.
- [116] NEUBRECH, FRANK, SEBASTIAN BECK, TOBIAS GLASER, MARIO HENTSCHEL, HARALD GIESSEN und ANNEMARIE PUCCI: *Spatial Extent of Plasmonic Enhancement of Vibrational Signals in the Infrared*. ACS Nano, 8(6):6250–6258, Jun 2014.
- [117] HANKE, TOBIAS, JULIJAN CESAR, VANESSA KNITTEL, A.LER ANDREAS TRAEGLER, A.GLER, ULRICH HOHENESTER, ALFRED LEITENSTORFER und RUDOLF BRATSCHITSCH: *Tailoring Spatiotemporal Light Confinement in Single Plasmonic Nanoantennas*. Nano Lett., 12(2):992–996, Feb 2012.

- [118] TANG, SHUO, TATIANA B. KRASIEVA, ZHONGPING CHEN, GABRIEL TEMPEA und BRUCE J. TROMBERG: *Effect of pulse duration on two-photon excited fluorescence and second harmonic generation in nonlinear optical microscopy*. Journal of Biomedical Optics, 11(2):020501.1–020501.3, 2006.
- [119] NIEUWSTADT, J. VAN, M. SANDTKE, R. HARMSSEN, F. SEGERINK, J. PRANGSMA, S. ENOCH und L. KUIPERS: *Strong Modification of the Nonlinear Optical Response of Metallic Subwavelength Hole Arrays*. Physical Review Letters, 97(14), Oct 2006.
- [120] ICHIRO SHOJI, TAKASHI KONDO, AYAKO KITAMOTO MASAYUKI SHIRANE und RYOICHI ITO: *Absolute scale of second-order nonlinear-optical coefficients*. Optical Society of America, 14(9):2268–2294, 1997.
- [121] PISCHEL, JAN: *Ueber die schwingungsspektroskopische Untersuchung von Anregungen im mittleren und fernen Infrarot an Oberflaechen metallischer Einkristalle*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universitaet Heidelberg, 2014.
- [122] DUBOIS, LAWRENCE H., BERNARD R. ZEGARSKI und RALPH G. NUZZO: *Molecular ordering of organosulfur compounds on Au(111) and Au(100): Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum*. The Journal of Chemical Physics, 98(1):678, 1993.
- [123] LOVE, J. CHRISTOPHER, LARA A. ESTROFF, JENNAH K. KRIEBEL, RALPH G. NUZZO und GEORGE M. WHITESIDES: *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*. Chemical Reviews, 105(4):1103–1170, Apr 2005.
- [124] DANNENBERGER, O., M. BUCK und M. GRUNZE: *Self-Assembly of n-Alkanethiols: A Kinetic Study by Second Harmonic Generation*. The Journal of Physical Chemistry B, 103(12):2202–2213, Mar 1999.
- [125] COLIN D.BRAIN, E. BARRY TROUGHTOYT YU-TAI TAO, JOSEPH EVALL GEORGE M. WHITESIDES und RALPH G. NUZZOJ: *Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold*. J. Am. Chem. Soc., 111(1):321–325, 1989.
- [126] HIMMELHAUS, M., F. EISERT, M. BUCK und M. GRUNZE: *Self-Assembly of n-Alkanethiol Monolayers. A Study by IR a Visible Sum Frequency Spectroscopy (SFG)*. The Journal of Physical Chemistry B, 104(3):576–584, Jan 2000.

LITERATURVERZEICHNIS

- [127] NISHI, N; HOBARA, D; YAMAMOTO M; KAKIUCHI T: *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*. J. Chem. Phys., 118(4):1904–1911, 2003.
- [128] HILLEBRANDT, SABINA: *Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie an selbstorganisierenden Monolagen auf Gold*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik und Astronomie Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg, 2014.
- [129] ALT, MILAN, JANUSZ SCHINKE, SABINA HILLEBRANDT, MARC HAENSCH, W.NSEL, GERARDO HERNANDEZ-SOSA, NORMAN MECHAU, TOBIAS GLASER, ERIC MANKEL, MANUEL HAMBURGER, KAJA DEING und ET AL.: *Processing Follows Function: Pushing the Formation of Self-Assembled Monolayers to High-Throughput Compatible Time Scales*. ACS Applied Materials & Interfaces, 6(22):20234–20241, Nov 2014.
- [130] PELLERITE, MARK J., TIMOTHY D. DUNBAR, LARRY D. BOARDMAN und ERIKA J. WOOD: *Effects of Fluorination on Self-Assembled Monolayer Formation from Alkanephosphonic Acids on Aluminum: A Kinetics and Structure*. The Journal of Physical Chemistry B, 107(42):11726–11736, Oct 2003.
- [131] CARLA A. ALVES, MARC D. PORTER: *Atomic Force and Microscopic Characterization and of a and Fluorinated Alkanethiolate and Monolayer at Gold*. Langmuir, 9(12):3507–3512, 1993.
- [132] ENDERS, D.: *Surface Enhanced Infrared Absorption on Au Nanoparticle Films for Optical Biosensing*. Dissertation, Heidelberg University, Kirchhoff Institut für Physik, 2005.
- [133] SKIBBE, O.: *On the Influence of Surface Defects on the Molecular Vibrations of Ethene on the Copper(111) Surface: Investigations with Vibrational Spectroscopy Using Electrons and Infrared Light*. Dissertation, Heidelberg University, Kirchhoff Institut für Physik, 2006.
- [134] GLASER, T.: *Infrared spectroscopy and photoluminescence measurements on emitter layers for organic light emitting devices*. Diplomarbeit, Heidelberg University, 2009.
- [135] BINDER, M.: *On infrared spectroscopy of thin films of the phosphorescent dye mer-Ir(cn-pmbic)*. Dissertation, Heidelberg University, Kirchhoff Institut für Physik, 2009.

LITERATURVERZEICHNIS

- [136] ENDERS, D.: *Oberflaechenverstaerkte Infrarotabsorption von Molekuelen in fluessiger Umgebung*. Diplomarbeit, Universitaet Heidelberg, Kirchhoff-Institut fuer Physik, 2002.
- [137] CHRISTIAN HUCK, FRANK NEUBRECH, JOCHEN VOGT ANDREA TOMA DAVID GERBERT JULIA KATZMANN THOMAS HAERTLING ANNEMARIE PUCCI: *Surface-Enhanced Infrared and Spectroscopy Using(Supporting Information)*. Asc Nano, 2014.
- [138] EILERS, PAUL H. C.: *A Perfect Smoother*. Analytical Chemistry, 75(14):3631–3636, Jul 2003.
- [139] WHITTAKER, E. T.: *On a New and Method of Graduation*. Mathematical Society, 41(1):63–75, 1919.
- [140] VOGT, JOCHEN: *Praeparation von Nanoluecken zwischen Nanoantennen zur oberflaechenverstaerkten Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universitaet Heidelberg, 2013.
- [141] P.LLOYD, STUART: *Least Squares and Quantization in PCM*. IEEE Transactions on information theory, 28(2), 1982.
- [142] LASCH, PETER, WOLFGANG HAENSCH, DIETER NAUMANN und MAX DIEM: *Imaging of colorectal adenocarcinoma using FT-IR microspectroscopy and cluster analysis*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Basis of Disease, 1688(2):176–186, Mar 2004.
- [143] TRAEGLER, ANDREAS, JEAN-CLAUDE TINGUELY, JOACHIM R. KRENN, ANDREAS HOHENAU und ULRICH HOHENESTER: *Influence of surface roughness on the optical properties of plasmonic nanoparticles*. Phys. Rev. B, 83(8), Feb 2011.
- [144] JEROME FAIST, FEDERICO CAPASSO, DEBORAH L. SIVCO CARLO SIRTORI ALBERT L. HUTCHINSON ALFRED Y. CHO: *Quantum Cascade Laser*. Science, 264(5158):553–556, 1994.
- [145] V.V. IVIN, M.V. SILAKOV, D.S. KOZLOV K.J. NORDQUIST B. LUC D.J. RESNICK: *The inclusion of secondary electrons and Bremsstrahlung X-rays in an electron beam resist model*. In: *Microelectronic Engineering*, Nummer 61-62, Seiten 343–349. 2002.
- [146] PROC, MAT. RES. SOC. SYMP. (Herausgeber): *Resist Requirements and Limitations for Nanoscale Electron-Beam Patterning*, Band 739, 2003.

LITERATURVERZEICHNIS

- [147] KENJI YAMAZAKI, KENJI KURIHARA, TORU YAMAGUCHI HIDEO NAMATSU und MASAO NAGASE: *Novel Proximity Effect Including Pattern-Dependent Resist Development in Electron Beam Nanolithography*. Jpn. J. Appl., 36:7552, 1997.
- [148] SERAP AKSU, MIN HUANG, ALP ARTAR AHMET A. YANIK SELVAPRABA SELVARASAH MEHMET R. DOKMECI und HATICE ALTUG: *Flexible Plasmonics on Unconventional and Nonplanar Substrates*. Adv. Mater., 23:4422–4430, 2011.
- [149] ANDREA DI FALCO, MARTIN PLOSCHNER und THOMAS F KRAUSS: *Flexible metamaterials at visible wavelengths*. New J. Phys., 12(113006), 2010.

5 Anhang

Die optischen Eigenschaften der Substrate

In Abb. 5.1 werden die verschiedenen relativen Transmissionsspektren der verwendeten Substrate gezeigt. Das Spektrum wurde mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} und 1000 Scans aufgenommen. Als Referenz wurde in dieser Messung Luft benutzt.

In dieser Arbeit kamen fünf verschiedene Substrate zum Einsatz: Calciumfluorid (CaF_2), Saphir (Al_2O_3), Silizium (Si), Zinkselenid (ZnSe) und Polyethylenterephthalat (PET). Die dielektrische Funktion ϵ kann für drei Substrate näherungsweise als Gerade im transmittierenden Bereich angenähert werden, bei $\text{CaF}_2 \approx 2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2.7$ und $\text{ZnSe} \approx 5.8$. Bei Si und PET ist die dielektrische Funktion komplizierter, es treten Absorptionsbande auf. Die Absorptionsbande können an die plasmonische Resonanz von Nanoantennen koppeln und es lassen sich SEIRS-Signale beobachten (Kapitel 5). Eine weitere Besonderheit von PET ist, dass es ein flexibles Substrat ist und damit verformt werden kann.

Die Eigenschaften von CBP

Beim dem Molekül handelt es sich um 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP). CBP besitzt die Summenformel $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_2$ und einige Vibrationsbanden (Abb. 5.2), die sich im Durchstimmbereich des IR-QCLM (Kapitel 3.1.2) von $1170\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ befinden. Die für diese Arbeit relevanten Vibrationsbanden befinden sich bei 1230 cm^{-1} und bei 1450 cm^{-1} , bei ihnen handelt es sich um Deformationsschwingungen von CH-Bindungen in der lokalen Ebene der Carbazol-Gruppe im CBP-Molekül. Die CBP-Moleküle auf der Oberfläche sind zum Großteil durch Van-der-Waals Kräfte gebunden und bilden eine amorphe, fast homogene und gleichförmige Schicht. Die mittlere quadratische Abweichung für die Oberflächenrauigkeit ist kleiner als 1 nm auf CaF_2 und auf Gold. Diese Schicht ist bei Standardbedingungen (Temperatur+Luftfeuchtigkeit) für mehrere Wochen stabil.

Die Schichtdicke und die Aufdampftrate wurden mit einer Schwingquarz-Mikrowaage gemessen. Als Referenz wurde in dieser Messung ein Silizium-Substrat ohne CBP auf der Oberfläche benutzt. Das Referenz-Spektrum der

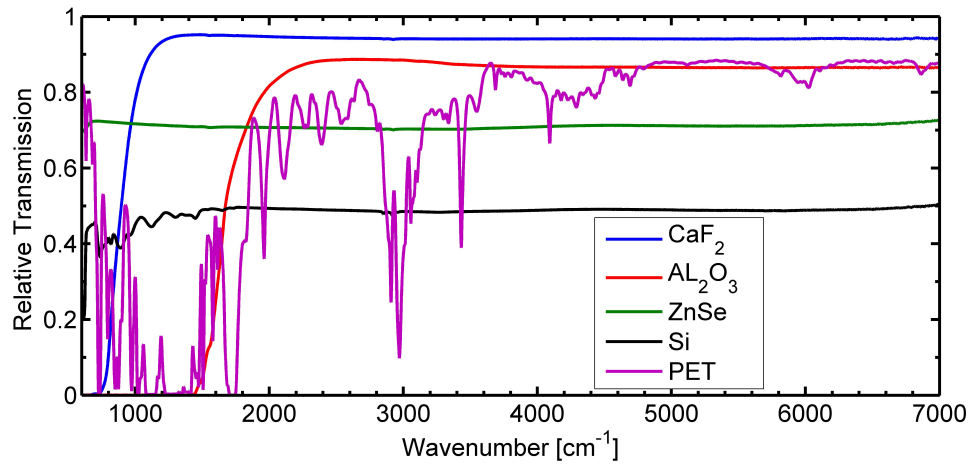


Abbildung 5.1: Die relative Transmissionsspektren von fünf verschiedenen Substraten Calciumfluorid (CaF₂), Saphir (Al₂O₃), Silizium (Si), Zinkselenid (ZnSe) und Polyethylenterephthalat (PET), die in dieser Arbeit zum Einsatz gekommen sind. Als Referenz wurde in dieser Messung Luft benutzt.

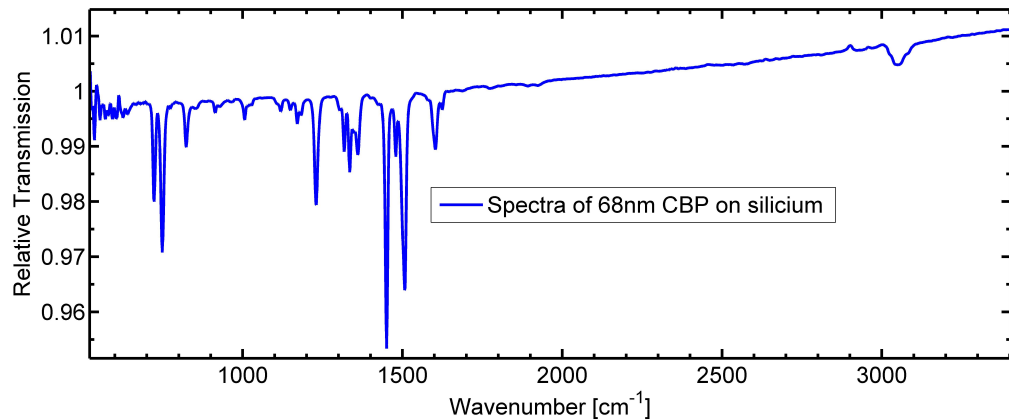


Abbildung 5.2: Das Spektrum von 68 nm CBP auf Silizium. Als Referenz wurde in dieser Messung ein Silizium-Substrat ohne CBP auf der Oberfläche benutzt. Die Messung wurde von Tobias Glaser [107] durchgeführt.

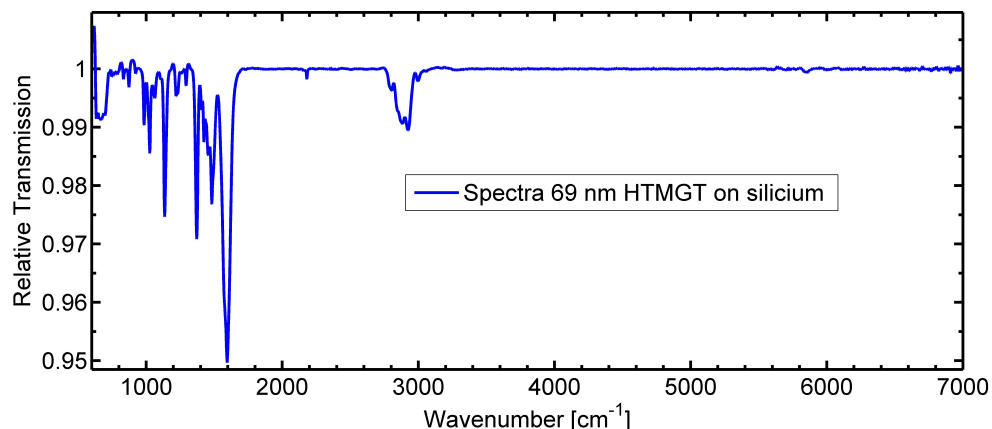


Abbildung 5.3: Das relative Transmissionsspektrum von 69 nm HTMGT auf Silizium. Als Referenz wurde in dieser Messung ein Silizium-Substrat ohne HTMGT auf der Oberfläche benutzt. Die Messung wurde von Jan Pischel [121] durchgeführt.

CBP-Schicht wurde mit einem Bruker Vertex 80v FTIRSM gemessen, der einen Globar als Lichtquelle und einen Quecksilber-Cadmium-Tellurid Detektor hatte. Der gesamte Strahlengang war während der Messung luftleer. Das Spektrum wurde mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 200 Scans aufgenommen [107].

Die Eigenschaften von HTMGT

Bei dem Molekül in Abb. 5.3 handelt es sich um 2,3,6,7,10,11-Hexakis (tetramethylguanidinyl) triphenylen (HTMGT). HTMGT besitzt die Summenformel $\text{C}_{48}\text{N}_{18}\text{H}_{78}$ und hat Vibrationsbanden im Bereich von $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ und eine Vibrationsbande bei 2900 cm^{-1} . Die für diese Arbeit relevante Vibrationsbande befindet sich bei 2900 cm^{-1} und ist eine aromatische CH-Streckschwingung. Das Molekül besitzt einen sechseckigen Grundriss mit einem Umkreisradius von 1.15 nm . Die HTMGT-Moleküle sind auf der Oberfläche hauptsächlich durch Van-der-Waals-Kräfte gebunden und bilden eine amorphe, fast homogene und gleichförmige Schicht.

Die Schichtdicke und die Aufdampfrate wurden mit einem Schwingquarz Mikrowaage gemessen. Das Spektrum wurde mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 200 Scans aufgenommen [121]. Als Referenz wurde in dieser Messung ein Silizium-Substrat ohne HTMGT auf der Oberfläche benutzt.

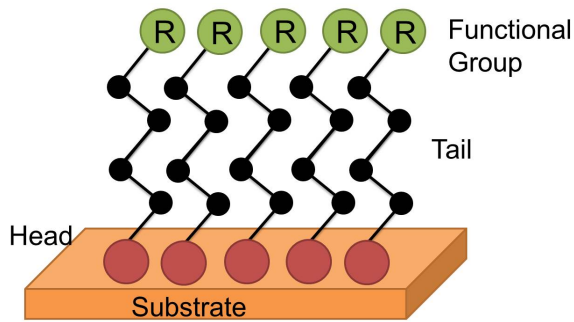


Abbildung 5.4: Eine schematische Darstellung einer SAM. Bei einer SAM, handelt es sich um einen Thiol, das an einer Metalloberfläche adsorbiert und auf ihr eine geordnete Monolage bildet. Das SAM besteht aus drei Komponenten, den Kopf, der Abstands-Gruppe und der Funktionellen-Gruppe.

Die selbst organisierende Monolage

Eine selbst organisierende Monolage (engl. self-assembled monolayer (SAM)) ist eine organische Verbindung, die in der Lage ist auf einer Metalloberfläche durch Adsorption über einen Bereich eine geordnete Schicht zu bilden (Abb. 5.4). Das Abscheiden der Moleküle kann über die Gasphase oder durch eine Flüssigkeit erfolgen und ist auf Festkörper- und Flüssigkeits-Oberflächen möglich [122, 123]. In dieser Arbeit kamen als SAMs verschiedene Thiole zum Einsatz, die aus drei Hauptkomponenten bestehen, einen Kopf, einer Abstands-Gruppe und einer Funktionellen-Gruppe. Der Kopf dient dazu, sich an die gewünschte Oberfläche zu binden, die Funktionelle-Gruppe wird für die gewünschten Funktionen modifiziert und die Abstands-Gruppe dient dazu, die Funktionelle-Gruppe von der Oberfläche trennen um unerwünschte Wechselwirkungen zu vermeiden [110].

Der Kopf eines des SAMs bei den verwendeten Molekülen 1-Octadecanethiol (ODT) und 1H,1H,2H,2H Perfluorodecanethiol (PFDT) enthält ein Schwefel-Atom. Schwefel besitzt eine hohe Affinität für Edelmetalle [122]. Die starke Bindung zwischen Schwefel und Edelmetall sorgt für die selektive Adsorption auf der Goldoberfläche. Die Adsorption folgt dem Langmuir-Gesetz [124]. Die Goldoberfläche ist nach mehreren Minuten mit einer ODT-Schicht bedeckt [125, 126]. Ein geordneter Film bildet sich erst nach einer gewissen Zeit aus, da sich die einzelnen ODT-Moleküle noch durch Van-der-Waals Kräfte ausrichten müssen [127]. Die Van-der-Waals Wechselwirkung hängt von der Länge der Abstands-Gruppe ab und damit die Geschwindigkeit der Ausrichtung der Moleküle. Das ist einer der Gründe, dass die absolute SEIRS-Signalstärke des PFDT unter den Erwartungen bleibt (Kapitel 3.5.8).

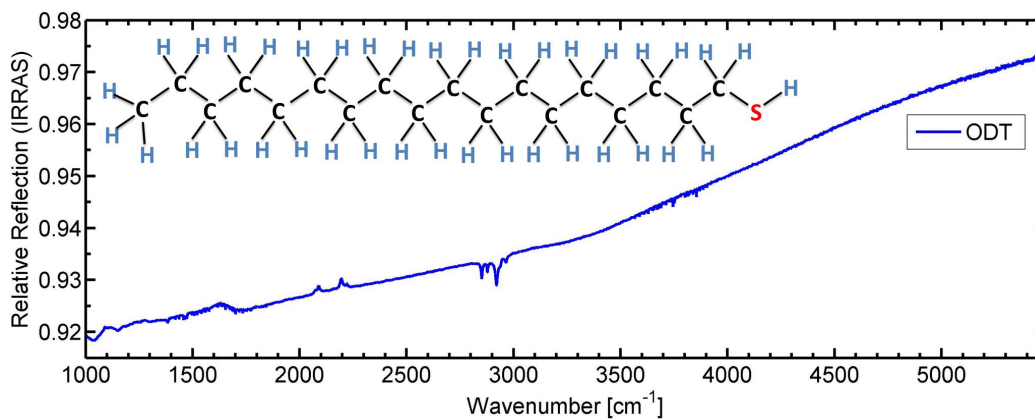


Abbildung 5.5: Ein IRRAS-Spektrum von ODT und seine Chemische-Struktur. Die IRRAS-Messung wurde unter einem Winkel von 83° , p-polarisiertem Licht und mit 1 cm^{-1} Auflösung von Sabina Hillebrant [128] durchgeführt. Als Referenz wurde in diese Messung ein Spiegel mit deuterierten ODT auf der Oberfläche benutzt.

Das 1-Octadecanethiol

Bei 1-Octadecanethiol (ODT) handelt es sich um ein Thiol, wie PFDT (Kapitel 5). Seine Summenformel lautet $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$, seine chemische Struktur ist in Abb. 5.5 zu sehen. Das ODT ist das SAM (Kapitel 5), das in dieser Arbeit am häufigsten benutzt wurde. Die Höhe einer adsorbierten ODT-Monolage beträgt $\approx 2.4 \text{ nm}$ [52]. ODT besitzt ausgeprägte Vibrationsbanden im Bereich zwischen $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 5.5). Dies ist ein großer Vorteil, da diese Banden nicht durch CO_2 , oder H_2O gestört werden können (Abb. 3.3).

Die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (engl. infrared-reflection absorption spectroscopy (IRRAS)) (Kapitel 5) Messung von ODT wurden mit dem Winkel von 80° , p-polarisiertem Licht und mit 1 cm^{-1} Auflösung durchgeführt. Als Referenz wurde in diese Messung ein Spiegel mit deuteriertem ODT auf der Oberfläche benutzt. Im Spektrum lassen sich bei $2000\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$ Vibrationsbanden beobachten, die nach oben zeigen. Diese Banden stammen von der Referenz. Das Problem bei einer Referenzmessung ist es, den Spiegel möglichst rein zu bekommen. Verunreinigungen sind meist organischen Ursprungs und besitzen CH_2 - oder CH_3 -Banden, die die Messung stören. Um dieses Problem zu entschärfen wurde deuteriertes ODT aufgebracht. Beim deuterierten ODT sind die Wasserstoffbanden durch die Banden vom Deuterium ersetzt, die Resonanz der CD_2 - und CD_3 -Banden befindet sich im Bereich von $2000\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$ und kann damit leicht von den CH-Banden getrennt werden.

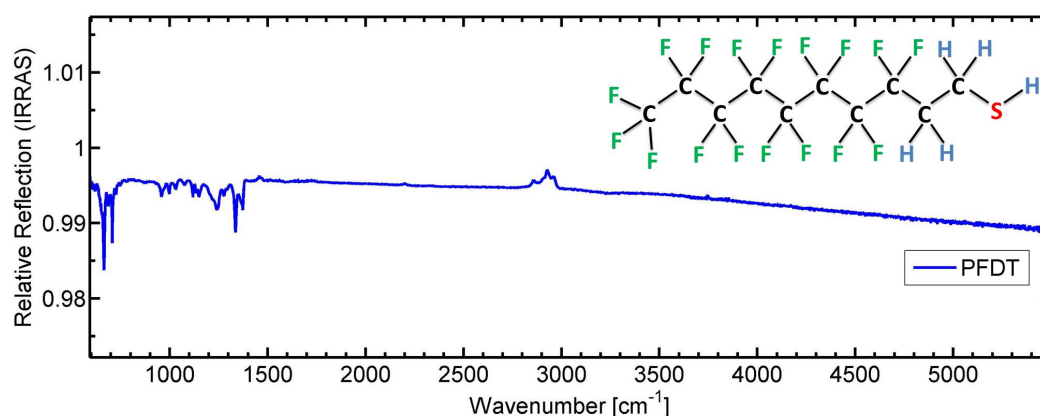


Abbildung 5.6: Ein IRRAS Spektrum von PFDT und seine Chemische-Struktur. Die IRRAS Messung wurde unter einem Winkel von 80° , p-polarisiertem Licht und mit 1 cm^{-1} Auflösung von Sabina Hillebrant [128] durchgeführt. Als Referenz wurde in diese Messung ein Spiegel mit ODT auf der Oberfläche benutzt.

Die Schwingungsmoden Die in dieser Arbeit für SEIRS relevanten Schwingungsmoden befinden sich bei ODT im Bereich von $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$. Es existierten symmetrische und asymmetrische Streckerschwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppe. Aus den IRRAS Messungen lassen sich die exakten Frequenzen bestimmen. Die symmetrische CH_2 -Schwingung befindet sich bei 2855 cm^{-1} und die antisymmetrische CH_2 -Schwingung bei 2927 cm^{-1} . Die symmetrische CH_3 -Schwingung befindet sich bei 2882 cm^{-1} und antisymmetrische CH_3 -Schwingung bei 2963 cm^{-1} (Abb. 5.7).

Das 1H,1H,2H,2H Perfluorodecanethiol

Bei 1H,1H,2H,2H Perfluorodecanethiol (PFDT) handelt es sich um ein Thiol wie ODT (Kapitel 5) [129]. Die Summenformel lautet $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, seine chemische Struktur findet sich in Abb. 5.6. Der Unterschied zwischen PFDT und ODT (Kapitel 5) ist, dass ein Teil der Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt wurde und zwar am Kopf und in der Abstandsgruppe. Durch den Einbau von Fluor können neue Banden im Bereich von $600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ angeregt werden, deren SEIRS-Signal mit entsprechend resonanten Nanoantennen angeregt werden kann [130, 131].

Die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (engl. infrared-reflection absorption spectroscopy (IRRAS)) (Kapitel 5) Messung von PFDT wurde mit dem Winkel von 80° , p-polarisiertem Licht und mit 1 cm^{-1} Auflösung durchgeführt. Als Referenz wurde in diese Messung ein Spiegel mit ODT

auf der Oberfläche benutzt. Wie beim deuterierten ODT blockiert das ODT die Oberfläche für Verunreinigungen. Bei dieser Messung lassen sich auf der Referenz Vibrationsbanden bei $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ identifizieren, die nach oben zeigen. Diese können als ODT identifiziert werden, da aber die relevanten PFDT-Banden sich weit weg davon befinden, stören sie bei der Messung nicht. Durch den Einbau von Fluor-Atomen besitzt PFDT etwas andere chemische Eigenschaften als die Thiole mit Wasserstoff. Es reagiert empfindlicher auf Verunreinigungen der Oberfläche, was dazu führt, dass das absolute SEIRS-Signal von PFDT im Verhältnis zum ODT relativ klein ist (Kapitel 3.5.8).

Die Präparation einer selbst organisierenden Monolage auf einer Oberfläche

Die Präparation eines SAM läuft in folgenden Schritten ab. Die erforderliche Menge eines SAMs damit mit 25 ml Ethanol, das Verhältnis von einem Mikromolar erzeugt werden kann, wird abgewogen oder im Falle eines flüssigen SAMs pipettiert. Dann wird das SAM in einen Behälter mit den 25 ml Ethanol gemischt. Das Ethanol sollte auf 50 °C erhitzt sein, um das Auflösen des SAMs zu verbessern. Der Behälter sollte in das Ultraschallbad kommen um die letzte Reste des SAMs aufzulösen. Im nächsten Schritt kommt die Probe in den Behälter und wird für 16 Stunden (eine Nacht) in eine Alufolie gewickelt aufbewahrt. Behälter und Probe müssen davor natürlich gründlich gereinigt werden. Es hat sich bewährt, die Probe vor dem Aufbringen des SAMs im Sauerstoffplasma zu reinigen und den Behälter in Ethanol im Ultraschallbad. Das Plasmareinigen sollte 10 Sekunden dauern und bei 150 W stattfinden.

In Kapitel 3.5.7 ist zu sehen, dass die Präparation leider nicht so einfach ist, kleinste Abweichungen könne dazu führen, dass die Eigenschaften der Goldoberfläche oder des Substrates stark zwischen zwei Proben variieren können, was zu unterschiedlichen SEIRS-Signalen führt.

Als eine der Ursachen dafür, kann das Plasmareinigen ausgemacht werden. Das Plasmareinigen findet mit einem Gerät statt, das von anderen Forschungsgruppen mitbenutzt wird. Bei der Benutzung durch andere Forschungsgruppe können Rückstände im Gerät verbleiben, die die Goldoberfläche bei Plasmareinigen verändern.

Die raue und glatte Goldoberfläche

Damit ein SAM eine homogene Molekülschicht auf der Oberfläche bildet, muss diese frei von Defekten und möglichst glatt sein. Eine Aussage über die Qualität

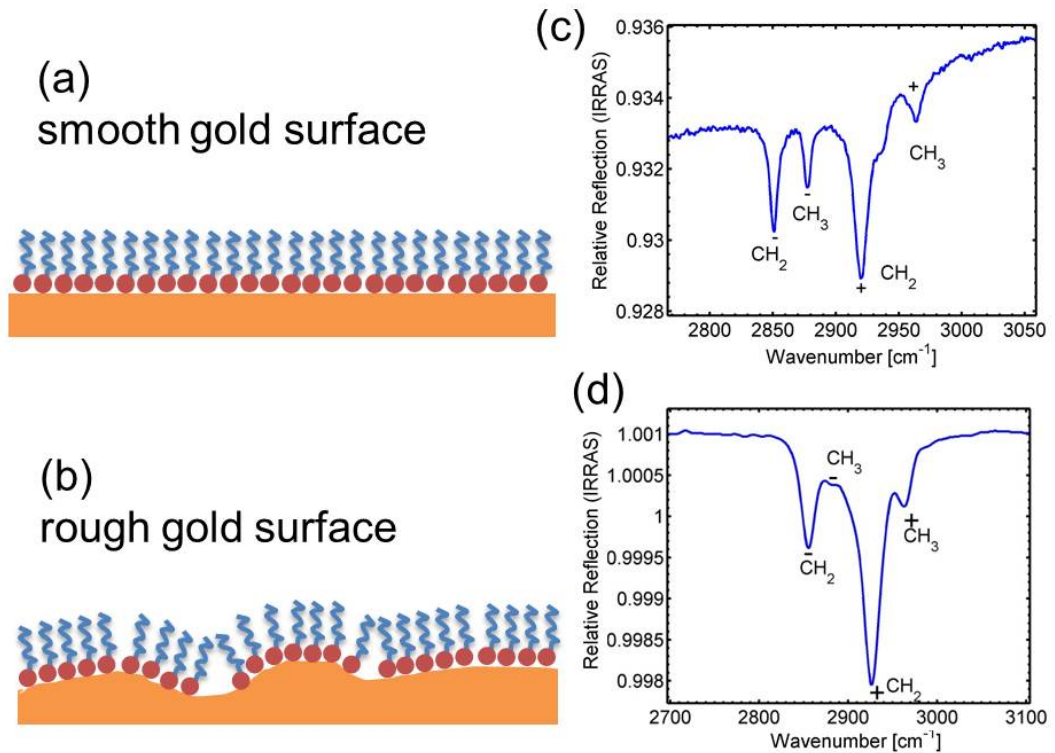


Abbildung 5.7: In (a) wird das ODT Spektrum einer glatten Schicht und in (b) einer rauhen gezeigt. In (c) ist ein Zoom in (Abb. 5.5) und in (d) ist das zugehörige ODT-Spektrum zu sehen. Die Symmetrischen CH₂- und CH₃-Schwingungsmoden wurden mit einem + und die symmetrischem mit einem - markiert. Die IRRAS Messung in (c) und (d) wurde unter einem Winkel von 80°, p-polarisiertem Licht und mit 1 cm⁻¹ Auflösung von Sabina Hillebrant [128] durchgeführt. Als Referenz wurde in diese Messung ein Spiegel mit ODT auf der Oberfläche benutzt.

der Schicht gibt das Verhältnis der CH_3 - zu den CH_2 -Banden, ein Beispiel dafür findet sich in Abb. 5.7.

In Abb. 5.7 (a) ist schematisch zu sehen, wie ein SAM auf einer glatten Goldoberfläche eine Monolage bildet und in Abb. 5.7 (b) auf einer rauhen. Die glatte Goldoberfläche wird bei einer Firma (Georg Albert, Physical-Vapor-Deposition) bestellt [128] und die raue Oberfläche durch Aufdampfen präpariert. In Abb. 5.7 (c) wird das IRRAS Spektrum der glatten und in Abb. 5.7 (d) der rauhen Goldschicht gezeigt. Der Unterschied zwischen einer rauhen und glatten Goldoberfläche ist im Spektrum des ODT sichtbar und zwar an dem Verhältnis der CH_3 - zu den CH_2 -Vibrationsanden zu einander. Da die Nanoantennen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, ebenfalls aufgedampft worden sind, erwartet man, dass das SEIRS-Signal von ODT dieselbe Form wie (d) annehmen sollte, was in Abb. 3.48 beobachtet werden kann.

Die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (engl. infrared-reflection absorption spectroscopy (IRRAS)) Messung von beiden ODT Messungen wurden mit dem Winkel von 80° , p-polarisiertem Licht und mit 1 cm^{-1} Auflösung durchgeführt. Als Referenz wurde in beiden Fällen ein Spiegel mit deuterierten ODT auf der Oberfläche benutzt.

Die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie

Die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (engl. infrared-reflection absorption spectroscopy (IRRAS)) ist eine erprobte Probentechnik der Infrarotspektroskopie für die zerstörungsfreie Untersuchung von dünnen Schichten [54, 55]. IRRAS ist eine Kombination von Transmission und Reflexionsmessung. Eine dünne Schicht des zu untersuchenden Moleküls wird auf ein metallisches Substrat aufgetragen, siehe Abb. 5.8. Infrarotstrahlung wird auf den Spiegel unter streifenden Einfall geschickt, dabei am metallischen Substrat reflektiert und durchläuft damit die Molekülschicht zweimal. Der Einfallswinkel wird der Schichtdicke angepasst, bei einer Schichtdicke von $0.5\text{-}20\ \mu\text{m}$ wird ein Winkel zwischen $10^\circ - 60^\circ$ benutzt und bei Schichtdicken im Nanometerbereich einer über 80° .

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass senkrecht zur Einfallsebene linear polarisierte Infrarotstrahlung an der Grenzfläche des metallischen Substrates eine verschwindend kleine Feldstärke aufweist und damit nicht mit den Molekülen auf der Oberfläche wechselwirkt [86]. Die Ursache dafür sind Spiegelladungen, die sich ausbilden falls eine Ladungsverteilung über einer Metalloberfläche auftaucht. Ein Dipolmoment wird senkrecht zu Oberfläche verstärkt (die senkrechte E-Feld Komponente) und parallel abgeschwächt (die parallele E-

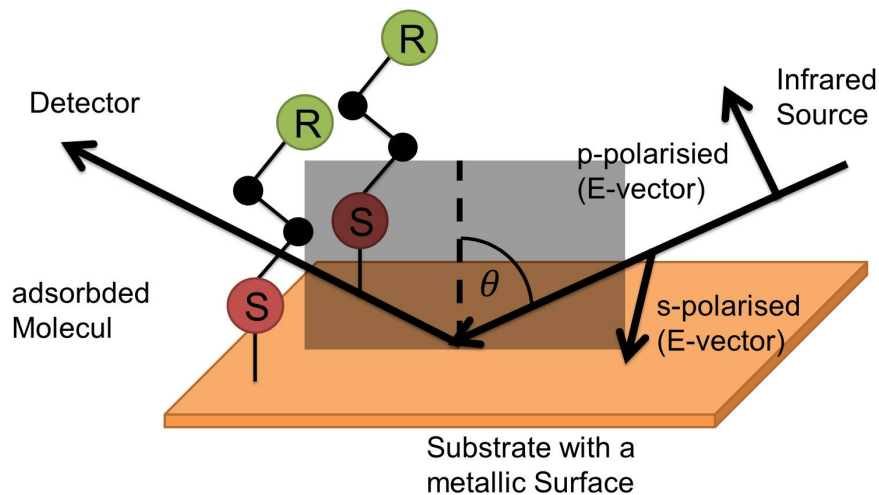


Abbildung 5.8: Eine schematische IRRAS Messung. Bei der Messung kommt eine dünne Molekülschicht auf ein metallischen Substrat aufgebracht und unter streifenden Einfallswinkel gemessen.

Feld Komponente). Diesen Effekt lässt sich nutzen, um Störung die durch Fremdstoffe wie CO_2 oder H_2O (Abb. 3.3) auftreten, zu reduzieren, indem mit senkrechter Polarisation ein Referenzspektrum aufgenommen wird und mit paralleler Polarisation die Messung durchgeführt wird. Mehr Informationen zu diesen Thema findet sich in [19, 132–136].

Die Basislinienkorrektur

Die Basislinienkorrektur [137] ist ein Verfahren, dass in dieser Arbeit genutzt wird um Signalstärke von SEIRS quantitativ zu bestimmen. Die verwendete Methode, heißt Asymmetrische-Glättung-mit-kleinsten-Quadrate (engl. asymmetric least squares smoothing AsLSS) die Methode wurde von Eilers [138] eingeführt und basiert auf einen Algorithmus den 1922 von Whittaker [139] publiziert wurde. Der Algorithmus wird genutzt, um die Basislinie einer Messkurve zu berechnen. Eine genauere Beschreibung des Algorithmus findet sich in [140]. Dafür wird das Programm Matlab (The MathWorks GmbH (R2013b), Version 8.2) benutzt. Mit der Methode werden in einem zuvor definierten Bereichen einer Messkurve¹ die Datenpunkte interpoliert. Um die Basislinie zu bestimmen muss die Kurve c iterativ geschätzt werden, dass geschieht indem folgende

¹Der Bereich in dem sich das SEIRS-Signal befindetet.

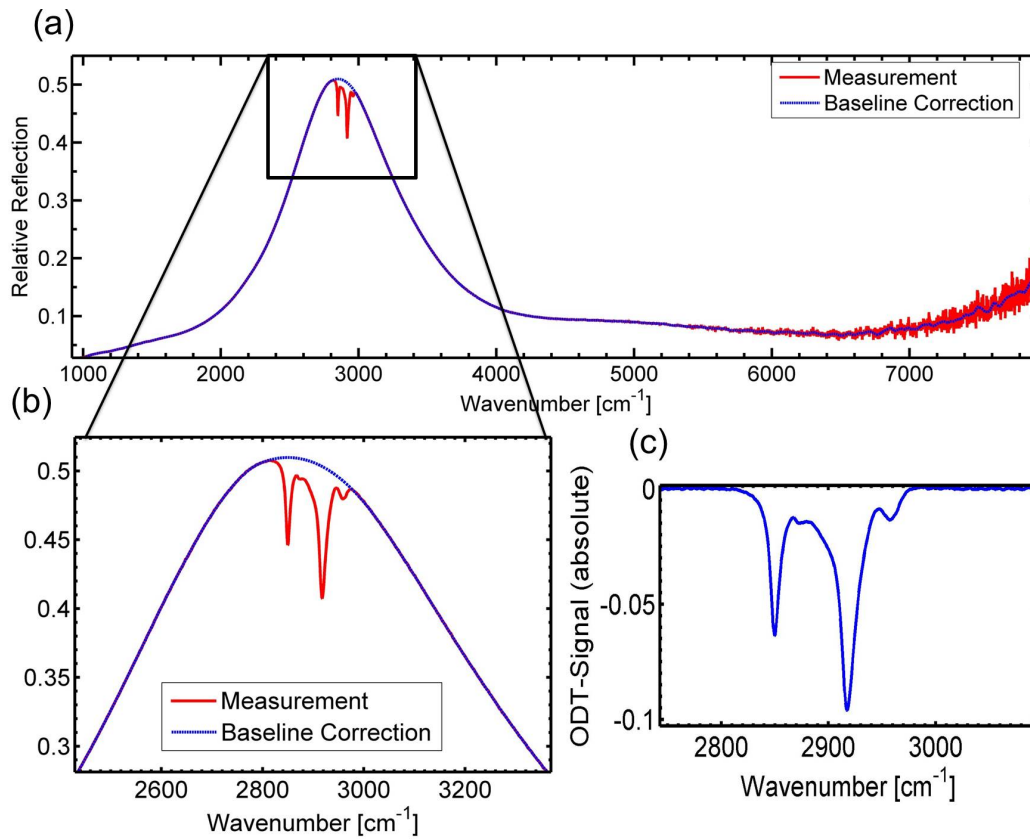


Abbildung 5.9: Die Bestimmung eines SEIRS-Signals von ODT von der Probe AC1 mit der Basislinienkorrektur. In (a) wird die relative Reflexion eines Nanoantennen-Feldes (rot) und die mit der Basislinienkorrektur berechnete Hilfskurve (blau) gezeigt. Auf den Nanoantennen befindet sich ODT und es lässt sich deutlich das SEIRS-Signal erkennen. In (b) wird ein Zoom in den Bereich von (a) mit dem SEIRS-Signal dargestellt. In (c) wird das absolute SEIRS-Signal gezeigt, das sich aus der Subtraktion der Basislinien Kurve und der Messkurve ergibt. Die Referenz wurde an einem Goldspiegel bestimmt.

5 Anhang

Gleichung minimiert wird:

$$S = \sum_i \omega_i (x_i - c_i)^2 + \lambda \sum_i ((c_i - c_{1-i}) - (c_{1-i} - c_{1-2}))^2. \quad (5.1)$$

In der Gleichung (5.1) bestimmt der erste Term die Abweichung der Basislinie c zu den Originaldaten x , während der zweite Term die Rauigkeit von c bestimmt. Die Gewichtung der beiden Terme wird mit λ bestimmt. Mit ω_i wird die Gewichtung für jeden einzelnen Datenpunkt eingestellt. Mit der AsLSS werden die berechneten Werte asymmetrisch anhand ihrer Position bezüglich der Basislinie gewertet, das bedeutet: Es gilt $w_i = p$ wenn $x_i > c_i$ und $w_i = 1 - p$ wenn $x_i < c_i$. p ist der Asymmetrie Parameter für den gilt: $0 < p < 1$. Mit der Gewichtung von p ist es möglich Peaks, falls diese nur Negativ oder nur Positiv sind zur Basislinie sind, gut zu bestimmen. Die Methode versagt aber bei SEIRS-Messungen, die asymmetrische Fano-artige Linienformen besitzen, die positiv und negativ sein können (Abb. 3.33).

Aus diesem Grund wurde der Algorithmus um die Möglichkeit erweitert einen Bereich (wo sich das SEIRS-Signal befindet) zu definieren, indem die gemessenen Datenpunkte x nicht gewertet werden. Das wird erreicht, indem $\omega_i = 0$ gesetzt wird. Der Rest der Messpunkte x wird mit dem Algorithmus wie zuvor gewichtet. Der Bereich wird mit einem Referenzspektrum des Moleküls, das das SEIRA Signal liefert und zwei Parametern t und δr definiert. t dient als Grenzwert für das SEIRA Signal und δr als zusätzliche Erweiterung des Bereiches in dem die Daten nicht gewertet werden. Die Basislinienkorrektur wurde bei allen Messungen vom Autor mit folgenden Parametern durchgeführt $\lambda = 1000$, $p = 0.5$, t und δr wurden für das jeweilige Molekül manuell angepasst. Im letzten Schritt wird das absolute SEIRS-Signal (Kapitel 3.5.1) mit der Subtraktion des Messsignals vom Basislinien-Korrigierten-Signal bestimmt. Indem durch das Basislinien-Korrigierten-Signal geteilt wird lässt sich das relative SEIRS-Signal bestimmen.

In Abb. 5.9 wird ein Beispiel für die Basislinienkorrektur gezeigt. Dabei wird das absolute SEIRS-Signal von ODT (Kapitel 5) für ein Nanoantennenfeld auf der Probe AC1 bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung der Parameter der Nanoantennen-Felder findet sich in der Tabelle auf Seite 164 und die Parameter der Messungen in der Tabelle auf Seite 183 im Anhang. Als Referenz wurde in der relativen Reflexion ein Goldspiegel benutzt.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	Name, Substrat	d_y	g_x	B	Höhe inkl. Haftschrift
AC1, CaF ₂	1.6 μm	30 nm	60 nm	48 nm Au	0.9 μm

In Abb. 5.9 (a) wird die Messkurve (rot) und die berechnete Basislinien Kurve (blau) gezeigt. In Abb. 5.9 (b) wird einen Zoom in den relevanten Bereich mit dem SEIRS-Signal gezeigt. In diesem Bereich ist den Unterschied zwischen der Basislinie und den gemessenen Daten deutlich zu sehen. In Abb. 5.9 (c) wird das durch eine Subtraktion ermittelte absolute SEIRS-Signal gezeigt (Kapitel 3.5.1). Die Berechnungen werden mit dem Programm (The MathWorks GmbH (R2013b), Version 8.2) ausgeführt.

Die Clusterbilder

Bei den Clusterbildern handelt es sich um ein Verfahren um Daten zu analysieren. Dieses Verfahren lässt sich nutzen, um die Spektren in den individuellen Pixeln der IR-Kamera des IR-QCLM (Kapitel 3.1.2) zu vergleichen. Dabei werden die Spektren je nach Ähnlichkeit zueinander in Gruppen sortiert. Diesen Gruppen werden Cluster genannt. Dem Spektrum eines Clusters entspricht arithmetischer Mittelwert der Spektren aller Pixel im jeweiligen Cluster. Jedem Cluster wird eine individuelle Farbe zugeordnet. Das generiert Bilder die in Abb. 3.50 und Abb. 3.51 zu sehen sind. In dieser Arbeit wurde der k-means Cluster Algorithmus aus der Matlab Statistik Toolbox benutzt. Dieser Algorithmus wurde in der Datenanalyse zur Untersuchung von großen Datenmengen entwickelt [141] und wird eingesetzt um Bilder zu bearbeiten [142]. Um den Algorithmus zu benutzen, wird das Programm Matlab (The MathWorks GmbH (R2013b), Version 8.2) verwendet.

Die Überabtastung

Überabtastung ist eine Methode, die bei den Messungen mit dem IR-QCLM (Kapitel 3.1.2) benutzt wird, um eine bessere Auflösung zu erhalten. Der laterale Abstand der Pixel untereinander beträgt $7.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$, aber die Pixel selber sind kleiner als dieser Abstand. Das hat zu Folge, dass die Pixel nicht das ganze Licht bei einer Messung ausnutzen. Bei der Überabtastung wird die Probe in vier Schritten zu vier unterschiedlichen Messpositionen bewegt (Abb. 5.10). Jeder der Schritte entspricht $3.7 \mu\text{m}$, der Hälfte des Abstandes zwischen zwei Pixeln. Damit wird das Licht, das an den Pixeln sonst vorbei fällt, ausgenutzt. Diese Messmethode ermöglicht es zusätzliche Messpunkte mit Licht, das davor ungenutzt geblieben ist, zu gewinnen und damit eine höhere Auflösung zu erhalten.

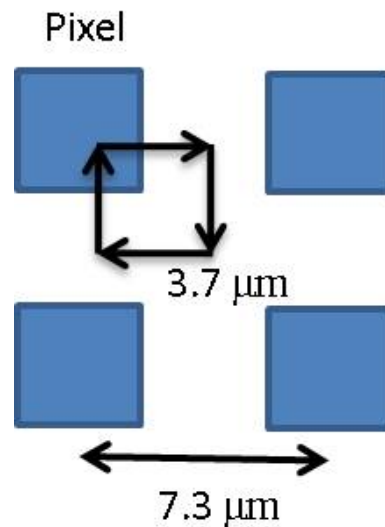


Abbildung 5.10: Ein schematische Darstellung der Überabtastung. Die schwarzen Pfeile zeigen die Bewegung der Probe zwischen den einzelnen Messpositionen. Die blauen Quadrate stellen die Pixel dar.

Der Quanten-Kaskaden-Laser

Ein Quanten-Kaskaden-Laser (engl. = quantum cascade laser (QCL)) ist ein Halbleiter Laser, der im fernen bis mittleren Infrarotbereich von 3.5-14 µm arbeitet [143, 144]. In Abb. 5.11 ist die Bandstruktur eines QCLs zu sehen. Um die Strukturierung des Bandes zu erreichen, wird ein Halbleiter mit einer Schichtstruktur benutzt. Der Halbleiter besteht aus eine Abfolge von Materialien mit unterschiedlichen Bandlücken, wie GaAs oder AlGaAs. Die spezielle Schichtstruktur sorgt dafür, dass sich Potentialtöpfe mit Minibändern ausbilden. Ein Elektron e^- , dass durch diese Bandstruktur wandert, tunnelt zwischen den einzelnen Potentialtöpfen und springt zwischen den Subbändern. Dabei werden Photonen einer bestimmten Wellenlänge emittiert. Die Wellenlänge wird dabei wie gewünscht durch die Eigenschaften des Potentialtopfes eingestellt. Dieser Prozess bei dem ein einzelnes Elektron mehrere Photonen bei seiner Wanderung durch die Schichtstruktur emittiert, wird als Kaskade bezeichnet.

Die Elektronenstrahlithographie

Die Elektronenstrahlithographie (engl. electron beam lithography) ist ein Verfahren der Mikro- und Halbleitertechnik zur Strukturierung einer elektronenstrahl-empfindlichen Schicht. Die elektronenstrahl-empfindlichen Schicht wird mit einem Photolack realisiert. Die verschiedenen Photolacke lassen in zwei Grup-

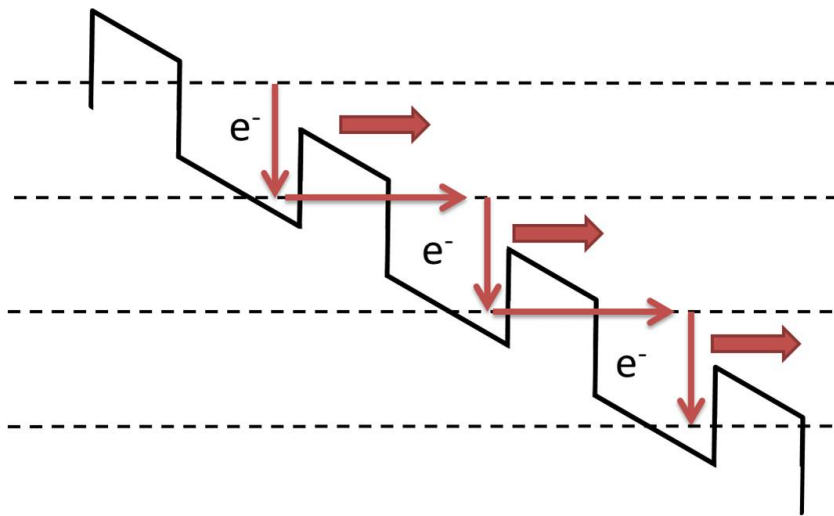


Abbildung 5.11: Eine schematische Darstellung der Intersubband-Übergänge die in einem QCL stattfinden. Die schwarze durchgehende Linie stellt ein Band dar, das strukturiert ist. Durch die Strukturierung spaltet das Band in kleine Minibänder (Subbänder) auf, die in der Abbildung als gestrichelte schwarze Linien dargestellt werden. Wenn ein Elektron e^- durch diese Band wandert, dann finden Übergänge zwischen Minibändern statt bei denen Photonen emittiert werden können.

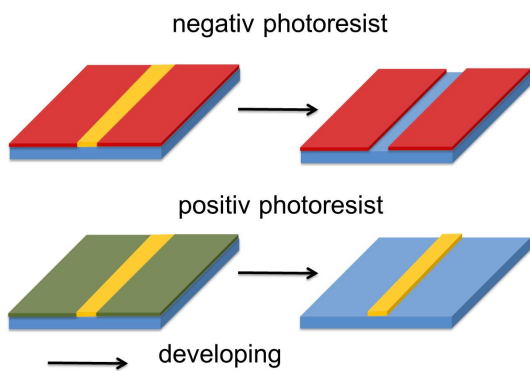


Abbildung 5.12: Die verschiedenen Arten von Photolacken. Oben ist ein Positiv-Photolack, beim dem die belichteten Stellen nach dem Entwickeln frei sind. Unten ist ein Negativ-Photolack, bei dem die belichteten Stellen nach dem Entwickeln stehen bleiben.

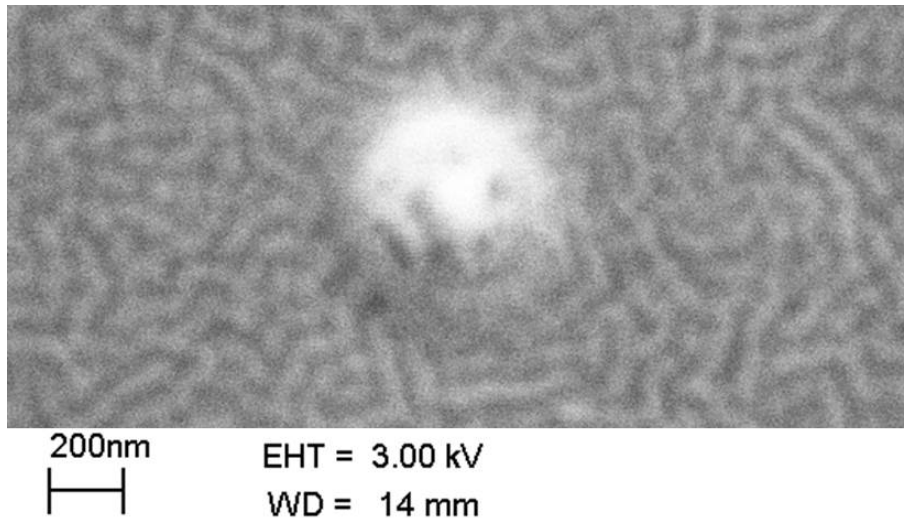


Abbildung 5.13: Die Aluschicht auf der Oberfläche einer Probe. In der Mitte ist ein typischer Brennfleck sichtbar.

pen einteilen Positiv- und Negativ-Photolacke. Bei einem Positiv-Photolack werden die belichteten Bereiche des Photolackes mit einem Entwickler aufgelöst. Es bleiben innerhalb der Photolackschicht Löcher zurück und bei einem Negativ-Photolack ist es genau umgekehrt. Die belichteten Bereiche des Photolackes bleiben stehen (Abb. 5.12). Für die E-Beam existieren verschiedene Positiv- und Negativ-Photolacke, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), ZEP, ma-N 2400 , usw.

In der Forschungsgruppe des Autors kommt zur Herstellung von Nanoantennen PMMA ein Positiv-Photolack zum Einsatz. Dieser wird auf die Oberfläche der gewünschten Probe aufgesponnen. Um die Leitfähigkeit der Oberfläche zu gewährleisten kommt noch zusätzlich eine Aluminiumschicht auf die Oberfläche. In Abb. 5.13 wird eine typische Aluminiumschicht auf der Oberfläche einer der Proben gezeigt. Die Topographie der Aluminiumschicht auf der Oberfläche ist klar zu erkennen. Diese Strukturen werden Grating genannt. Das sie gesehen werden können, ist ein Indiz dafür, dass die Präparation der Oberfläche gelungen ist. In der Mitte ist einen Brennfleck sichtbar.

Um auf die Oberfläche besser fokussieren zu können werden Brennflecke benutzt. Ein Brennfleck entsteht, indem ein Elektronenstrahl bei einer Blendengröße von $7.5\ \mu\text{m}$ oder $10\ \mu\text{m}$ auf einen Punkt auf der Oberfläche für mehrere Sekunden (zehn oder so) fokussiert wird. Der Brennfleck besteht aus den Restgasatomen und Molekülen, die von dem Elektronenstrahl mitgerissen werden. Sie lagern sich auf einem Punkt ab. Dadurch werden die Oberfläche-

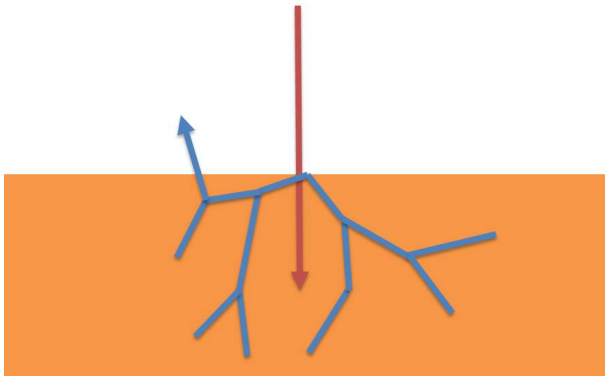


Abbildung 5.14: Die schematische Interaktion von Elektronen mit Materie. Rot sind die einfallenden Elektronen und blau die Sekundärelektronen.

neigenschaften und der Kontrast verändert und damit wird ein Brennfleck sichtbar. Wichtig ist, dass der entstandene Brennfleck eine runde Form besitzt. Eine ovale Form deutet darauf hin, dass der Elektronenstrahl nicht richtig auf die Oberfläche fokussiert ist und nachjustiert werden sollte, eher damit fortgefahren wird den Photolack zu belichten.

Der Proximity-Effekt

In Abb. 5.14 ist schematisch zu sehen, was bei der Belichtung eines Photolackes mit Elektronen passiert. Die einfallenden Elektronen dringen in den Photolack ein und verursachen dort chemische Reaktionen. Im Fall von PMMA wird die Kettenlänge der Polymethylmethacrylat Moleküle reduziert, was ihre Löslichkeit erhöht und dazu führt, die Moleküle mit kleiner Kettenlänge vom Entwickler wesentlich schneller, als die unbelichteten Stellen beim Entwickeln aufgelöst werden. Bei der Wechselwirkung der einfallenden Elektronen mit dem Photolack werden Sekundärelektronen erzeugt. Diese wandern bis zu 100 nm [145] im Photolack, wie schematisch in Abb. 5.14 zu sehen ist, in alle Richtungen von der belichteten Stelle weg und sorgen dafür, dass ein Teil des Photolackes in der Umgebung der belichteten Stelle ebenfalls belichtet wird. Das wird als Nachbarschaft-Effekt (engl. proximity effect) bezeichnet. Er führt zu einer Vergrößerung der geschriebenen Strukturen und zu einer Verringerung des Kontrastes, das heißt der Differenz zwischen maximaler und minimaler Intensität in einem Bereich. Daher ist die Belichtung beziehungsweise Auflösung von dichten Strukturen schwerer zu kontrollieren. Mit PMMA ist es daher problematisch Linien und Gräben, die kleiner als 20-25 nm sind herzustellen [146, 147]. Mit gewissen Prozeduren ist aber durchaus möglich, die Sensitivität des Entwicklers zu erhöhen und damit den Proximity-Effekt zu kompensieren [76–78].

Für die Dosis $D_{(PE)}$, die in einem bestimmten Bereich des Photolackes

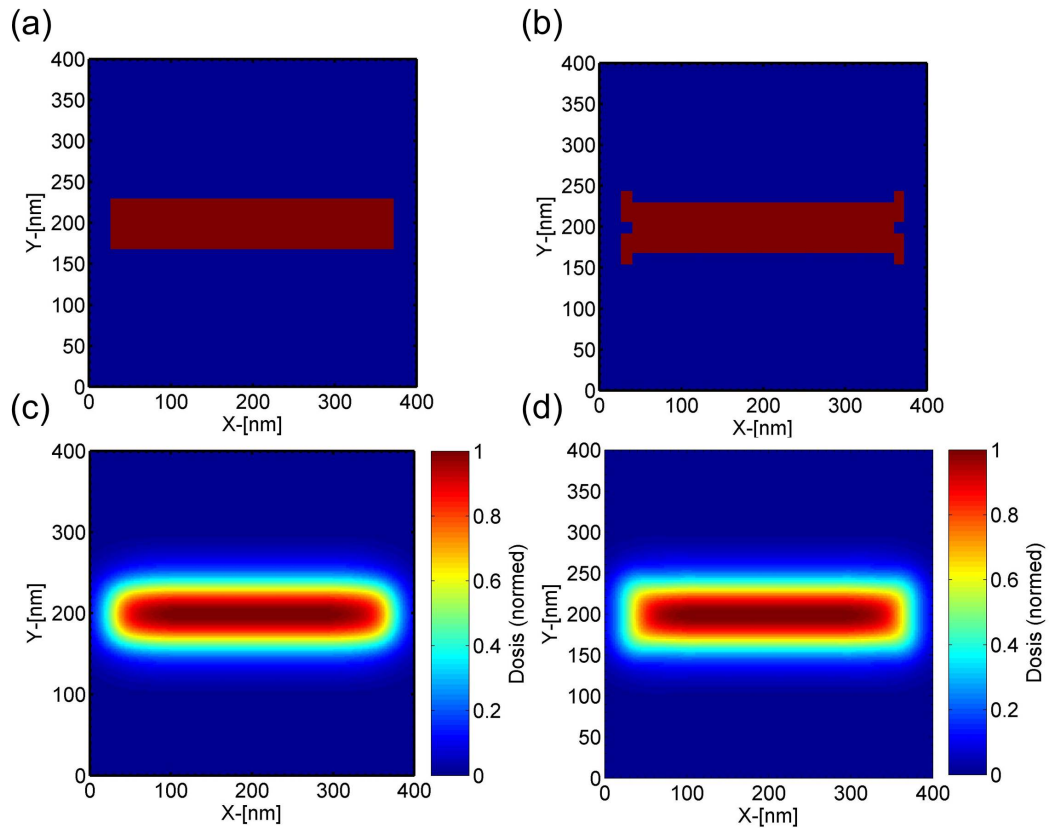


Abbildung 5.15: In (a) wird das PMMA auf der Oberfläche (blau) und der belichteten Bereich (rot) gezeigt. In (c) wird die mit der Formel berechnete Verteilung der Dosis für (a) gezeigt. In (b) wird die Form der Belichtung an den Ecken der Nanoantenne variiert, um dort eine eckige Form zu erhalten. In (d) wird die mit der Formel berechnete Verteilung der Dosis für (b) gezeigt. Die Dosis sieht deutlich eckiger aus.

ankommt, lässt sich mit dieser Formel annähern:

$$I_{(PE)}(r) = \frac{1}{\pi(1+\eta)} \frac{1}{\alpha^2} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} + \frac{\eta}{\beta^2} e^{-\frac{r^2}{\beta^2}}. \quad (5.2)$$

In der Formel wird den Wechselwirkungsbereich der einfallenden und der Sekundärelektronen als eine Superposition von zwei Gaußkurven dargestellt. r ist der Abstand vom einen beleuchteten Punkt auf dem Photolack, α ist die Breite der Gaußkurve für die Einfallenden-Elektronen und β für die Sekundärelektronen. η ist das Verhältnis zwischen Einfallenden- und Sekundärelektronen und hängt vom Photolack, sowie den Eigenschaften des Substrates aus dem die Probe besteht ab.

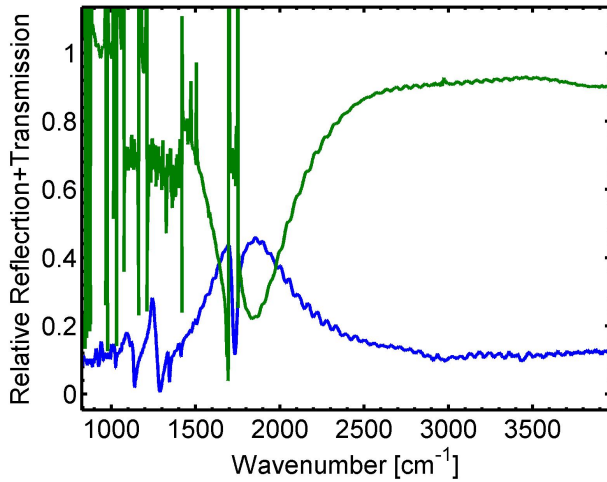


Abbildung 5.16: Die relative Reflexion und Transmission eines Nanoantennen-Feldes auf PET. Die verschiedenen SEIRS-Banden sind deutlich zu erkennen. Als Referenz für die relative Transmission wurde eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen und für die relative Reflexion ein Goldspiegel benutzt.

Mit dieser Formel lässt sich die Dosis abschätzen mit der Photolack belichtet wird. Die Formel wurde in einen Algorithmus (Kapitel .5) eingebaut, mit dem die Belichtung des Substrates simuliert werden kann. Um den Algorithmus zu berechnen wird das Programm Matlab (The MathWorks GmbH (R2013b), Version 8.2) benutzt. In Abb. 5.15 (a) wird die PMMA Oberfläche (blau) und der belichteten Bereich (rot) angezeigt. Die Struktur geschrieben werden soll, ist eine Nanoantenne der Breite 60 nm und der Länge 370 nm. In Abb. 5.15 (c) wird die Dosis unter Einbeziehung des Proximity-Effektes mit dem Programm Matlab (The MathWorks GmbH (R2013b), Version 8.2) berechnet. Die Dosis wurde auf 1 normiert. Die berechnete Form weicht, vor allem an den Nanoantennen-Spitzen von der erwünschten ab. Die Spitzen sind abgerundet und nicht eckig. In (b) wird die belichtete Fläche an den Spitzen modifiziert, um die Form der Dosis zu verändern. In (d) wird die berechnete Dosis gezeigt. Diese ist in Vergleich zu der davor eckiger. Diese Proximity-Effekt-Korrektur (PEK) wurde auf die in dieser Arbeit hergestellten Nanoantennen angewendet.

Das Resultat sind in Abb. 3.38 (a), (b) zu sehen. In Abb. 3.38 (a) wird eine mit dem SEM aufgenommene Nanoantenne, die in ohne Proximity-Effekt-Korrektur hergestellt wurde, gezeigt. Die berechnete Form Abb. 5.15 (b) stimmt mit einer hergestellten Nanoantenne überein. In Abb. 3.38 (b) wird eine Nanoantennen mit PEK gezeigt. Die Nanoantenne ist deutlich eckiger, wie in Abb. 5.15 (d) berechnet.

Das Polyethylenerephthalat

Es ist den Autor gelungen in dieser Arbeit Nanoantennen auf ein flexibles Substrat aufzubringen [148, 149]. Als flexibles Substrat wurde Polyethylenerephthalat (PET) verwendet². Die Herstellung der Nanoantennen wurde mit Elektronenstrahlolithographie durchgeführt.

In Abb. 5.16 wird die relative Reflexion und Transmission der Probe R4 gezeigt. Die Parameter des Nanoantennen-Feldes finden sich in der Tabelle auf Seite 172. Als Referenz für die relative Transmission wurde eine Stelle auf dem Substrat ohne Nanoantennen und für die relative Reflexion ein Goldspiegel benutzt.

Probe	Feld		Nanoantennen		
	d_y	g_x	Breite	Höhe inkl. Haftschrift	Länge
R4, CaF ₂	2 μm	50 nm	60 nm	54 nm Au+ 5 nm Cr	1.4 μm

In der relativen Transmission und Reflexion sind zwei Effekte sichtbar, ein hohes SEIRS-Signal und eine leichte Oszillation. Auf die Oberfläche der Probe werden keine Moleküle aufgebracht, der Grund dafür dass ein SEIRS-Signal beobachtet wird, ist dass das PET selber starke Vibrationsbanden besitzt, da es sich wie aus Polymeren zusammensetzt (Kapitel 5). Das SEIRS-Signal bei 1700 cm^{-1} , kann als CO-Schwingung identifiziert werden und erreicht eine Signalstärke von über 30%. In der Transmission ändert sich das SEIRS-Signal noch stärker, die Ursache dafür ist, dass das PET das Licht im Bereich der Banden komplett absorbiert, was eine Messung in Transmission in diesem Bereich erschwert.

Die Oszillationen in der relativen Reflexion und Transmission entstehen durch Interferenz. Die Interferenz entsteht durch die Wechselwirkung des Lichtes, dass auf der Oberfläche des Substrates gestreut wird, mit dem auf der Rückseite. Das ist mit PET im Gegensatz zu anderen Substraten möglich, da es nur über eine Dicke von $40\text{ }\mu\text{m}$ verfügt, während die anderen Substrate, die in der Arbeit verwendet worden sind, eine Dicke von 1 mm besitzen.

Eine Fotografie des IR-QCLM

Ein Algorithmus für die Berechnung der Emission eines Dipols oder eines Dipolfeldes

²Das ist der Stoff aus denen die PET-Flaschen bestehen.

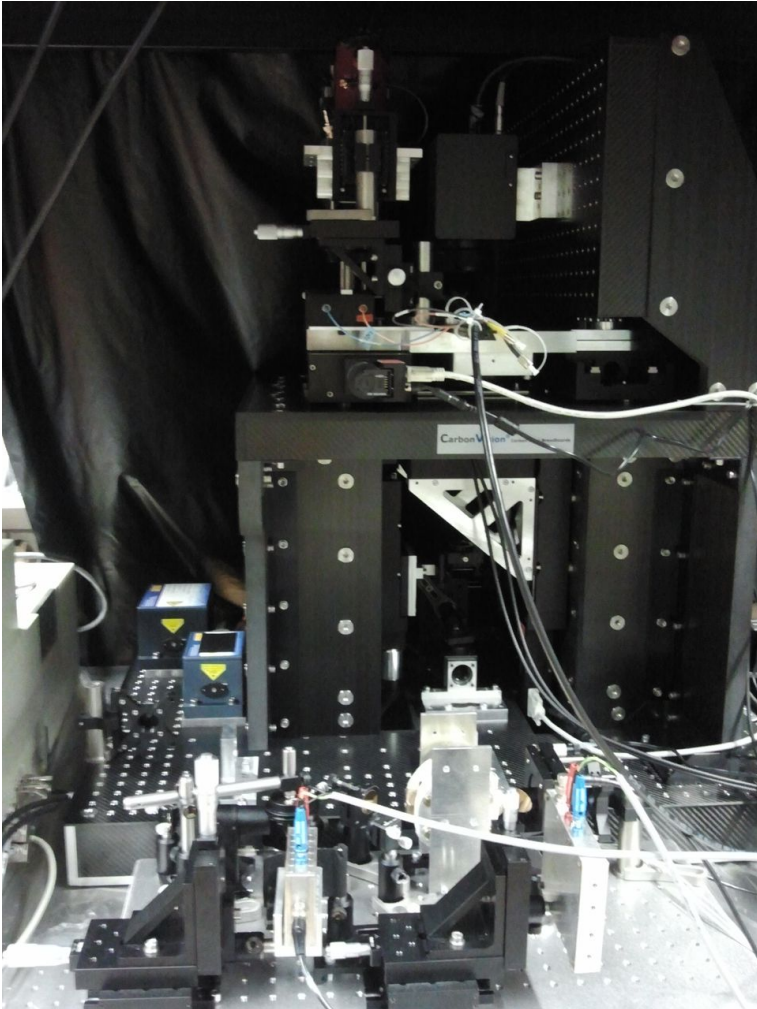


Abbildung 5.17: Ein Bild des IR-QCLM.

5 Anhang

```
1 % Der Algorithmus besteht aus zwei Teilen der Erste ...
   berechnet die Simulation eines Nanoantennen-Feldes auf ...
   einem Substrat, die parallel zu Oberflaeche liegen und ...
   der Zweite die von einem Dipol auf der Grenzflaeche ...
   zwischen zwei Medien.
2 Substrat=0; %definiert ob man eine Simulation mit ...
   Medium 1 Substrat (0) oder Medium (1) machen will.
3 if Substrat==1; %TEIL 1
4 N1=2; %Anzahl der Dipole in y-Richtung
5 N2=2; %Anzahl der Dipole in x-Richtung
6 s1=2; %Entfernung Dipole in y-Richtung
7 s2=2; %Entfernung Dipole in x-Richtung
8 h=90*2*pi/360; %Ausrichtung des Dipols, wobei 90 ...
   Grad waagrecht zur Oberflaeche ist
9 n=1; %Brechungsindexunterschied zwischen Material 2 und ...
   1, wobei n=n2/n1. Berechnung funktioniert nur fuer n>=1
10 einfallswinkel=0*pi/180; % Winkel der einfallenden Strahlen
11 Aufloesungxy=71; %Aufloesung in x und y-Richtung
12 Aufloesungz=Aufloesungxy; %Aufloesung in z-Richtung
13 gg=360/(Aufloesungxy-1);
14 for w=linspace(0,360,Aufloesungz); %Die Brechung erfolgt ...
   in Kugelkoordinaten w, liegt in der x-y Ebene und k in ...
   der z-Ebene, die Rechnung findet fuer jeden einzelnen ...
   Winkel statt.
15 g=w*2*pi/360; %Umrechnung in das Bogenmass
16 k=linspace(0,180,Aufloesungz); %Teilt 180Grad in b ...
   viele Abschnitte fuer Aufloesung in z-Richtung
17 t3=0;
18 for i=1:Aufloesungz
19 if k(1,i)<90
20 k4(1,i)=k(1,i);
21 t3=t3+1;
22 else
23 k3(1,i-t3)=k(1,i);
24 end
25 end
26 k=k4*2*pi/360;
27 [o m]=size(k);
28 for il=1:m %Die Berechnung der Emission in das Medium
29 k1=k(il);
30 k2=asin((sin(k1))/n);
31 if k1<sin(k1)-sin(einfallswinkel)
32 Δphi=(n/s1)*(sin(k1)-sin(einfallswinkel))*2*pi*cos(g); ...
   %Phasenverschiebung zwischen den Nannoantennen in ...
   y-Richtung
33 Δphi2=(n/s2)*(sin(k1)-sin(einfallswinkel))*2*pi*sin(g); ...
   %Phasenverschiebung zwischen den Nannoantennen in ...
```



```

    x-Richtung
34 if Δphi≠0 & Δphi2≠0
35 f(1+round(w/gg), i1)=(3/(2*pi))*((cos(k2))^2)*(sin(g)^2)
36 *((sin(h))^2)/((n*cos(k2)+cos(k1))^2)*((4*cos(k1))^2)
37 /((cos(k2)+(1/n)*cos(k1))^2)*((sin(N1*Δphi/2)
38 / (N1*sin(Δphi/2))^2)*N2+N1*((sin(N2*Δphi2/2)
39 / (N2*sin(Δphi2/2))^2));
40 end %f is der Term Is im Medium 1 mit den Term fuer die ...
    Grzefflaeche und das Gitter
41 if Δphi==0
42 f(1+round(w/gg), i1)=(3/(2*pi))*((cos(k2))^2)*(sin(g)^2)
43 *((sin(h))^2)/((n*cos(k2)+cos(k1))^2)*((4*cos(k1))^2)
44 /((cos(k2)+(1/n)*cos(k1))^2)* (N2+N1*((sin(N2*Δphi2/2)
45 / (N2*sin(Δphi2/2))^2));
46 end
47 if Δphi2==0
48 f(1+round(w/gg), i1)=(3/(2*pi))*((cos(k2))^2)*(sin(g)^2)
49 *((sin(h))^2)/((n*cos(k2)+cos(k1))^2)*((4*cos(k1))^2)
50 /((cos(k2)+(1/n)*cos(k1))^2)*((sin(N1*Δphi/2)
51 / (N1*sin(Δphi/2))^2)*N2+N1);
52 end
53 else
54 f(1+round(w/gg), i1)=(3/(2*pi))*((cos(k2))^2)*(sin(g)^2)
55 *((sin(h))^2)/((n*cos(k2)+cos(k1))^2)*((4*cos(k1))^2)
56 /((cos(k2)+(1/n)*cos(k1))^2)* (N2+N1);
57 end
58 end
59 for i1=1:m
60 k1=k(i1);
61 k2=asin((sin(k1))/n);
62 if k1≠sin(k1)-sin(einfallswinkel)
63 Δphi=(n/s1)*(sin(k1)-sin(einfallswinkel))*2*pi*cos(g);
64 Δphi2=(n/s2)*(sin(k1)-sin(einfallswinkel))*2*pi*sin(g);
65 if Δphi≠0 & Δphi2≠0
66 f1(1+round(w/gg), i1)=(3/(2*pi))*((cos(k2))^2)
67 *((cos(h)*sin(k1)+cos(g)*sin(h)*cos(k1))^2)
68 /((cos(k2)+n*cos(k1))^2)*((4*cos(k1))^2)
69 /(((1/n)*cos(k2)+cos(k1))^2)*((sin(N1*Δphi/2)
70 / (N1*sin(Δphi/2))^2)*N2+N1*((sin(N2*Δphi2/2)
71 / (N2*sin(Δphi2/2))^2));
72 end %f1 is der Term Ip im Medium 2 mit den Term fuer ...
    die Grezflaeche und das Gitter
73 if Δphi==0
74 f1(1+round(w/gg), i1)=(3/(2*pi))*((cos(k2))^2)
75 *((cos(h)*sin(k1)+cos(g)*sin(h)*cos(k1))^2)
76 /((cos(k2)+n*cos(k1))^2)*((4*cos(k1))^2)
77 /(((1/n)*cos(k2)+cos(k1))^2)
78 *(N2+N1*((sin(N2*Δphi2/2)/(N2*sin(Δphi2/2))^2));

```

5 Anhang

```
79 end
80 if Δphi2==0
81 f1(1+round(w/gg),i1)=(3/(2*pi))*((cos(k2))^2)
82 *((cos(h)*sin(k1)+cos(g)*sin(h)*cos(k1))^2)
83 /((cos(k2)+n*cos(k1))^2)*((4*cos(k1)^2))
84 /(((1/n)*cos(k2)+cos(k1))^2)*((sin(N1*Δphi/2))
85 /(N1*sin(Δphi/2)))^2)*N2+N1);
86 end
87 else
88 f1(1+round(w/gg),i1)=(3/(2*pi))*((cos(k2))^2)
89 *((cos(h)*sin(k1)+cos(g)*sin(h)*cos(k1))^2)
90 /((cos(k2)+n*cos(k1))^2)*((4*cos(k1)^2))
91 /(((1/n)*cos(k2)+cos(k1))^2)*(N2+N1);
92 end
93 end %Die Term fuer 2-Medium, der die Emission nach der ...
    Totalreflexion beschreibt faellt weg, da man n>1 ...
    definiert hat.
94 k=k3*2*pi/360; %Die Beschreibung des 1-Mediums
95 k=pi-k;
96 [o m1]=size(k);
97 for i1=m1:-1:1
98 k1=k(i1);
99 k2=asin((sin(k1))/n);
100 if k1≠sin(k1)-sin(einfallswinkel)
101 Δphi=(n/s1)*(sin(k1)-sin(einfallswinkel))*2*pi*cos(g);
102 Δphi2=(n/s2)*(sin(k1)-sin(einfallswinkel))*2*pi*sin(g);
103 if Δphi≠0 & Δphi2≠0
104 f(1+round(w/gg),m+i1)=(3/(2*pi))*((sin(g))^2)
105 *((cos(k1))^2)*((sin(h))^2)/((cos(k1)+n*cos(k2))^2)
106 *(((sin(N1*Δphi/2)/(N1*sin(Δphi/2)))^2)*N2+N1*((sin(N2*Δphi2/2))
107 /(N2*sin(Δphi2/2)))^2));
108 end %f is der Term Is fuer das 1-Mediums, mit den Term ...
    fuer das Gitter
109 if Δphi==0
110 f(1+round(w/gg),m+i1)=(3/(2*pi))*((sin(g))^2)
111 *((cos(k1))^2)*((sin(h))^2)/((cos(k1)+n*cos(k2))^2)
112 *(N2+N1*((sin(N2*Δphi2/2)/(N2*sin(Δphi2/2)))^2));
113 end
114 if Δphi2==0
115 f(1+round(w/gg),m+i1)=(3/(2*pi))*((sin(g))^2)
116 *((cos(k1))^2)*((sin(h))^2)/((cos(k1)+n*cos(k2))^2)
117 *(((sin(N1*Δphi/2)/(N1*sin(Δphi/2)))^2)*N2+N1);
118 end
119 else
120 f(1+round(w/gg),m+i1)=(3/(2*pi))*((sin(g))^2)
121 *((cos(k1))^2)*((sin(h))^2)/((cos(k1)+n*cos(k2))^2)*(N2+N1);
122 end
123 end
```

```

124 for il=m1:-1:1
125 k1=k(il);
126 k2=asin((sin(k1))/n);
127 if k1≠sin(k1)-sin(einfallswinkel)
128 Δphi=(n/s1)*(sin(k1)-sin(einfallswinkel))*2*pi*cos(g);
129 Δphi2=(n/s2)*(sin(k1)-sin(einfallswinkel))*2*pi*sin(g);
130 if Δphi≠0 & Δphi2≠0
131 f1(1+round(w/gg),m+il)=(3/(2*pi))*((cos(k1))^2)
132 *((n*cos(h)*sin(k1)-cos(g)*sin(h)*cos(k2))^2)
133 /((n*cos(k1)+cos(k2))^2)*(((sin(N1*Δphi/2)
134 / (N1*sin(Δphi/2)))^2)*N2+N1*((sin(N2*Δphi2/2)
135 / (N2*sin(Δphi2/2)))^2));
136 end %f1 is der Term Is fuer das 1-Mediums, mit den Term ...
      fuer das Gitter
137 if Δphi==0
138 f1(1+round(w/gg),m+il)=(3/(2*pi))*((cos(k1))^2)
139 *((n*cos(h)*sin(k1)-cos(g)*sin(h)*cos(k2))^2)
140 /((n*cos(k1)+cos(k2))^2)*(N2+N1*((sin(N2*Δphi2/2)
141 / (N2*sin(Δphi2/2)))^2));
142 end
143 if Δphi2==0
144 f1(1+round(w/gg),m+il)=(3/(2*pi))*((cos(k1))^2)
145 *((n*cos(h)*sin(k1)-cos(g)*sin(h)*cos(k2))^2)
146 /((n*cos(k1)+cos(k2))^2)*(((sin(N1*Δphi/2)
147 / (N1*sin(Δphi/2)))^2)*N2+N1);
148 end
149 else
150 f1(1+round(w/gg),m+il)=(3/(2*pi))*((cos(k1))^2)
151 *((n*cos(h)*sin(k1)-cos(g)*sin(h)*cos(k2))^2)
152 /((n*cos(k1)+cos(k2))^2)*(N2+N1);
153 end
154 end
155 clear k1 k kk l il p k2 o g
156 end
157 f2=(f+f1)/(N1+N2); %Es wird ueber alle Winkel und Dipole ...
      aufsummiert
158 w=linspace(0,360,Aufloesungz);
159 a=linspace(0,180,Aufloesungz);
160 else
161 %TEIL 2
162 h=90*2*pi/360; % Ausrichtung des Dipols, wobei 90 Grad ...
      waagrecht zur Oberflaeche ist
163 n=1 % Brechungsindexunterschied zwischen Material 2 ...
      und 1, wobei n=n2/n1
164 b=2; % Aufloesung in x und y-Richtung
165 bb=2; % %Aufloesung in z-Richtung
166 for w=0:b:360; % Die Brechung erfolgt in Kugelkoordinaten ...
      w, liegt in der x-y Ebene und k in der z-Ebene

```

5 Anhang

```
167 g=w*2*pi/360; % Umrechnung in das Bogenmass
168 k=0:bb:180;
169 [t1 t2]=size(k);
170 t3=0;
171 for i=1:t2 %Aufteilung von k in zwei Haelften fuer ...
    Material 1 unter 90Grad und 2 Material 2 fuer ueber 90 Grad
172 if k(1,i)<90
173 k4(1,i)=k(1,i);
174 t3=t3+1;
175 else
176 k3(1,i-t3)=k(1,i);
177 end
178 end
179 k=k4*2*pi/360;
180 l=asin(1/n); %Definition des Totalreflexionswinkels und ...
    damit des Abbruchkriterium l, fuer die Grenzflaeche ...
    zwischen Material 2 und 1, wobei Totalreflexion nur ...
    auftritt wenn Material 2 das mit dem hoeheren ...
    Brechungsindex ist
181 [o m]=size(k);
182 p=0;
183 if n<=1
184 l=180*2*pi/360;
185 end
186 for i=1:m
187 if k(1,i)<l
188 p=p+1;
189 end
190 end
191 for il=1:p
192 k2=k(il);
193 k1=asin((sin(k2))*n); %f is der Term Is im Medium 2
194 f(1+w/b,il)=(3/(2*pi))*((cos(k2))^2)*(sin(g)^2)*((sin(h))^2)
195 /((n*cos(k2)+cos(k1))^2)*(4*(cos(k1))^2
196 /((cos(k2)+1/n*cos(k1))^2));
197 end
198 if p==m
199 else
200 for il=p+1:m
201 k2=k(il); %f is der Term Is im Medium 2 bei einem hoeheren ...
    Winkel als die Totalreflexion
202 f(1+w/b,il)=(((sin(h)^2))*(sin(g)^2)*(3/(2*pi)*((n^2)-1)))
203 *((cos(k2))^2)*(4*(cos(k1))^2/((cos(k2)+1/n*cos(k1))^2));
204 end
205 end
206 for il=1:p
207 k2=k(il)
208 k1=asin((sin(k2))*n) %f is der Term Ip im Medium 2
```

```

209 f1(1+w/b, i1)=(3/(2*pi))*((cos(k2))^2)*
210 ((cos(h)*sin(k1)+cos(g)*sin(h)*cos(k1))^2)
211 /((cos(k2)+n*cos(k1))^2)*(4*(cos(k1))^2)
212 /((1/n*cos(k2)+cos(k1))^2);
213 end
214 if p==m
215 else
216 for i1=p+1:m
217 k2=k(i1); %f is der Term Is im Medium 2 bei einem hoeheren ...
      Winkel als die Totalreflexion
218 f1(1+w/b, i1)=(((sin(k2)^2)*(cos(h)^2)*(n^2)+(cos(g)^2)
219 *(sin(h)^2)*((n^2)*(sin(k2))^2)-1))*((1+n^2)
220 *(sin(k2)^2)-1)^(-1))*(3/(2*pi)*((n^2)-1))
221 *((cos(k2))^2)*(4*(cos(k1))^2)/(1/n*cos(k2)+cos(k1))^2);
222 end
223 end
224 k=k3*2*pi/360;
225 k=pi-k;
226 l=asin(n);
227 p=0;
228 if n>=1
229 l=pi;
230 end
231 [o m1]=size(k);
232 for i=1:m1
233 if k(1, i)>1
234 p=p+1;
235 end
236 end
237 for i1=m1:-1:p+1
238 k1=k(i1);
239 k2=asin((sin(k1))/n); %f is der Term Is im Medium 1
240 f(1+w/b, m+i1)=(3/(2*pi))*(sin(g)^2)
241 *((cos(k1))^2)*(sin(h)^2)/((cos(k1)+n*cos(k2))^2);
242 end
243 if p==0
244 else
245 for i1=p:-1:1
246 k1=k(i1); %f is der Term Is im Medium 1 bei einem hoeheren ...
      Winkel als die Totalreflexion
247 f(1+w/b, m+i1)=(sin(g)^2)*((sin(h))^2)
248 *(3/(2*pi)*(1-n^2))*((cos(k1))^2);
249 end
250 end
251 for i1=m1:-1:p+1
252 k1=k(1, i1);
253 k2=asin((sin(k1))/n); %f ist der Term Is im Medium 1
254 f1(1+w/b, m+i1)=(3/(2*pi))*((cos(k1))^2)

```

5 Anhang

```
255 * ((n*cos(h)*sin(k1)-cos(g)*sin(h)*cos(k2))^2)
256 / ((n*cos(k1)+cos(k2))^2);
257 end
258 if p==0
259 else
260 for il=p:-1:1
261 k1=k(il); %f ist der Term Ip im Medium 1 bei einem ...
           %hoeheren Winkel als die Totalreflexion
262 f1(1+w/b,m+il)=((sin(k1)^2)*(cos(h)^2)+(cos(g)^2)*(1/n^4)
263 *((sin(h)^2)*((sin(k1))^2-n^2))*(n^2/((1+(1/n^2))
264 *((sin(k1))^2-1))*(3/(2*pi*(1-n^2)))*((cos(k1))^2);
265 end
266 end
267 end
268 f2=(f+f1); %Es wird ueber alle Winkel summiert
269 w=0:b:360;
270 a=0:bb:180;
271 end
272 f2=f2';
273 [W,A]=meshgrid(w,a);
274 xx=f2.*sin(A*2*pi/360);
275 X=xx.*cos(W*2*pi/360);
276 yy=f2.*sin(A*2*pi/360);
277 Y=yy.*sin(W*2*pi/360);
278 Z=f2.*cos(A*2*pi/360);
279 i(1,1)=max(max(abs(X)));
280 i(1,2)=max(max(abs(Y)));
281 i(1,3)=max(max(abs(Z)));
282 I=max(i); %Es wird ueber alle Winkel und Dipole ...
           %aufsummiert und die Intensitaet auf 1 normiert
283 B=X.^2+Y.^2+Z.^2;
284 surf(X,Y,Z,sqrt(B))
285 axis([-I +I -I +I -I +I]) %Die Achsen werden auf die ...
           %hoechste Intensitaet normiert
```

Algorithmus für der Verteilung der Dosis, die beim Belichten

```
1 %Simulation der Verteilung der Dosis, die beim Belichten ...
   %entsteht. Die gewuenschte Struktur wird mit mit den i ...
   %und j definiert. k und l definieren die Groese des ...
   %Bereiches in dem die Gausskure berechnet wird
2 GAUS=1; % fuer 1 wird die Elektronenverteilung gezeigt ...
   %fuer alle anderen Werte die belichte Flaechen
```

```

3 a=11; %Breite der Gausskurve fuer die Einfallende Elektronen
4 b=30; %Breite der Gausskurve fuer die Sekundaer Elektronen
5 n=0.70; %Verhaeltnis zwischen einfallende und ...
    Sekundaerelektronen
6 g=200; %Aufloesung
7 ll=1; %Aufloesung fuer die Berechnung der Gausskurve
8 matrix=zeros(g);
9 for i=85:11:115 %Breite des Bereiches der belichtet wird
10 for j=30:11:170 %Laenge der Bereiches der belichtet wird
11 if GAUS==1
12 for k=-40:11:40 %Bereich in x-Richtung in dem die ...
    Gausskure berechnet wird
13 for l=-40:11:40 %Bereich in y-Richtung in dem die ...
    Gausskure berechnet wird
14 m=sqrt((k^2+l^2)); %Abstand zum beleuchteten Punkt
15 if m==0
16 m=1;
17 end
18 if i+k>0
19 if i+k<=200
20 if j+l>0
21 if j+l<=200
22 m=1/(1+n)*(1/(pi*a^2)*exp(-m^2/a^2)+1/(pi*b^2)*exp(-m^2/b^2));
23 if sqrt((k^2+l^2))>40
24 m=0;
25 end
26 matrix(i+k, j+l)=matrix(i+k, j+l)+m;
27 end
28 end
29 end
30 end
31 end
32 end
33 else
34 matrix(i, j)=1;
35 end
36 end
37 end
38 surf(matrix) %baut das Bild auf

```

Eine Tabelle für die Messparameter

In dieser Tabelle finden sich die Messparameter für die Messungen mit Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Mikroskop (FTIRSM) (Kapitel 3.1.1) in den verschiedenen Abbildungen innerhalb dieser Arbeit. In der Tabelle

werden die Abbildungsnummer, der Name der Probe zusammen mit dem Substrat aus dem sie besteht, die Auflösung der Messung in cm^{-1} , die Anzahl der Scans, die Referenz und die Messgeometrie aufgeführt.

Bei der Referenz steht (G) als eine Abkürzung für die Messung der Referenz an einem Goldspiegel in der relativen Reflexion. (OA) steht als eine Abkürzung für die Messung der Referenz an einer Stelle ohne Nanoantennen auf dem Substrat in der relativen Transmission. (D) steht als eine Abkürzung für die Messung der Referenz auf der Oberfläche eines Silizium-Substrates ohne Nanoantennen-Felder in der relativen Reflexion. Das Silizium-Substrat wird in (D) als Spiegel benutzt.

Bei der Messgeometrie, steht (RS) als eine Abkürzung für die Messung der Reflexion durch das Substrat, (RA) für eine Abkürzung für eine Messung durch die Luft, (TS) als eine Abkürzung für die Messung der Transmission durch das Substrat und (TA) als eine Abkürzung für eine Messung durch die Luft. Damit die Tabelle auf die Seite passt wurde die Größe der Buchstaben angepasst.

Eine Tabelle für die Proben

In dieser Tabelle(184) sind die Parameter der Proben und der Nanoantennen-Felder von den Proben zusammengefasst, die innerhalb dieser Arbeit genutzt wurden. Ein Nanoantennen-Feld wird durch die Feld- und die Nanoantennen-Parameter beschrieben. Die Feldparameter sind: d_y ist der Abstand zwischen der Mitte zweier Nanoantennen senkrecht zur ihrer langen Achse und das Gap g_x ist der Abstand von zwei gegenüberliegenden Antennenspitzen. Die Nanoantennenparameter sind: Die Höhe H , die sich aus der Höhe des Goldes und der Haftschrift zusammen setzt, die Breite B und der Länge L der Nanoantennen. Damit die Tabelle auf die Seite passt wurde die Größe der Buchstaben angepasst.

ABB	Name, Substrat	Auflösung	Scann	Referenz	Messgeometrie
3.14	Z1, CaF ₂	4 cm ⁻¹	100	G	RA
3.15	N2, CaF ₂	2 cm ⁻¹	100	G	RA
3.17	Z1, CaF ₂	4 cm ⁻¹	100	G	RA
3.18	U4, CaF ₂	2 cm ⁻¹	100	G	RA
3.18	T1, CaF ₂	4 cm ⁻¹	100	G	RA
3.19	U4, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA
3.19	U2, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA
3.21	V2, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G, OA	RA, RS, TA, TS
3.21	O3, Al ₂ O ₃	2 cm ⁻¹	1000	G, OA	RA, RS, TA, TS
3.21	AC4, ZnSe	4 cm ⁻¹	1000	G, OA	RA, RS, TA, TA
3.21	O4, Si	2 cm ⁻¹	1000	D, OA	RA, RS, TA, TS
3.22	O4, Si	2 cm ⁻¹	1000	D	RA, RS
3.24	U4, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RS
3.26	V2, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	OA	TA, TS
3.27	U4, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA, RS
3.28	U4, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA, RS
3.30	AC1, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G, OA	RA, TA
3.32	N2, CaF ₂	2 cm ⁻¹	100	G, OA	RA, TA
3.33	W2, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA
3.34	N2, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	OA	TA
3.34	Y3, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	OA	TA
3.35	U4, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA
3.35	AC1, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA
3.36	W2, CaF ₂	2 cm ⁻¹	500	G	RA
3.36	V2, CaF ₂	2 cm ⁻¹	500	G	RA
3.37	P2, CaF ₂	4 cm ⁻¹	500	OA	TA
3.37	T2, CaF ₂	4 cm ⁻¹	500	OA	TA
3.5.6	U2, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA
3.5.6	U4, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA
3.5.6	W1, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA
3.41	X1, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	OA	TA
3.41	X2, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	OA	TA
3.42	AC1, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA
3.42	W1, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA
3.43	Y3, CaF ₂	2 cm ⁻¹	100	G	RA
3.44	W1, CaF ₂	4 cm ⁻¹	1000	G	RA
3.44	Y3, CaF ₂	4 cm ⁻¹	1000	G	RA
3.47	N2, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G, OA	TA, RS
3.47	W4, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G, OA	TA, RS
3.52	Q1, CaF ₂	4 cm ⁻¹	100	OA	TA
3.53	T2, CaF ₂	4 cm ⁻¹	500	OA	TA
3.54	T2, CaF ₂	4 cm ⁻¹	500	OA	TA
5.9	AC1, CaF ₂	2 cm ⁻¹	1000	G	RA
5.16	R4, PET	2 cm ⁻¹	100	G, OA	TA, RA

5 Anhang

Probe	Feld		Nanoantennen		
	Name, Substrat	d_y	g_x	Breite	Höhe inkl. Haftschrift
Z1, CaF ₂	1-5 μm	100-1000 nm	60 nm	55 nm Au+ 8 nm Cr ₂ O ₃	0.6-1.4 μm
N2, CaF ₂	1-2 μm	50 nm	26-62 nm	46 nm Au+ 5 nm Cr	0.8-1.1 μm
U4, CaF ₂	1.45-2 μm	28-33 nm	60 nm	53 nm Au+ 5 nm Cr ₂ O ₃	0.7-0.8 μm
T1, CaF ₂	2 μm	60 nm	60 nm	38 nm Au+ 5 nm Cr	1.8 μm
U2, CaF ₂	2 μm	30 nm	60 nm	49 nm Au+ 5 nm Cr	0.8 μm
V2, CaF ₂	1.45-2 μm	30 nm	60 nm	50 nm Au+ 8 nm Cr ₂ O ₃	0.7-0.8 μm
O3, Al ₂ O ₃	1 μm	30 nm	60 nm	56 nm Au+ 5 nm Cr	0.8 μm
AC4, ZnSe	2 μm	50 nm	60 nm	55 nm Au+ 8 nm Cr ₂ O ₃	1.8 μm
O4, Si	2 μm	30 nm	60 nm	56 nm Au+ 5 nm Cr	0.5 μm
AC1, CaF ₂	1.6 μm	30-50 nm	60 nm	48 nm Au	0.6-0.9 μm
W2, CaF ₂	1.45-1.7 μm	33 nm	60 nm	55 nm Au	0.6-0.9 μm
Y3, CaF ₂	1.6 μm	50 nm	60 nm	43 nm Au	0.6-0.8 μm
P2, CaF ₂	2 μm	30 nm	60 nm	43 nm Au+ 5 nm Cr	1.8 μm
T2, CaF ₂	2 μm	25-50 nm	60 nm	36 nm Au+ 5 nm Cr	1.8-2.4 μm
W1, CaF ₂	1.6-2 μm	30 nm	60 nm	50 nm Au	0.6-0.8 μm
X1, CaF ₂	5 μm	50 nm	60 nm	20 nm Au+ 2 nm Cr	0.7 μm
X2, CaF ₂	5 μm	50 nm	60 nm	20 nm Au	0.8 μm
W4, CaF ₂	3 μm	50 nm	60 nm	54 nm Au	0.7 μm
N3, CaF ₂	2 μm	50 nm	60 nm	56 nm Au+ 5 nm Cr	2.2 μm
Q1, CaF ₂	2 μm	25-50 nm	60 nm	51 nm Au+ 5 nm Cr	2.6-3.0 μm
R4, CaF ₂	2 μm	50 nm	60 nm	54 nm Au+ 5 nm Cr	1.4 μm

Publikationsliste

Publikationen in Journals

Hasenkampf Anton, Kroeger Niels, Schoenhals Arthur Petrich Wolfgang und Pucci Annemarie: *Surface-enhanced midinfrared spectroscopy using a quantum cascade Laser*. Optics Express, 23(5):5670, 2015.

Abkürzungsverzeichnis

Wichtige Abkürzungen

AFM	atomic force microscope
CBP	4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl
FTIRSM	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Mikroskop
HTMGT	2,3,6,7,10,11-Hexakis (tetramethylguanidiny) triphenylen
IR-QCLM	infrared quantum cascade laser microscope
IRRAS	infrared-reflection absorption spectroscopy
ODT	1-Octadecanethiol
PFDT	1H,1H,2H,2H Perfluorodecanethiol
PMMA	Polymethylmethacrylat
QCL	quantum cascade laser
SAM	self-assembled monolayer
SEIRA	surface enhanced infrared absorption
SEIRS	surface enhanced infrared spectroscopy
SEM	scanning electron microscope
SERS	surface enhanced Raman scattering
S/N	signal to noise ratio

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Doktorarbeit unterstützt haben. Besonderer Dank geht an:

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die Möglichkeit, in ihrer Arbeitsgruppe zu promovieren, ihr stetes Interesse am Fortgang meiner Arbeit, die Freiheit, eigene Schwerpunkte setzen zu dürfen und an Herrn Priv.-Doz. Wolfgang Petrich für die hervorragende Zusammenarbeit mit seiner Arbeitsgruppe, die für diese Arbeit essentiell war.

Herrn Prof. Dr. Albrecht Winnaker für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

allen Mitarbeitern der Heidelberger Arbeitsgruppe Pucci und der Arbeitsgruppe Petrich für die produktive und kollegiale Zusammenarbeit sowie allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der gesamten Arbeitsgruppe für die Hilfsbereitschaft und Expertise sowohl bei theoretischen als auch experimentellen Problemen. Auch die gemeinsamen wissenschaftlichen Aufenthalte, insbesondere die DPG werden mir stets in guter Erinnerung bleiben.

spezieller Dank geht dabei Dr. Jan Pischel und Dr. Olaf Skibbe für ihre Hilfe bei wissenschaftlichen Problemen und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

den Kollegen aus den Innovation Lab, die für mich Moleküle aufgedampft haben und an Sabina Hillebrandt und Dr. Tobias Glaser deren Messungen ich in dieser Arbeit verwendet konnte.

den Teams der mechanischen und elektronischen Werkstatt des Kirchhoff-Instituts in Heidelberg für die Anfertigung der benötigten Bauteile.

den Mitarbeitern des PCI in Heidelberg für das Zurverfügungstellen des SEMs und des Plasmaätzers.

allen geldgebenden Institutionen: HGSFP und Graduiertenakademie .

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern, Geschwistern und Freunden bedanken, die mich im Studium und während der Doktorarbeit bestmöglich unterstützt haben.