

Herstellung von Oligomeren aus Nano-Kugeln und deren Charakterisierung

DISSERTATION

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
SIMON DICKREUTER
aus Albstadt-Ebingen

Tübingen
2019

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation: 12.04.19

Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Monika Fleischer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. David Wharam

„When you take life too seriously you start to wonder what the point of it all is. When you wonder what the point is in life, you fall into a trap of thinking there is one. When you think there is a point, you finally realize there is no point. And what point is there in living like that? Nowadays I skip the search for a point and find, instead, the punch lines.“

– Kerry Thornley

Gewidmet allen, die ihre Arbeit mit allen anderen teilen,
sei es durch Open Source^a, Open Access oder einfach so.

^a In dieser Arbeit wurde hauptsächlich Open Source Software verwendet, z.B. GNU/Linux, Python (Scipy¹, Matplotlib², Numba³), L^AT_EX, LyX, Inkscape und viele andere mehr.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN & AKTUELLE FORSCHUNG	5
2.1	Plasmonen	5
2.2	Hybridisierung von Plasmon-Moden	16
2.3	Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie	19
2.4	Raman-Verstärkung von gekoppelten Nanopartikeln	21
3	METHODEN	25
3.1	Herstellung von Nano-Säulen	25
3.2	Nahbereichskorrektur	28
3.3	Schmelzen von Nano-Säulen	31
3.4	Kapillare Anordnung von Nanopartikeln	32
3.5	Raman-Spektroskopie	35
3.6	Dunkelfeld-Spektroskopie	38
3.6.1	Automatisierung	40
3.6.2	Chromatische Aberration	41
3.6.3	Einfluss der Tubuslinse	42
4	ERGEBNISSE	45
4.1	Kapillare Anordnung von Gold-Kolloiden	45
4.1.1	Hergestellte Strukturen	45
4.1.2	Dunkelfeld-Spektroskopie	47
4.1.3	Raman-Spektroskopie	50
4.1.4	Korrelation zwischen Dunkelfeld- und Raman-Streuung	53
4.2	Schmelzen von Nano-Säulen	54
4.2.1	Hergestellte Strukturen	55
4.2.2	Lithografie-Vergleich	59
4.2.3	Simulationen	60
4.2.4	Dunkelfeld-Messungen	70
4.2.5	Oxidation/Reduktion der Strukturen	72
5	ZUSAMMENFASSUNG	77
6	AUSBLICK	81

Anhang

7	ENTWICKELTE SOFTWARE	85
8	PROZESSE	87
8.1	Substrate für die Elektronenstrahlolithographie	87
8.2	Belegen der Proben mit 4-MBA	87
9	ZUSÄTZLICHES	89
9.1	Schmelzen von Nano-Stäbchen	89
9.2	Tempern der Dimere	95
9.3	Versuche mit Indium	96
9.4	Kapillare Anordnung auf Silizium	98

9.5	Am KIT belichtete Proben	100
9.6	REM-Outtakes	101

LITERATUR	105
-----------	-----

DANKSAGUNG	117
------------	-----

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

- Abbildung 1.1 Suchanfragen für „plasmonic“ bei einer bekannten Suchmaschine⁷ über die letzten Jahre. 1
- Abbildung 2.1 Schematische Darstellung eines Plasmons. Das elektrische Feld einer einfallenden elektromagnetischen Welle führt zu Oszillationen der Ladungsdichte, die ihrerseits zu einem hohen dipolförmigen Nahfeld führen. 5
- Abbildung 2.2 Lorentz-förmiger Absorptionsquerschnitt einer plasmonischen Mode. 14
- Abbildung 2.3 Schema der Hybridisierung der Dipol-Moden zweier Kugeln. 17
- Abbildung 2.4 Simulierte Streuspektren einer einzelnen Kugel (blau) und eines Dimers mit einem Abstand von 2 nm zwischen den Kugeln (orange). 17
- Abbildung 2.5 Simulierte Spektren der maximalen Oberflächenladung einer einzelnen Kugel (blau) und eines Dimers (orange). 18
- Abbildung 2.6 Simulierte Verteilung der Oberflächenladung für die Dipol-Mode E_1 einer einzelnen Kugel und für die Dipol-Mode D_1 und die Quadrupol-Mode D_2 eines Dimers. 19
- Abbildung 2.7 Schematischer Vergleich zwischen normaler Raman-Streuung (a) und oberflächenverstärkter Raman-Streuung (b), bearbeitet aus [59]. 20
- Abbildung 2.8 Streuspektren und Raman-Verstärkung einer gekoppelten Nanostruktur mit Simulationen, aus [74]. In A sind die experimentellen Daten gezeigt: In Rot das Streuspektrum der Struktur und in Blau der Verstärkungsfaktor. Bei B handelt es sich um Simulationen, hier ist der Streuquerschnitt (blau), die quadratische Intensität im Nahfeld (rot) und der Absorptionsquerschnitt (schwarz) gezeigt. 22
- Abbildung 2.9 Simulation des Nah- und Fernfeldes einer gekoppelten Nanostruktur, aus [74]. A und C zeigen das Nah- und Fernfeld bei der Wellenlänge der Plasmonenresonanz (708 nm), B und D zeigen das Nah- und Fernfeld neben der Plasmonenresonanz an der Stelle an der die Streuung minimal ist (820 nm).

- Abbildung 2.10 Simulation der Abstrahlung eines Dipols ins Fernfeld, platziert an verschiedenen Stellen einer gekoppelten Nanostruktur, aus [74]. 24
- Abbildung 3.1 Prozess-Schema zur Herstellung von Nano-Säulen. 26
- Abbildung 3.2 REM-Aufnahme eines Gold-Säulenpaars mit einem Aspektverhältnis von ~ 2.5 (Basisdurchmesser 70 nm, Höhe 170 nm). Die Aufnahme erfolgte unter einem Winkel von 75° . 27
- Abbildung 3.3 Schema des Klebeband-Lift-Offs. 27
- Abbildung 3.4 Dosis-Verteilung mit Vorwärts- und Rückwärtstreuung bei der ESL von PMMA auf Silizium, in Abhängigkeit des Abstandes r von der Strahlmitte. Die Verteilungsfunktion sowie die Parameter stammen aus Aya *u. a.*⁷⁹. 28
- Abbildung 3.5 Beispiel der Belichtungs- und Messpunkte für die Nahbereichskorrektur von zwei eng aneinanderliegenden Scheibchen. In Rot sind die Messpunkte aufgetragen, in Blau die Belichtungspunkte. 30
- Abbildung 3.6 Berechnete Dosis der Belichtungspunkte von zwei eng aneinanderliegenden Scheibchen. Der Radius der Kreise ist proportional zur lokalen Dosis. 31
- Abbildung 3.7 Temperaturverlauf des RTA-Ofens, um Nano-Säulen zu Kugeln zu schmelzen. Die maximale Temperatur wurde so gewählt, dass sie ungefähr 100°C über dem Schmelzpunkt von Gold liegt. Der Ofen heizt zunächst bei geringer Leistung bis auf 400°C und wird danach bei höchster Leistung so schnell wie möglich auf die Zieltemperatur gebracht. Die Abkühlung erfolgt durch Einleiten von Stickstoff ebenfalls so schnell wie möglich. 32
- Abbildung 3.8 REM-Aufnahme eines durch das Schmelzen von zwei Säulen hergestellten Dimers mit geringem Abstand. 33
- Abbildung 3.9 Skizze der kapillaren Anordnung von sphärischen Nanopartikeln. 34
- Abbildung 3.10 Raman-Map über ein 7×7 Gitter aus Nanostrukturen. Die Nanostrukturen wurden mit 4-MBA belegt, es ist die Intensität der $1585 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie dargestellt. Die Nanostrukturen zeigen eine Verstärkung des Raman-Signals in verschiedenem Ausmaß. Über den Maxima ist die Identifikationsnummer der jeweiligen Nano-Struktur angegeben. 36

- Abbildung 3.11 Ausschnitt des Bereichs um eine einzelne Nanostruktur aus der in Abbildung 3.10 gezeigten Raman-Map. 36
- Abbildung 3.12 Raman-Map Ausschnitt aus Abbildung 3.11 mit Gauß-Fit. Die schwarzen Linien zeigen die Konturen der gefitteten 2d-Gaußfunktion an. Die Mitte der Struktur wurde genau getroffen. 37
- Abbildung 3.13 Profile des 2d-Gauß-Fits aus Abbildung 3.12. Dargestellt sind jeweils die Raman-Intensität (blau) und der Gauß-Fit (orange) in x- und y-Richtung als Schnitt durch die interpolierte Position des Maximums. 37
- Abbildung 3.14 Differenz-Bild aus dem originalen Ausschnitt (Abbildung 3.11) und der gefitteten 2d-Gaußfunktion. Wie man sieht, passt der Fit sehr gut, da nur das Rauschen der Messung übrig bleibt und an der Stelle des Maximums (die schwarzen Linien sind Konturen der gefitteten 2d-Gaußfunktion) keine Artefakte zu sehen sind. 38
- Abbildung 3.15 Skizze des Eigenbau-Dunkelfeldmikroskops. 39
- Abbildung 3.16 Photo des Eigenbau-Dunkelfeldmikroskops. (1) Glasfaser von der Weißlichtquelle, (2) Beleuchtungsaufbau für Transmission, (3) Beleuchtungsaufbau für Dunkelfeld, (4) Piezo-Stage auf Drehtisch mit Probenhalter, (5) herausnehmbarer Spiegel, (6) Tubuslinse, (7) Kamera, (8) Spektrometer, (9) zusätzliches Mikroskop. 40
- Abbildung 3.17 Spektren einzelner Nanostrukturen, die auf einem 7x7 Gitter angeordnet sind. Die einzelnen Gitterpunkte wurden automatisch abgerastert und es wurde jeweils ein Dunkelfeldspektrum aufgenommen. 41
- Abbildung 3.18 Aus der dreidimensionalen Punkt-Spreizfunktion extrahierte spektrale Positionen der maximalen Intensität in Abhängigkeit der z-Position. Die Wellenlänge der maximalen Intensität steigt mit zunehmender z-Position an. Gleichzeitig findet sich insgesamt ein Maximum der gestreuten Intensität bei ungefähr $6 \mu m$, hier befindet sich der optimale Fokus. 42

- Abbildung 3.19 Vergleich einer a) achromatischen und b) apochromatischen Tubuslinse. Für jede Linse wurden Spektren in definiertem Abstand zum Objektiv aufgenommen und mit einem Savitzky-Golay Filter geglättet. Der Achromat zeigt eine deutliche Verschiebung des Maximums des Spektrums. Bei dem Apochromat hingegen bleibt das Spektrum weitgehend stabil. 43
- Abbildung 4.1 REM-Aufnahme der verwendeten Gold-Kolloide, der Maßstabs-Balken hat eine Länge von 100 nm. 46
- Abbildung 4.2 REM-Aufnahmen mittels kapillarer Anordnung hergestellter Oligomere. Die Einzelbilder spiegeln die Anordnung der Oligomere im Gitter wider. Die Maßstabsbalken haben eine Länge von 100 nm. 47
- Abbildung 4.3 Dunkelfeld-Spektren der einzelnen Oligomere. Die gestrichelte Linie zeigt die Wellenlänge des Raman-Lasers. 49
- Abbildung 4.4 Dunkelfeld-Intensität der einzelnen Oligomere bei 532 nm in Abhängigkeit der Fläche der Oligomere. 50
- Abbildung 4.5 Raman-Spektrum, das auf dem blanken Substrat neben den Strukturen aufgenommen wurde. Es zeigt ein deutliches Signal das durch das Indium-Zinn-Oxid (ITO) verursacht wird. 50
- Abbildung 4.6 Raman-Spektren der einzelnen Oligomere. 51
- Abbildung 4.7 Raman-Map über ein 7×7 Gitter aus Nanostrukturen. Die Nanostrukturen wurden mit 4-MBA belegt. Dargestellt ist die Intensität der $1585 \frac{1}{cm}$ -Linie. Die Nanostrukturen zeigen eine Verstärkung des Raman-Signals in verschiedenem Ausmaß. Die Zahlen innerhalb der Map geben das interpolierte Maximum der Raman-Intensität der einzelnen Nanostrukturen an. 52
- Abbildung 4.8 Raman-Intensität (bei $1585 \frac{1}{cm}$) der einzelnen Oligomere in Abhängigkeit ihrer Fläche. 53
- Abbildung 4.9 Graph der Korrelation zwischen Dunkelfeld- und Raman-Streuung verschiedener Oligomere. Die Oligomere wurden mittels kapillarer Anordnung hergestellt. Es ist keine Korrelation erkennbar, dies stimmt mit den Erkenntnissen aus der Literatur^{71,73,74} überein. 54

- Abbildung 4.10 Vergrößerung des Radius nach dem Schmelzen von Säulen zu Kugeln, abhängig vom Basisradius der Säulen und aufgetragen für verschiedene Formfaktoren α . Die hergestellten Säulen entsprechen $\alpha \approx \frac{2}{5}$ (gestrichelte Linie). 55
- Abbildung 4.11 REM-Aufnahmen von sphärischen Dimeren. Die Strukturen wurden in einem 5x5 Raster hergestellt, indem zunächst Nano-Säulen fabriziert und diese dann geschmolzen wurden. War der Abstand zwischen zwei Säulen zu klein, so haben sie sich beim Schmelzen verbunden und auf diesen Positionen ist nur eine größere Kugel zu sehen. Die Maßstabsbalken in den Bildern sind 100 nm lang. 57
- Abbildung 4.12 REM-Aufnahmen der verwendeten und aussortierten Strukturen. Es wurden nur Strukturen mit zwei symmetrischen Kugeln verwendet. Die Maßstabsbalken in den Bildern sind 100 nm lang und die Aufnahmen wurden unter einem Winkel von 45° angefertigt. 58
- Abbildung 4.13 REM-Aufnahmen eines Hexamers und eines Trimers, die ebenfalls durch das Schmelzen von Nano-Säulen hergestellt wurden. Die Aufnahmen wurden unter einem Winkel von 45° gemacht, die Maßstabsbalken haben eine Länge von 100 nm. 59
- Abbildung 4.14 a) REM-Aufnahmen zweier mit 15 nm Gold besputterten Lochmasken aus PMMA. Die Lochmaske links wurde mit dem XL30-System hergestellt, die rechte mit einem JEOL Elektronenstrahlschreiber des CFN in Karlsruhe. Die Maßstabsbalken sind 100 nm lang. b) Überlagerung der schwarzen Bereiche mehrerer Lochmasken, links die mit dem XL30 hergestellten, rechts die in Karlsruhe hergestellten. 60
- Abbildung 4.15 Simuliertes Spektrum der maximalen Oberflächenladung $|\sigma_2|_{max}$ eines Dimers. Es treten drei Moden auf, deren jeweiliges Maximum im Graph beschriftet ist. 61
- Abbildung 4.16 Simuliertes Streuspektrum eines Dimers. Auch hier sind die drei Moden zu erkennen. 62
- Abbildung 4.17 Simulierte Verteilung der Oberflächenladung σ_2 für die drei Moden. Es ist jeweils die Draufsicht und die Seitenansicht dargestellt. Die Ausschnitte zeigen eine Vergrößerung des Bereiches um die Engstelle zwischen den Dimeren. 63

- Abbildung 4.18 Simulierte Streuspektren von Dimeren mit unterschiedlichen Abständen. Die Kreuze geben die Resonanz-Wellenlängen der mirror-induced bonding dipole plasmon (MBDP)-Mode I an die aus den Fits bestimmt wurde. 64
- Abbildung 4.19 Simuliertes Streuspektrum eines Dimers mit 1 nm Abstand. Dargestellt sind die einzelnen Lorentz-Funktionen, die angefittet wurden, und ihre Summe. Die vierte Lorentz-Funktion tritt erst unterhalb von 500 nm auf und ist nicht dargestellt. 64
- Abbildung 4.20 Wellenlänge der MBDP-Mode I aus den Simulationen in Abbildung 4.18, aufgetragen über den normierten Abstand zwischen den Kugeln der Dimere. Die gestrichelte Linie zeigt den exponentiellen Fit auf die Daten. 65
- Abbildung 4.21 Simulierte Spektren von Dimeren auf verschiedenen Substraten. In a) sind die simulierten Spektren der in die obere Hemisphäre gestreuten Intensität aufgetragen, in b) die simulierte maximale Oberflächenladung. 66
- Abbildung 4.22 Seitenansicht der simulierten Oberflächenladungsverteilung der MBDP-Mode I bzw. der Dipol-Mode eines Dimers auf einem Silizium-Substrat mit a) 1 nm und b) 90 nm Oxid-Dicke, und c) eines Dimers auf einem Substrat aus reinem Siliziumdioxid. 68
- Abbildung 4.23 Simulierte Streuspektren eines Dimers auf einem Silizium-Substrat mit unterschiedlich dicker Oxid-Schicht. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht vertikal verschoben. 69
- Abbildung 4.24 Simulierte Spektren der maximalen Oberflächenladung eines Dimers auf einem Silizium-Substrat mit unterschiedlich dicker Oxid-Schicht. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht vertikal verschoben. 69
- Abbildung 4.25 Simulierte maximale ins Fernfeld gestreute Intensität eines Dimers in Abhängigkeit der Oxid-Schicht-Dicke des Silizium-Substrates. 70
- Abbildung 4.26 Dunkelfeld-Spektren der Dimere angeordnet nach dem Abstand zwischen den Kugeln. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht vertikal verschoben. 71
- Abbildung 4.27 Gemessenes Dunkelfeld-Spektrum des Dimers C5. Dargestellt sind die einzelnen Lorentz-Funktionen, die angefittet wurden, und ihre Summe. 71

- Abbildung 4.28 Graph der spektralen Position der longitudinalen Mode über dem Abstand (normiert auf den Durchmesser $D = 90$ nm) zwischen den zwei Kugeln der einzelnen Dimere. Die Wellenlänge der longitudinalen Mode verschiebt sich ins Rote für kleine Abstände und folgt einem exponentiellen Verlauf. 72
- Abbildung 4.29 REM-Aufnahmen der einzelnen Strukturen nach der Oxidierung. An den Rändern sind kleine Ausbuchtungen zu erkennen, die durch die Expansion des Goldoxids entstehen. Die Maßstabsbalken haben eine Länge von 100 nm. 73
- Abbildung 4.30 REM-Aufnahmen der einzelnen Strukturen, nachdem das Goldoxid wieder zu elementarem Gold reduziert wurde. Die meisten Ausbuchtungen sind noch zu sehen. Die Maßstabsbalken haben eine Länge von 100 nm. 74
- Abbildung 4.31 Dunkelfeld-Spektren der Dimere a) vor dem Oxidieren, b) nach dem Oxidieren und c) nach der Reduktion. Bei der Oxidation verschieben sich die meisten Spektren ins Rote, ebenso bei der darauffolgenden Reduktion. 75
- Abbildung 4.32 Verschiebung der Resonanz-Wellenlängen der Dimere nach der Oxidation/Reduktion im Vergleich zu den ursprünglichen Werten. 75
- Abbildung 9.1 Nano-Stäbchen-Paare auf Glas/ITO. 89
- Abbildung 9.2 REM-Aufnahmen der geschmolzenen Nano-Stäbchen-Paare in Feld C₃. Die Maßstabsbalken in den Bildern sind 100 nm lang. 90
- Abbildung 9.3 REM-Aufnahmen der geschmolzenen Nano-Stäbchen-Paare in Feld C₄. Die Maßstabsbalken in den Bildern sind 100 nm lang. 91
- Abbildung 9.4 REM-Aufnahmen der geschmolzenen Nano-Stäbchen-Paare in Feld D₂. Die Maßstabsbalken in den Bildern sind 100 nm lang. 92
- Abbildung 9.5 REM-Aufnahmen der geschmolzenen Nano-Stäbchen-Paare in Feld D₃. Die Maßstabsbalken in den Bildern sind 100 nm lang. 93
- Abbildung 9.6 Dunkelfeld-Spektren der Dimere aus den geschmolzenen Nano-Stäbchen, angeordnet nach dem Abstand zwischen den Kugeln. 94

- Abbildung 9.7 Graph der spektralen Position der longitudinalen Mode über dem Abstand zwischen den zwei Kugeln der einzelnen Dimere. Die Wellenlänge der longitudinalen Mode verschiebt sich ins Rote für kleine Abstände. 95
- Abbildung 9.8 Gemessene Dunkelfeld-Spektren eines Dimers vor, während und nach dem Tempern bei 300 °C. Der erste Durchgang ist mit durchgezogenen Linien dargestellt, beim zweiten Durchgang sind die Linien gestrichelt. Die Spektren sind zur besseren Sichtbarkeit vertikal verschoben. 96
- Abbildung 9.9 Marker aus Indium auf einem Silizium-Substrat. Die Aufnahme wurde unter einem Winkel von 45° gemacht und der Maßstabsbalken hat eine Länge von 5 μm . 97

ABKÜRZUNGEN

ESL Elektronenstrahlolithographie

ITO Indium-Zinn-Oxid

LDOS local density of states

MBDP mirror-induced bonding dipole plasmon

PMMA Polymethylmethacrylat

PRE plasmon ruler equation

REM Rasterelektronenmikroskop

RIE reactive ion etching

RTA Rapid Thermal Annealing

SERS Surface Enhanced Raman Spectroscopy

EINLEITUNG

Die besonderen optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel werden schon sehr lange vom Menschen genutzt, bereits im 7. Jahrhundert v. Chr. fügten die Assyrer während der Glasherstellung kleine Mengen Gold hinzu, um rotes Glas zu erhalten⁴. Diese Methode wurde z.B. auch für die Herstellung von Kirchenfenstern verwendet⁵. Die physikalischen Hintergründe dieser Farbeffekte wurden allerdings erst viel später erforscht. Die Farben basieren auf der Wechselwirkung des Lichtfeldes mit den Leitungselektronen in metallischen Partikeln, die in ihrer Größe mit der Wellenlänge des Lichtes vergleichbar sind. Für das satte Rot mancher Kirchenfenster sind kleine Goldkugeln verantwortlich, die grünes Licht absorbieren und nur rotes Licht transmittieren⁶. Mittlerweile werden diese Phänome unter dem Begriff der Plasmonik zusammengefasst.

In den letzten Jahren ist das Interesse an der Plasmonik stark gestiegen, dies zeigt sich zum Beispiel an der Anzahl von Suchanfragen im Internet: In Abbildung 1.1 ist die Anzahl der Suchanfragen, die den Begriff „plasmonic“ enthalten, von 2000 bis 2017 dargestellt.

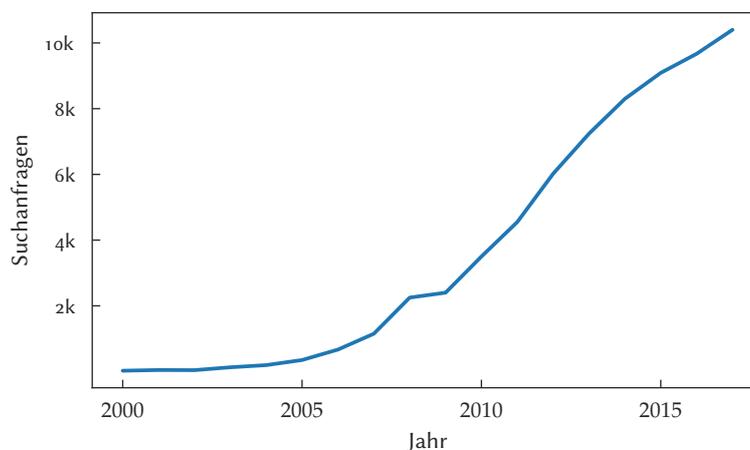


Abbildung 1.1: Suchanfragen für „plasmonic“ bei einer bekannten Suchmaschine⁷ über die letzten Jahre.

Der große Aufschwung des Interesses an plasmonischer Forschung liegt vermutlich im großen Anwendungsgebiet begründet. Die plasmonischen Resonanzen metallischer Nanostrukturen, und damit deren „Farbe“, ändern sich abhängig von der Geometrie, der Zusammensetzung, dem Material und der Umgebung der Strukturen^{8,9}. So lassen sich plasmonische Nanostrukturen zum Beispiel für die Detektion von Bio-Molekülen nutzen, indem diese an Nanostrukturen gebunden, und durch die lokale Änderung des

Brechungsindex detektiert werden¹⁰. Eine andere Möglichkeit bietet die Aggregation von Gold-Kolloiden, um Immunassays durchzuführen¹¹. Dies findet mittlerweile in Schwangerschaftstests breite Anwendung¹². Plasmonische Nanostrukturen können auch genutzt werden, um gezielt Farben zu erzeugen, dies ist für Sicherheitsmerkmale und Produkt-Identifikation interessant¹³.

Abgesehen von ihren ansprechenden Farbeffekten lassen sich plasmonische Nanostrukturen als Antennen für Licht benutzen. Ähnlich wie bei Radioantennen können plasmonische Nanostrukturen elektromagnetische Strahlung aus dem Fernfeld in ein Nahfeld konzentrieren, oder in die andere Richtung Photonen aus dem Nahfeld in das Fernfeld streuen. Im Gegensatz zu Radioantennen besitzen plasmonische Nanostrukturen ihre Resonanzen aber bei wesentlich kleineren Wellenlängen, üblicherweise im sichtbaren oder infraroten Bereich. Dieser Effekt öffnet ein weiteres breites Anwendungsfeld. Die sehr starken Nahfelder plasmonischer Nanostrukturen können beispielsweise zur Materialbearbeitung eingesetzt werden¹⁴. Der Antennen-Effekt kann auch benutzt werden, um die Signalausbeute spektroskopischer Methoden zu vergrößern. So kann mittels plasmonischer Nanostrukturen die Raman-Streuung¹⁵ oder Fluoreszenz¹⁶ von Molekülen um mehrere Größenordnungen gesteigert werden. Plasmonische Nanostrukturen können außerdem genutzt werden, um katalytisch chemische Reaktion zu verstärken¹⁷, die Ausbeute an Photoelektronen eines Detektors zu erhöhen¹⁸ oder als lokale Heizelemente, die sich bei Lichteinfall stark erwärmen und so z.B. gezielt Krebszellen zerstören können¹⁹.

In dieser Arbeit werden Fabrikationsmethoden zur Herstellung von Oligomeren aus Nano-Kugeln vorgestellt und entwickelt und die optischen Eigenschaften der hergestellten Oligomere untersucht. Plasmonische Oligomere sind Überstrukturen, die aus mehreren (verschiedenen) Einzelstrukturen aufgebaut sind. Durch die Coulomb-Wechselwirkung können die Einzelstrukturen miteinander koppeln und die resultierende Überstruktur besitzt nicht mehr die plasmonischen Resonanzen der Einzelstrukturen, sondern aus der Kopplung entstehen neue hybride Resonanzen. In dieser Arbeit sind die Oligomere aus einzelnen Nano-Kugeln zusammengesetzt. Der Abstand der Kugeln zueinander definiert hierbei, wie stark die elektrischen Nahfelder der Kugeln miteinander koppeln, und welche optischen Eigenschaften das Oligomer schlussendlich besitzt²⁰. Sind die Abstände sehr klein, so sind die Kugeln stark gekoppelt, was den oben erwähnten Effekt des erhöhten Nahfeldes nochmals steigert^{21,22}. Deswegen sind solche Strukturen gerade für Anwendungen, die ein hohes Nahfeld erfordern, besonders geeignet.

Die Fabrikation stark gekoppelter Nanostrukturen erfordert es, Abstände zwischen den Strukturen im Bereich von unter ~ 10 nm herzustellen. Dies ist eine Herausforderung, da für die Herstellung von Nanostrukturen typischerweise Elektronenstrahlithographie (ESL) verwendet wird, und diese in ihrer Auflösung durch die Streuung der Elektronen beschränkt ist²³. Man kann dieses Problem umgehen, indem man z.B. die ESL zweimal nacheinander ausführt und so zwei Strukturen sehr nahe beisammen

platzieren kann²⁴. Eine weitere Möglichkeit bietet die Verwendung von sehr dünnen Substraten mit dünnen Lackschichten, so kann die Streuung minimiert werden^{25,26}. Als Alternative zur ESL können stark gekoppelte Nanostrukturen durch die chemische Bindung von Kolloiden hergestellt werden²⁷. Diese Methoden haben allerdings auch Nachteile: Eine zweimalige ESL ist aufwändig und erfordert eine sehr akkurate Überlagerung der zwei Belichtungen. Dünne Substrate sind sehr zerbrechlich und da diese Methode auch eine dünne Lackschicht erfordert, können nur dünne Strukturen hergestellt werden. Die chemische Bindung von Kolloiden hingegen hat den Nachteil, dass sich die Strukturen nicht genau platzieren lassen.

Um diese Nachteile zu umgehen und stark gekoppelte Oligomere herzustellen, wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene weitere Methoden verwendet. Kommerziell hergestellte Nano-Kugeln wurden mithilfe kapillarer Effekte auf einem Substrat zu Oligomeren angeordnet²⁸. Diese wurden dann optisch auf ihre Dunkelfeld-Streuung und auf ihre Verstärkung der Raman-Streuung hin untersucht. Als nächstes wurde ein Prozess zur Herstellung von Nano-Kugeln durch das Schmelzen von Nano-Säulen entwickelt, und es wurden stark gekoppelte Dimere mit unterschiedlichen Abständen hergestellt. Die Dimere wurden ebenfalls mittels Dunkelfeld-Spektroskopie untersucht und der Zusammenhang zwischen dem Abstand der Dimere und ihren Dunkelfeld-Spektren wurde gezeigt.

Diese Arbeit ist in mehrere Kapitel unterteilt, beginnend mit Kapitel 2 über die Grundlagen der Plasmonik und die Verstärkung von Raman-Streuung mit einer Beschreibung der relevanten Veröffentlichungen. Danach werden in Kapitel 3 die Fabrikations- und Messmethoden beschrieben und die Auswertung der Daten erläutert. Außerdem wird der im Rahmen dieser Arbeit geplante und aufgebaute Messaufbau und die parallel dazu entwickelte Messsoftware vorgestellt. Die Ergebnisse der Messungen und deren Auswertung sind in Kapitel 4 zu finden. Nach der Zusammenfassung in Kapitel 5 wird dann noch in Kapitel 6 ein Ausblick gegeben.

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen für Plasmonen und für oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie vorgestellt werden. Außerdem werden relevante Veröffentlichungen und Forschungsergebnisse vorgestellt.

2.1 PLASMONEN

Plasmonen sind die Quasi-Teilchen der quantisierten Ladungsdichteschwingungen in leitenden Festkörpern. Es werden 3 Arten unterschieden: Volumenplasmonen treten innerhalb eines ausgedehnten Festkörpers auf, Oberflächenplasmonen bewegen sich an der Oberfläche von Festkörpern, und lokalisierte Oberflächenplasmonen kommen in Partikeln vor, deren Ausdehnung in der Größenordnung der Wellenlänge des anregenden Feldes liegt.

Diese Beschreibung ist aber nicht ganz präzise, denn im Gegensatz zu Volumenplasmonen treten lokalisierte und nicht lokalisierte Oberflächenplasmonen meist in Kopplung mit dem Lichtfeld auf und sind dann Polaritonen²⁹. Die korrekte Bezeichnung ist also Oberflächenplasmon-Polariton und lokalisiertes Oberflächenplasmon-Polariton. Der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit „lokalisiertes Oberflächenplasmon-Polariton“ mit „Plasmon“ abgekürzt.

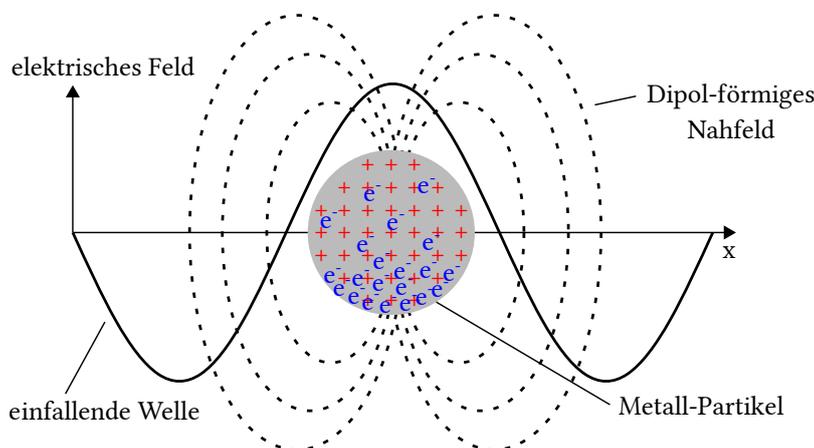


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Plasmons. Das elektrische Feld einer einfallenden elektromagnetischen Welle führt zu Oszillationen der Ladungsdichte, die ihrerseits zu einem hohen dipolförmigen Nahfeld führen.

In Abbildung 2.1 ist das Schema eines Plasmons dargestellt. Die freien Ladungsträger eines Metall-Partikels (grau) werden von einer einfallenden

elektromagnetischen Welle ausgelenkt. Dies führt zu einer Verschiebung der Ladungsdichte, da die positiv geladenen Rumpf-Atome in erster Näherung nicht beweglich sind, und es entsteht ein Dipol. Durch die verschobene Ladungsdichte wiederum wird eine Rückstellkraft auf die beweglichen Ladungsträger ausgeübt und eine Oszillation entsteht. Trifft die einfallende Welle die Resonanz dieser Oszillation, so werden die Ladungsträger bei jeder Schwingung maximal ausgelenkt und es entsteht ein starkes, Dipol-förmiges Nahfeld.

Diese kurze und vereinfachte Beschreibung soll nun im Folgenden auf ein theoretisches Fundament gestellt werden, hierbei werden im Wesentlichen die Überlegungen von Finazzi *u. a.*³⁰ vorgestellt.

Die Fermi-Flüssigkeit, die durch die Leitungselektronen gebildet wird, kann durch den folgenden Hamilton-Operator mikroskopisch beschrieben werden²⁹:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \left[\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}_{int}(\mathbf{x}_i) \right]^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}. \quad (2.1)$$

Der Ansatz der effektiven Masse beschreibt den Effekt des periodischen Potentials der Gitter-Ionen auf die Elektronen und somit muss dieses Potential nicht explizit im Hamilton-Operator aufgeführt werden.³¹

Hierbei ist \mathbf{p}_i der Impuls-Operator des i -ten Elektrons, \mathbf{x}_i der Orts-Operator, \mathbf{A}_{int} das Vektorpotential, das durch die Stromdichte der bewegten Elektronen erzeugt wird, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ die Elementarladung und m ist die effektive Masse der Elektronen. Die Summation wird über alle Elektronen im System durchgeführt. Der letzte Term auf der rechten Seite beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen. Die Wellenfunktionen erhält man dann wie üblich als Lösung der Schrödinger-Gleichung. Durch Ausmultiplizieren erhält man:

$$H = \sum_i \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 - \frac{e}{2mc} \mathbf{p}_i \mathbf{A}_{int}(\mathbf{x}_i) - \frac{e}{2mc} \mathbf{A}_{int}(\mathbf{x}_i) \mathbf{p}_i + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}_{int}^2(\mathbf{x}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \quad (2.2)$$

Da nichtlineare Effekte hier nicht berücksichtigt werden sollen, kann der quadratische Term $\mathbf{A}_{int}^2(\mathbf{x}_i)$ vernachlässigt werden.

Mithilfe der Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{x}) = \frac{e}{2} \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \frac{\mathbf{p}_i}{m} \right)$ (aus [31]) kann man in das Kontinuum übergehen und die beiden Mischterme des Vektorpotentials zusammenfassen:

$$\begin{aligned} & \frac{e}{2mc} \sum_i \mathbf{p}_i \mathbf{A}_{int}(\mathbf{x}_i) + \mathbf{A}_{int}(\mathbf{x}_i) \mathbf{p}_i \\ &= \frac{e}{2mc} \sum_i \left(\mathbf{p}_i \int d\mathbf{x} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \mathbf{A}_{int}(\mathbf{x}) + \int d\mathbf{x} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \mathbf{A}_{int}(\mathbf{x}) \mathbf{p}_i \right) \\ &= \frac{e}{2mc} \int d\mathbf{x} \sum_i \left(\mathbf{p}_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \mathbf{A}_{int}(\mathbf{x}) + \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \mathbf{p}_i \mathbf{A}_{int}(\mathbf{x}) \right) \\ &= \frac{1}{c} \int d\mathbf{x} (\mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{A}_{int}(\mathbf{x})) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Bei der Coulomb-Wechselwirkung ist das Vorgehen ähnlich³²:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \\
&= \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \frac{\rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \\
&= \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \int d\mathbf{x}' \frac{\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \\
&= \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x})
\end{aligned} \tag{2.4}$$

mit der Ladungsdichte $\rho(\mathbf{x}) = e \sum_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ und dem Skalarpotential $\phi(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{x}' \frac{\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}$. Für den ersten Term des Hamilton-Operators lässt sich eine Geschwindigkeits-Dichte $\mathbf{v}(\mathbf{x}) = \frac{1}{e} \mathbf{j}(\mathbf{x})$ definieren. Im Folgenden kann damit $\int d\mathbf{x} \mathbf{v}^2(\mathbf{x}) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m^2}$ gezeigt werden:

$$\begin{aligned}
\int d\mathbf{x} \mathbf{v}^2(\mathbf{x}) &= \int d\mathbf{x} \left(\frac{1}{e} \mathbf{j}(\mathbf{x}) \right)^2 \\
&= \int d\mathbf{x} \left(\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \frac{\mathbf{p}_i}{m} \right) \right)^2 \\
&= \int d\mathbf{x} \frac{1}{4} \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \frac{\mathbf{p}_i}{m} \right) \\
&\quad \cdot \sum_j \left(\frac{\mathbf{p}_j}{m} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) + \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \frac{\mathbf{p}_j}{m} \right) \\
&= \int d\mathbf{x} \frac{1}{4} \sum_i \sum_j \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \frac{\mathbf{p}_j}{m} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) + \dots \right) \\
&\rightarrow \int d\mathbf{x} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) = \delta_{ij} \\
&= \frac{1}{4} \sum_i \sum_j \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\mathbf{p}_j}{m} \delta_{ij} + \dots \right) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m^2}
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Analog zu Finazzi *u. a.*³⁰ lässt sich die Auslenkung eines kleinen Volumens der Fermi-Flüssigkeit $\mathbf{s}(\mathbf{x}, t) \hat{=} \mathbf{x}$, die Stromdichte $\mathbf{j} = \mathcal{N} e \dot{\mathbf{s}}$ ($\dot{\mathbf{s}} \hat{=} \mathbf{v}$) und die Ladungsdichte $\rho = -\mathcal{N} e \nabla \cdot \mathbf{s}$ definieren. Mit diesen Definitionen und Gleichung 2.3, Gleichung 2.4 und Gleichung 2.5 lässt sich der mikroskopische Hamilton-Operator aus Gleichung 2.1 in einen mesoskopischen überführen:

$$H = \int \left(\underbrace{\frac{\mathcal{N} m}{2} \dot{\mathbf{s}}^2}_{\mathcal{T}} + \underbrace{\frac{1}{2c} j_u^* A^u}_{\mathcal{U}} \right) d\mathbf{x} \tag{2.6}$$

Der neue Hamilton-Operator beschreibt also nicht mehr das Verhalten der einzelnen Elektronen, sondern deren kollektives Verhalten im Kontinuum, also ihr plasmonisches Verhalten. Um den Hamilton-Operator weiter zu

Für Systeme mit vielen Teilchen ist eine Berechnung des mikroskopischen Hamilton-Operators fast ausgeschlossen. Deswegen ist ein Übergang ins Kontinuum vorteilhaft und bietet die Möglichkeit auch mit vielen Teilchen effizient umzugehen.³³

vereinfachen, wurden die kovarianten Vierer-Vektoren $j_u = (c\rho, \mathbf{j}) = \mathcal{N}e(-c\nabla\mathbf{s}, \dot{\mathbf{s}})$ und $A^u = (\phi, \mathbf{A})$ eingeführt³⁰. \mathcal{N} ist hierbei die gemittelte Elektronendichte. Um die Ströme und Potentiale zu berechnen, kann die vierdimensionale Wellengleichung in der Lorentz-Eichung ($\partial_u A^u = 0$) herangezogen werden³⁰:

Mit dem d'Alembert
Operator³⁰:
 $\square = \frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2$

$$\square A^u = 4\pi c j^u \quad (2.7)$$

Um die Wellengleichung zu lösen, hilft das Benutzen einer Green'schen Funktion $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t' - t)$, für die gilt^{30,32}:

$$\square G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t' - t) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t' - t) \quad (2.8)$$

Die Green'sche Funktion bezieht sich hierbei auf das vierdimensionale Potential innerhalb des Partikels. Dies hat zum einen die Folge, dass $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t' - t)$ auf dem Rand des Partikels verschwindet, und zum anderen lässt sich für ein homogenes Partikel $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t' - t) = G(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t' - t)$ setzen, da im Inneren keine Randflächen vorhanden sind³². Damit lässt sich das vierdimensionale Potential bestimmen³⁰:

$$A^u = \int G(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t' - t) j^u(\mathbf{x}', t') d\mathbf{x}' dt' \quad (2.9)$$

Gleichung 2.6 und Gleichung 2.9 beschreiben nun das Verhalten einer Fermiflüssigkeit ohne ohmsche Verluste (eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung wurde nicht berücksichtigt), aber mit radiativen Verlusten. Diese sind durch das retardierte Vierer-Potential A^u gegeben³⁰. Die Retardierung soll allerdings im weiteren Verlauf vernachlässigt werden, die ohmschen und radiativen Verluste werden dann später wieder eingebracht.

Indem man Gleichung 2.9 in die Dichte der potentiellen Energie $\mathcal{U} = \frac{1}{2c} j_u^* A^u$ einsetzt und über das Volumen des Partikels integriert, kann man die gesamte potentielle Energie berechnen³⁰:

$$\int \mathcal{U} d\mathbf{x} = \frac{1}{2c} \int G(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t' - t) j_u^*(\mathbf{x}, t) j^u(\mathbf{x}', t') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' dt' \quad (2.10)$$

Wie oben definiert, kann die Stromdichte \mathbf{j}^u mithilfe der Auslenkung $\mathbf{s}(\mathbf{x}, t)$ ausgedrückt werden, damit kann Gleichung 2.10 umgeschrieben und vereinfacht werden³⁰:

$$\int \mathcal{U} d\mathbf{x} = \frac{\mathcal{N}^2 e^2}{2c} \int c^2 \mathbf{s}^*(\mathbf{x}, t) \nabla_{\mathbf{x}} G(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t' - t) \nabla_{\mathbf{x}'} \mathbf{s}(\mathbf{x}', t') + G(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t' - t) \dot{\mathbf{s}}^*(\mathbf{x}, t) \dot{\mathbf{s}}(\mathbf{x}', t') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' dt' \quad (2.11)$$

Um die zeitliche Abhängigkeit zu behandeln, ist es naheliegend die Auslenkung als harmonische Oszillationen zu verstehen: $\mathbf{s}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{s}(\mathbf{x}) e^{i\omega t}$. Damit lässt sich Gleichung 2.11 weiter vereinfachen³⁰:

$$\int \mathcal{U} d\mathbf{x} = \frac{\mathcal{N}^2 e^2}{2c} \mathbf{s}^*(\mathbf{x}) \int c^2 [\nabla_{\mathbf{x}} G(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t' - t) \nabla_{\mathbf{x}'} + \ddot{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t' - t)] \mathbf{s}(\mathbf{x}') e^{-i\omega(t'-t)} d\mathbf{x} d\mathbf{x}' dt' \quad (2.12)$$

Mit Gleichung 2.8 lässt sich $\ddot{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t' - t)$ umschreiben³⁰:

$$\int \mathcal{U} d\mathbf{x} = \frac{\mathcal{N}^2 e^2}{2c} \mathbf{s}^*(\mathbf{x}) \int e^{-i\omega(t'-t)} [c^2 \nabla_{\mathbf{x}} G(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t' - t) \nabla_{\mathbf{x}'} + c^2 \nabla_{\mathbf{x}'}^2 G(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t' - t) + \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t' - t)] \mathbf{s}(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' dt' \quad (2.13)$$

Da die retardierte Green-Funktion $G(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t' - t)$ radiative Verluste umfasst, diese aber später in einem allgemeinen Rahmen eingeführt werden sollen, lässt sich folgende Annäherung treffen³⁰:

$$G(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t' - t) \approx G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t' - t)$$

Damit lässt sich die zeitliche Abhängigkeit aus Gleichung 2.13 eliminieren und man erhält:

$$\int \mathcal{U} d\mathbf{x} = \frac{\mathcal{N}^2 e^2}{2c} \mathbf{s}^*(\mathbf{x}) \int [c^2 \nabla_{\mathbf{x}} G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \nabla_{\mathbf{x}'} + c^2 \nabla_{\mathbf{x}'}^2 G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') + \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')] \mathbf{s}(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \quad (2.14)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung lässt sich als Eigenwertproblem auffassen:

$$\omega^2 \mathbf{s}(\mathbf{x}) = \frac{\mathcal{N} e^2}{mc} \int [c^2 \nabla_{\mathbf{x}} G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \nabla_{\mathbf{x}'} + c^2 \nabla_{\mathbf{x}'}^2 G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') + \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')] \mathbf{s}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \quad (2.15)$$

Damit ergibt sich die potentielle Energie zu:

$$\int \mathcal{U} d\mathbf{x} = \frac{1}{2} \mathcal{N} m \omega^2 \int \mathbf{s}^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (2.16)$$

Das Eigenwertproblem Gleichung 2.15 soll durch die orthonormalen Eigenfunktionen $\mathbf{q}_\omega(\mathbf{x})$ gelöst werden³⁰, so dass gilt:

$$\omega_\omega^2 \mathbf{q}_\omega(\mathbf{x}) = \frac{\mathcal{N} e^2}{mc} \int [c^2 \nabla_{\mathbf{x}} G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \nabla_{\mathbf{x}'} + c^2 \nabla_{\mathbf{x}'}^2 G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') + \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')] \mathbf{q}_\omega(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \quad (2.17)$$

Das heißt, dass jedes $\mathbf{q}_\omega(\mathbf{x})$ die normierte Auslenkung einer plasmonischen Mode ω mit der Frequenz ω_ω darstellt. Damit lässt sich der Betrag einer beliebigen Ladungsverteilung $\mathbf{s}(\mathbf{x}, t)$ als Summe über die Projektion mit den Moden $\mathbf{q}_\omega(\mathbf{x})$ darstellen:

$$|\mathbf{s}(\mathbf{x}, t)| = \sum_{\omega} \mathbf{s}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{q}_\omega(\mathbf{x}) \quad (2.18)$$

Dies ist möglich, da die $\mathbf{q}_\omega(\mathbf{x})$ normiert sind und somit den Betrag von $\mathbf{s}(\mathbf{x}, t)$ nicht ändern. Im Prinzip bedeutet dieses Vorgehen nichts anderes, als eine Fourier-Transformation durchzuführen, wie es z.B. in der Literatur verwendet wird, um die zweite Quantisierung von Phononen³⁴ oder Volumenplasmonen³⁵ zu bestimmen. Allerdings werden dort ebene

Wellen verwendet, was bei den genannten Anregungen gerechtfertigt ist, aber im Falle eines lokalisierten Plasmons ungültig wäre. Das heißt, die Auslenkung ist nun sozusagen im Frequenzraum ausgedrückt, und der Hamilton-Operator aus Gleichung 2.6 lässt sich ebenfalls umschreiben:

Wegen der
Orthogonalität von
 \mathbf{q}_ω gilt $\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{q}_2 = 0$
und somit
 $(\sum_\omega \mathbf{q}_\omega)^2 =$
 $\sum_\omega (\mathbf{q}_\omega)^2$

$$\begin{aligned} H &= \int \frac{\mathcal{N}m}{2} \dot{\mathbf{s}}^2 d\mathbf{x} + \int \frac{\mathcal{N}m}{2} \omega^2 \mathbf{s}^2 d\mathbf{x} \\ &= \frac{\mathcal{N}m}{2} \int \left\{ \left(\sum_\omega \dot{\mathbf{s}}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{q}_\omega(\mathbf{x}) \right)^2 + \left(\sum_\omega \omega \mathbf{s}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{q}_\omega(\mathbf{x}) \right)^2 \right\} d\mathbf{x} \\ &= \frac{\mathcal{N}m}{2} \sum_\omega \left\{ \int (\dot{\mathbf{s}}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{q}_\omega(\mathbf{x}))^2 + \omega^2 (\mathbf{s}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{q}_\omega(\mathbf{x}))^2 \right\} d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Nun können zwei generalisierte Koordinaten gewählt werden³⁰:

$$\begin{aligned} Q_\omega &= \frac{1}{\sqrt{V_p}} \int \mathbf{s}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{q}_\omega(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ P_\omega &= m \cdot \dot{Q}_\omega = \frac{m}{\sqrt{V_p}} \int \dot{\mathbf{s}}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{q}_\omega(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Mit deren Hilfe kann der Hamilton-Operator weiter vereinfacht werden³⁰:

$$H = \frac{N}{2} \sum_\omega \left(\frac{1}{m} P_\omega^2 + m\omega_\omega^2 Q_\omega^2 \right) \quad (2.21)$$

mit der Gesamtzahl an Elektronen $N = \mathcal{N}V_p$. Um im Sinne der zweiten Quantisierung fortzufahren, lassen sich die generalisierten Koordinaten Q_ω und P_ω als Operatoren auffassen, die eine Bose-Vertauschungsrelation erfüllen (korrigiert aus [30]):

$$[Q_\omega, P_{\omega'}] = i\hbar \frac{1}{N} \delta_{\omega\omega'} \quad (2.22)$$

Damit lassen sich Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren definieren^{30,34}:

$$\begin{aligned} a_\omega &= \sqrt{\frac{N}{2m\hbar\omega_\omega}} (m\omega_\omega Q_\omega + iP_\omega) \\ a_\omega^\dagger &= \sqrt{\frac{N}{2m\hbar\omega_\omega}} (m\omega_\omega Q_\omega - iP_\omega) \end{aligned} \quad (2.23)$$

Diese wiederum können umgeformt werden und man erhält eine neue Definition für die Operatoren Q_ω und P_ω (korrigiert aus [30]):

Es gilt³⁴:
 $[a_\omega^\dagger, a_{\omega'}^\dagger] = 0$
 $[a_\omega, a_{\omega'}] = 0$
 $[a_\omega, a_{\omega'}^\dagger] = \delta_{\omega\omega'}$

$$\begin{aligned} Q_\omega &= \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm\omega_\omega}} (a_\omega^\dagger + a_\omega) \\ P_\omega &= i\sqrt{\frac{m\hbar\omega_\omega}{2N}} (a_\omega^\dagger - a_\omega) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Setzen wir diese in den Hamilton-Operator aus Gleichung 2.21 ein, so können wir diesen durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausdrücken³⁴:

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{\omega} \frac{\hbar\omega_{\omega}}{4} \left(-(a_{\omega}^{\dagger} - a_{\omega})^2 + (a_{\omega}^{\dagger} + a_{\omega})^2 \right) \\
&= \sum_{\omega} \frac{\hbar\omega_{\omega}}{4} \left(-a_{\omega}^{\dagger}a_{\omega}^{\dagger} + a_{\omega}^{\dagger}a_{\omega} + a_{\omega}a_{\omega}^{\dagger} - a_{\omega}a_{\omega} \right. \\
&\quad \left. + a_{\omega}^{\dagger}a_{\omega}^{\dagger} + a_{\omega}^{\dagger}a_{\omega} + a_{\omega}a_{\omega}^{\dagger} + a_{\omega}a_{\omega} \right) \quad (2.25) \\
&= \sum_{\omega} \frac{\hbar\omega_{\omega}}{2} \left(a_{\omega}^{\dagger}a_{\omega} + a_{\omega}a_{\omega}^{\dagger} \right) \\
&= \sum_{\omega} \hbar\omega_{\omega} \left(a_{\omega}^{\dagger}a_{\omega} + \frac{1}{2} \right)
\end{aligned}$$

Dieser Hamilton-Operator beschreibt eine Summe aus ungekoppelten harmonischen Oszillatoren, wobei jeder Oszillator einer Plasmon-Mode entspricht. Um zu diesem Ergebnis zu kommen, mussten natürlich viele Vereinfachungen durchgeführt werden, z.B. wurden jegliche Verluste vernachlässigt. Das Einbringen einer Dämpfung würde die Frequenzen ω_{ω} der Moden verschieben, aber es lässt sich argumentieren³⁰, dass dieser Ansatz dennoch gerechtfertigt ist. Um den Hamilton-Operator tatsächlich zu bestimmen, müssen die Eigenmoden \mathbf{q}_{ω} mittels eines numerischen Verfahrens (z.B. FDTD³⁶) ausgerechnet werden. Für sphärische Partikel können die Eigenmoden auch mittels Mie-Theorie⁶ bestimmt werden, wie z.B. in Mueller *u. a.*³⁷.

Um die Wechselwirkung der Plasmonen mit Licht zu behandeln, betrachtet man zunächst das quantisierte Lichtfeld, das durch das folgende Vektorpotential (in Coulomb-Eichung) gegeben ist²⁹:

$$\mathbf{A}_{pt} = \sum_{\mathbf{k}j} \sqrt{\frac{\hbar 2\pi c^2}{\omega_{\mathbf{k}} V}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}j} \left(b_{\mathbf{k}j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} + b_{\mathbf{k}j}^{\dagger} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} \right) \quad (2.26)$$

Hierbei ist die Polarisierung der Lichtwelle mit dem Wellenvektor \mathbf{k} durch $\mathbf{u}_{\mathbf{k}j}$ gegeben, wobei j die zwei möglichen Polarisationsrichtungen indiziert. $b_{\mathbf{k}j}$ und $b_{\mathbf{k}j}^{\dagger}$ erfüllen die Bose-Vertauschungsrelation (wie a_{ω} und a_{ω}^{\dagger}) und sind die Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren des Lichtfeldes mit dem Wellenvektor \mathbf{k} . V ist ein Volumen, das die Lichtwelle enthält.

Das Vektorpotential \mathbf{A}_{pt} lässt sich, ähnlich wie in Gleichung 2.19, als Projektion über die Eigenmoden \mathbf{q}_{ω} darstellen³⁷:

$$A_{\omega} = \frac{1}{\sqrt{V_p}} \int \mathbf{A}_{pt}(\mathbf{x}', \omega_{\omega}) \cdot \mathbf{q}_{\omega}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \quad (2.27)$$

A_ω ist ebenfalls eine generalisierte Koordinate und die Wechselwirkung zwischen Photon und Plasmon kann durch die Substitution $P_\omega \rightarrow P_\omega - \frac{e}{c}A_\omega$ im Hamilton-Operator integriert werden³⁸:

$$\begin{aligned} H &= \frac{N}{2} \sum_{\omega} \left(\frac{1}{m} \left(P_\omega - \frac{e}{c} A_\omega \right)^2 + m\omega_\omega^2 Q_\omega^2 \right) \\ &= \frac{N}{2} \sum_{\omega} \left(\frac{1}{m} P_\omega^2 - 2 \frac{e}{mc} P_\omega A_\omega + \frac{e^2}{mc} A_\omega^2 + m\omega_\omega^2 Q_\omega^2 \right) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Daraus ergibt sich der Wechselwirkungsterm:

$$H_{pl-pt} = -\frac{Ne}{mc} \sum_{\omega} \left(P_\omega A_\omega - \frac{e}{2} A_\omega^2 \right) \quad (2.29)$$

Da hier nur lineare Effekte berücksichtigt werden sollen, kann der quadratische Term vernachlässigt werden³⁹ und man erhält³⁰:

$$H_{pl-pt} = -\frac{Ne}{mc} \sum_{\omega} P_\omega A_\omega \quad (2.30)$$

Der Wechselwirkungsterm kann mithilfe der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Photonen und Plasmonen ausgedrückt werden³⁰:

$$H_{pl-pt} = ie\hbar \sqrt{\frac{\pi N}{mV}} \sum_{\omega \mathbf{k} j} \sqrt{\frac{\omega_\omega}{ck}} \Theta_{\omega \mathbf{k} j} \cdot (b_{-\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^\dagger) (a_\omega - a_\omega^\dagger) \quad (2.31)$$

$$\text{mit } \Theta_{\omega \mathbf{k} j} = \frac{1}{\sqrt{V_p}} \int \mathbf{u}_{\mathbf{k} j} \cdot \mathbf{q}_\omega e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (2.32)$$

Gleichung 2.31 und Gleichung 2.32 reichen aus, um lineare Wechselwirkungen zwischen Photonen und Plasmonen vollständig zu beschreiben. Aus der Tatsache, dass in der Coulomb-Eichung $\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k} j} = 0$ gilt, lässt sich auch noch ein interessanter Schluss ziehen: Für Moden, bei denen \mathbf{q}_ω parallel zu \mathbf{k} ist, wie zum Beispiel Volumenplasmonen, gilt demnach $\Theta_{\omega \mathbf{k} j} = 0$ und somit können solche Moden nicht direkt mit Photonen angeregt werden.³⁰

Emission & Absorption

Um die Emission eines Photons durch den Zerfall eines Plasmons zu beschreiben, benötigt man zuerst den Anfangs- und den Endzustand des Systems:

$$\begin{aligned} \text{Anfangszustand: } |A\rangle &= |n_\omega, 0_{\mathbf{k} j}\rangle \\ \text{Endzustand: } |E\rangle &= \langle n_\omega - 1, 1_{\mathbf{k} j} | \end{aligned}$$

Hierbei ist n_ω die Anzahl der Plasmonen im Zustand ω , und demnach beschreibt der Anfangszustand n Plasmonen der Frequenz ω und kein Photon. Im Endzustand nimmt die Anzahl der Plasmonen um eins ab und

ein Photon der Energie $\hbar ck$ mit der Polarisation \mathbf{u}_j wird erzeugt. Dies lässt sich nun in Fermis goldene Regel einsetzen³⁰:

$$\begin{aligned} T &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle E | H_{pl-pt} | A \rangle|^2 \rho(E_E) \\ &\Downarrow \\ T_{\omega\mathbf{k}j} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n_\omega - 1, 1_{\mathbf{k}j} | H_{pl-pt} | n_\omega, 0_{\mathbf{k}j} \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_\omega - \hbar ck) \\ &= \frac{2\pi^2 Ne^2 \hbar}{mV} n_\omega |\Theta_{\omega\mathbf{k}j}|^2 \delta(\hbar\omega_\omega - \hbar ck) \end{aligned} \quad (2.33)$$

$T_{\omega\mathbf{k}j}$ ist die Übergangsrate, mit der ein Plasmon der Energie $\hbar\omega$ in ein Photon mit dem Wellenvektor \mathbf{k} und der Polarisation \mathbf{u}_j zerfällt. Um die gesamte Übergangsrate T_ω auszurechnen, muss $T_{\omega\mathbf{k}j}$ über alle möglichen \mathbf{k} und \mathbf{u}_j summiert werden.

Die Absorption eines Photons durch ein Plasmon wird durch die folgenden Anfangs- und Endzustände beschrieben:

$$\begin{aligned} \text{Anfangszustand: } |A\rangle &= |0, n_{\mathbf{k}j}\rangle \\ \text{Endzustand: } |E\rangle &= \langle 1, n_{\mathbf{k}j} - 1 | \end{aligned}$$

Hierbei ist $n_{\mathbf{k}j}$ die Anzahl der Photonen mit dem Wellenvektor \mathbf{k} und der Polarisation j . Die Absorption eines Photons ist der umgekehrte Prozess der vorhin gezeigten Emission eines Photons und die Anfangs- und Endzustände können wieder in Fermis goldene Regel eingesetzt werden. Man erhält³⁰:

$$T_{\omega\mathbf{k}j} = \frac{2\pi^2 Ne^2 \hbar}{mV} n_{\mathbf{k}j} |\Theta_{\omega\mathbf{k}j}|^2 \delta(\hbar\omega_\omega - \hbar ck) \quad (2.34)$$

Durch das Aufsummieren von $T_{\omega\mathbf{k}j}$ über alle plasmonischen Zustände ω und die Normierung über die Photonen-Intensität $I = \frac{cn_{\mathbf{k}j}}{V}$ ergibt sich der Absorptionsquerschnitt³⁰:

$$\sigma_{\mathbf{k}}(\omega) = \frac{2\pi^2 Ne^2}{mV} \sum_{\omega} |\Theta_{\omega\mathbf{k}j}|^2 \delta(\hbar\omega_\omega - \hbar ck) \quad (2.35)$$

Dämpfung

Die einschneidendste Näherung, die in den vorherigen Abschnitten getroffen wurde, ist die Vernachlässigung jeglicher Dämpfung bei der Beschreibung der Plasmonen. Dies zeigt sich in den Delta-Funktionen, die bei den Übergangsraten für die Emission und Absorption auftauchen. Um nachträglich die Dämpfung in das Modell zu integrieren, kann auch direkt an den Delta-Funktionen angesetzt werden. Diese repräsentieren Moden mit unendlicher Lebensdauer und dadurch verschwindender Linienbreite. Um eine endliche Linienbreite zu erreichen, kann die Delta-Funktion durch eine Lorentz-Funktion ersetzt werden, so ergibt sich z.B. für den Absorptionsquerschnitt aus Gleichung 2.35 folgende Darstellung³⁰:

$$\sigma_{\mathbf{k}}(\omega) = \frac{2\pi^2 Ne^2}{mV} \sum_{\omega} |\Theta_{\omega\mathbf{k}j}|^2 \frac{\Gamma_\omega}{\pi[(\omega - \omega_\omega)^2 + \Gamma_\omega^2]} \quad (2.36)$$

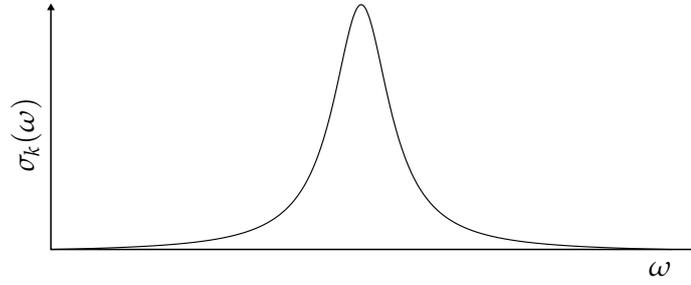


Abbildung 2.2: Lorentz-förmiger Absorptionsquerschnitt einer plasmonischen Mode.

Γ_ω ist die Lebensdauer des plasmonischen Zustandes ω und kann auch als Zerfallszeit $\tau_\omega = \frac{2\pi}{\Gamma_\omega}$ dargestellt werden. Damit ergibt sich dann für eine Eigenmode $\mathbf{s}_\omega(\mathbf{x}, t) = \mathbf{q}_\omega(\mathbf{x})e^{i(\omega_\omega + i\tau_\omega^{-1})t}$ eine endliche Lebensdauer. Die Zerfallszeit kann dann noch in verschiedene Beiträge zerlegt werden: $\tau_\omega^{-1} = \tau_{\omega, \text{rad}}^{-1} + \tau_{\omega, \Omega}^{-1}$, mit dem radiativen Anteil $\tau_{\omega, \text{rad}}$ und dem ohmschen Anteil $\tau_{\omega, \Omega}$.³⁰

In Abbildung 2.2 ist ein solcher Lorentz-förmiger Absorptionsquerschnitt dargestellt. Dies entspricht im Wesentlichen dem, was in experimentellen Messungen des Absorptionsquerschnitts auftritt^{40,41}.

Hybridisierung

Durch die Coloumb-Wechselwirkung können die plasmonischen Moden dicht beieinander liegender Nanostrukturen miteinander wechselwirken und es bilden sich hybridisierte Moden heraus. Als Vereinfachung ist es hilfreich sich auf zwei Nanostrukturen, A und B , und auf jeweils eine Mode, a und b , zu beschränken. Durch die Kopplung der plasmonischen Moden a und b entsteht ein neuer Zustand, bei dem das Plasmon über beide Partikel delokalisiert ist³⁰:

$$|\Psi\rangle = \alpha |1_a, 0_b\rangle + \beta |0_a, 1_b\rangle \quad (2.37)$$

Die Koeffizienten α und β lassen sich durch eine Minimierung der Energie des gekoppelten Zustandes bestimmen, welche sich über die Schrödinger-Gleichung bestimmen lässt⁴²:

$$\langle \Psi | H_{\text{ges}} | \Psi \rangle = E \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.38)$$

H_{ges} besteht aus den Hamilton-Operatoren der jeweiligen Nanostrukturen und einem Wechselwirkungsterm H_{ab} ⁴²:

$$H_{\text{ges}} = H_a + H_b - H_{ab} \quad (2.39)$$

Für den Wechselwirkungsterm soll $\langle \Psi | H_{ab} | \Psi \rangle = C(1 - \delta_{ab})$ gelten⁴².

Um die Energie zu minimieren, lässt sich als erstes die rechte Seite von Gleichung 2.38 vereinfachen:

$$\begin{aligned} E \langle \Psi | \Psi \rangle &= E (\alpha \alpha^* \langle 1_a, 0_b | 1_a, 0_b \rangle + \beta \beta^* \langle 0_a, 1_b | 0_a, 1_b \rangle \\ &\quad + \beta \alpha^* \langle 0_a, 1_b | 1_a, 0_b \rangle + \alpha \beta^* \langle 1_a, 0_b | 0_a, 1_b \rangle) \\ &= E (\alpha \alpha^* + \beta \beta^*) \end{aligned} \quad (2.40)$$

Es gilt:

$$\begin{aligned} \langle 1_a, 0_b | 1_a, 0_b \rangle &= 1 \\ \langle 0_a, 1_b | 0_a, 1_b \rangle &= 1 \\ \langle 0_a, 1_b | 1_a, 0_b \rangle &= 0 \\ \langle 1_a, 0_b | 0_a, 1_b \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Die linke Seite von Gleichung 2.38 ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H_{\text{ges}} | \Psi \rangle &= \alpha \alpha^* \langle 1_a, 0_b | H_a | 1_a, 0_b \rangle + \beta \beta^* \langle 0_a, 1_b | H_a | 0_a, 1_b \rangle \\ &\quad - \beta \alpha^* \langle 0_a, 1_b | H_{ab} | 1_a, 0_b \rangle - \alpha \beta^* \langle 1_a, 0_b | H_{ab} | 0_a, 1_b \rangle \\ &= \alpha \alpha^* \hbar \omega_a + \beta \beta^* \hbar \omega_b - \beta \alpha^* C - \alpha \beta^* C^* \end{aligned} \quad (2.41)$$

Mit beiden Seiten erhält man aus Gleichung 2.38:

$$(\alpha \alpha^* + \beta \beta^*) E = \alpha \alpha^* \hbar \omega_a + \beta \beta^* \hbar \omega_b - \beta \alpha^* C - \alpha \beta^* C^* \quad (2.42)$$

Für die Minimierung von E muss $\frac{\delta E}{\delta \alpha} = \frac{\delta E}{\delta \alpha^*} = 0$ und $\frac{\delta E}{\delta \beta} = \frac{\delta E}{\delta \beta^*} = 0$ gelten⁴². Durch das partielle Ableiten beider Seiten von Gleichung 2.42 erhält man dann zwei Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \alpha^*} = 0 &\rightarrow \alpha (E - \hbar \omega_a) + \beta C = 0 \\ \frac{\delta E}{\delta \beta^*} = 0 &\rightarrow \beta (E - \hbar \omega_b) + \alpha C^* = 0 \end{aligned} \quad (2.43)$$

Dieses lineare Gleichungssystem lässt sich auch als Matrix darstellen

$$\begin{pmatrix} E - \hbar \omega_a & C \\ C^* & E - \hbar \omega_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

und besitzt dann eine nicht-triviale Lösung, wenn die Determinante Null ist³⁰:

$$\det \begin{bmatrix} E - \hbar \omega_a & C \\ C^* & E - \hbar \omega_b \end{bmatrix} = 0 \quad (2.45)$$

Daraus lässt sich E berechnen:

$$\begin{aligned} (E - \hbar \omega_a)(E - \hbar \omega_b) - CC^* &= 0 \\ E^2 - E(\hbar \omega_a + \hbar \omega_b) - CC^* + \hbar^2 \omega_a \omega_b &= 0 \\ \Downarrow \\ E_{\pm} &= \frac{1}{2}(\hbar \omega_a + \hbar \omega_b) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\hbar \omega_a + \hbar \omega_b)^2 + 4 [CC^* - \hbar^2 \omega_a \omega_b]} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Aus der Wechselwirkung zwischen den Plasmon-Moden a und b entstehen also zwei neue Hybrid-Moden mit den Energien E_+ und E_- . Die Wechselwirkung der Plasmonen kann in erster Ordnung durch den

Austausch virtueller Photonen beschrieben werden, der Kopplungsterm C ist dann gegeben durch³⁰:

$$C = \frac{e^2}{\hbar m^2 c^2} N_A N_B \sum_{\mathbf{k}j} \left(\frac{\langle 1_a, 0_b, 0_{\mathbf{k}j} | P_a A_a | 0_a, 0_b, 1_{\mathbf{k}j} \rangle \langle 0_a, 0_b, 1_{\mathbf{k}j} | P_b A_b | 0_a, 1_b, 0_{\mathbf{k}j} \rangle}{\omega_a - \omega_b - \omega_k} + \frac{\langle 0_a, 1_b, 0_{\mathbf{k}j} | P_b A_b | 0_a, 0_b, 1_{\mathbf{k}j} \rangle \langle 0_a, 0_b, 1_{\mathbf{k}j} | P_a A_a | 1_a, 0_b, 0_{\mathbf{k}j} \rangle}{\omega_b - \omega_a - \omega_k} \right) \quad (2.47)$$

mit der Anzahl an Elektronen N_A und N_B auf den Nanostrukturen A und B , und den Eigenschaften des virtuellen Photons: Dem Wellenvektor \mathbf{k} , der Energie $\hbar\omega_k$ und der Polarisation \mathbf{u}_j . Mithilfe von Gleichung 2.24, Gleichung 2.27 und Gleichung 2.32 lässt sich C vereinfachen³⁰:

$$C = \frac{\hbar e^2 \pi}{m} \sqrt{N_A N_B \omega_a \omega_b} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{\omega_k V} \left(\frac{\Theta_{a\mathbf{k}j} \Theta_{b-\mathbf{k}j}}{\omega_b - \omega_a - \omega_k} + \frac{\Theta_{b\mathbf{k}j} \Theta_{a-\mathbf{k}j}}{\omega_a - \omega_b - \omega_k} \right) \quad (2.48)$$

Damit lässt sich die Hybridisierung auf die Eigenmoden \mathbf{q}_ω zurückführen und quantenmechanisch beschreiben. Eine qualitative Auseinandersetzung mit der Hybridisierung wird in Abschnitt 2.2 vorgenommen.

2.2 HYBRIDISIERUNG VON PLASMON-MODEN

Wie im vorherigen Abschnitt schon theoretisch beschrieben, führt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen benachbarten plasmonischen Nanostrukturen zu einer Hybridisierung ihrer Moden. Das erste Modell wurde von Prodan *u. a.*⁴³ vorgestellt und zeigt, dass die Hybridisierung von Plasmon-Moden analog zu der Molekülorbitaltheorie behandelt werden kann. In Abbildung 2.3 ist das Hybridisierungsschema der Dipol-Moden zweier Kugeln dargestellt. Rechts und links ist die Ladungsverteilung der einzelnen Kugeln durch die Plus- und Minuszeichen angedeutet. Wird der Abstand zwischen den Kugeln klein genug, dass ihre Nahfelder miteinander koppeln können, bilden sich zwei hybride Moden aus, die ähnlich zur Molekülorbitaltheorie als bindend/symmetrisch und anti-bindend/anti-symmetrisch angesehen werden können. Die Mode, bei der die Dipole der einzelnen Kugeln gegeneinander gerichtet sind, entspricht der anti-symmetrischen Mode und der Dipol der gesamten Mode verschwindet im Fernfeld. Deswegen wird diese Mode auch „dark“ (dunkel) oder „subradiant“ genannt. Energetisch liegt sie höher als die Dipol-Mode der einzelnen Kugel. Die Mode, bei der die Dipole der Kugeln gleichgerichtet bzw. symmetrisch sind, hat eine niedrigere Energie und zeigt im Fernfeld einen nicht verschwindenden Dipol. Sie wird auch „bright“ (hell) oder „superradiant“

genannt und liegt energetisch tiefer als die Dipol-Mode der einzelnen Kugel.^{20,22,44}

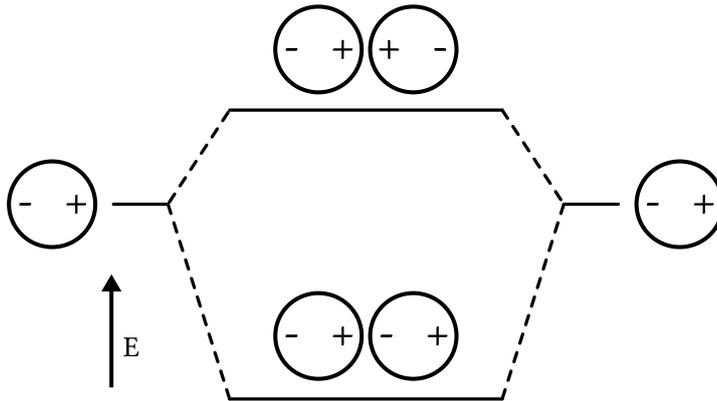


Abbildung 2.3: Schema der Hybridisierung der Dipol-Moden zweier Kugeln.

In Abbildung 2.4 sind die Spektren der Streuquerschnitte einer einzelnen Goldkugel und eines Goldkugel-Dimers (2 nm Abstand der Kugeln) zu sehen. Die Spektren wurden mithilfe von MNPBEM^{45,46} in Matlab simuliert (für mehr Details siehe Unterabschnitt 4.2.3). Als umgebendes Medium wurde Luft ($n = 1$) gewählt. Der Durchmesser beträgt 90 nm für alle Kugeln, die Strukturen wurden senkrecht von oben mit einer ebenen Welle beleuchtet. Die Spektren wurden durch die Integration der in die obere Hemisphäre abgestrahlten Intensität berechnet. Beim Vergleichen der beiden Spektren sieht man direkt, dass die Hybridisierung einen großen Einfluss auf die plasmonischen Resonanzen hat und der Streuquerschnitt des Dimers ($\sim 8 \cdot 10^6 \text{ nm}^2$) ungefähr um eine Größenordnung höher ist als der der einzelnen Kugel ($\sim 0.6 \cdot 10^6 \text{ nm}^2$). Das Dimer zeigt zwei Resonanzen (bei 523 nm und 612 nm), wohingegen die einzelne Kugel nur eine Resonanz (bei 529 nm) zeigt.

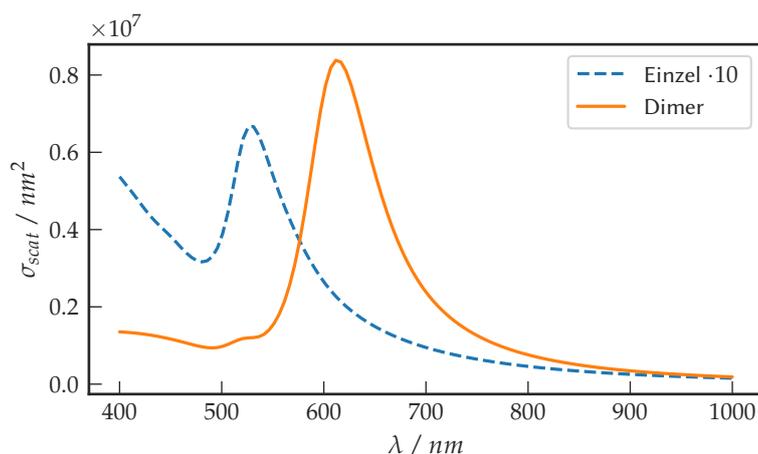


Abbildung 2.4: Simulierte Streuspektren einer einzelnen Kugel (blau) und eines Dimers mit einem Abstand von 2 nm zwischen den Kugeln (orange).

Um die Spektren besser zu verstehen, lohnt es sich einen Blick auf die Oberflächenladung zu werfen. In Abbildung 2.5 ist ein Spektrum der maximalen Oberflächenladung dargestellt. Zu jedem Peak im Spektrum des Streuquerschnitts ist auch bei der Oberflächenladung ein entsprechender Peak zu sehen, nur spektral etwas verschoben⁴⁷. Die einzelne Kugel hat eine Resonanz bei 536 nm (E1), das Dimer eine bei 632 nm (D1) und eine weitere bei 541 nm (D2). Auch hier sieht man, dass das Dimer eine um etwa eine Größenordnung höhere maximale Oberflächenladung als die einzelne Kugel zeigt (D1: $\sim 14 \frac{C}{nm^2}$, D2: $\sim 8 \frac{C}{nm^2}$, E1: $\sim 0.4 \frac{C}{nm^2}$).

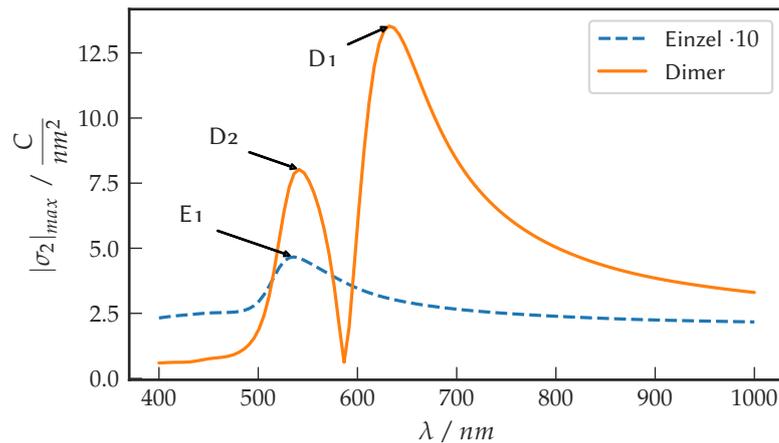


Abbildung 2.5: Simulierte Spektren der maximalen Oberflächenladung einer einzelnen Kugel (blau) und eines Dimers (orange).

Den Charakter dieser Resonanzen kann man anhand der in Abbildung 2.6 dargestellten Verteilung der Oberflächenladung feststellen. E1 zeigt die typische Ladungsverteilung eines Dipols und entspricht damit der in Abbildung 2.3 angedeuteten Ladungsverteilung der Dipol-Mode einer einzelnen Kugel. D1 ist die dazugehörige Hybrid-Mode des Dimers, in diesem Fall, wie in Abbildung 2.6 zu sehen, ebenfalls mit einem effektiven Dipol und somit hell bzw. superradiant. Die dunkle, subradiante Mode ist in dieser Simulation weder im Spektrum des Streuquerschnitts, noch bei der Oberflächenladung sichtbar, da sie sich wegen ihres im Fernfeld verschwindenden Dipolmoments nur sehr schwer aus diesem heraus anregen lässt.

Entsprechend der schematischen Darstellung ist auch die Energie von D1 geringer als die von E1, was sowohl im Spektrum der Streuung als auch im Spektrum der maximalen Oberflächenladung sichtbar ist. D2 hingegen zeigt eine komplizierte Ladungsverteilung und entspricht einem hybridisierten Quadrupol, worauf nicht weiter eingegangen werden soll. Die Oberflächenladungsverteilungen in Abbildung 2.6 zeigen auch, dass die hybridisierte Dipol-Mode die Ladungen und damit das Nahfeld innerhalb des Raumes zwischen den Kugeln konzentriert.

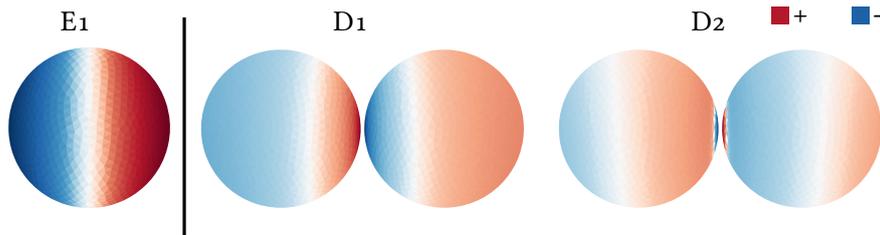


Abbildung 2.6: Simulierte Verteilung der Oberflächenladung für die Dipol-Mode E1 einer einzelnen Kugel und für die Dipol-Mode D1 und die Quadrupol-Mode D2 eines Dimers.

Da die Coulomb-Wechselwirkung eine starke Abhängigkeit von dem Abstand der wechselwirkenden Strukturen besitzt, erwartet man dementsprechend auch, dass die Spektren der Dimere ebenfalls stark vom Abstand zwischen den Kugeln abhängen. Dieser Umstand wurde von Jain *u. a.*⁴⁸ genutzt, um die plasmon ruler equation (PRE) zu entwickeln. Diese Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Abstand eines Dimers und der Verschiebung der Resonanzwellenlänge der Dipol-Mode, und es gilt folgende Formel⁴⁸:

$$\lambda = a \cdot e^{\frac{-s/D}{\tau}} + \lambda_0 \quad (2.49)$$

mit der Resonanzwellenlänge λ , dem Abstand des Dimers s , dem Durchmesser der Kugeln D , der Zerfallskonstante τ und der Resonanzwellenlänge λ_0 für $s \rightarrow \infty$. Die Parameter a , λ_0 und τ müssen hierbei durch einen Fit bestimmt werden. Dann lässt sich der Abstand zwischen den Kugeln optisch über die Position der Resonanz bestimmen⁴⁹⁻⁵⁵. τ ist ein Maß dafür, wie empfindlich die Resonanzwellenlänge auf eine Änderung des Abstandes reagiert, so führt bei einem kleinen τ eine kleine Änderung des Abstandes zu einer großen Änderung der Resonanzwellenlänge.

2.3 OBERFLÄCHENVERSTÄRKTE RAMAN-SPEKTROSKOPIE

Raman-Streuung bezeichnet die inelastische Streuung von Photonen an Phononen, was sich meistens auf die Streuung an Molekülschwingungen bezieht. Dabei können die Photonen sowohl am Grundzustand als auch an einem angeregten Zustand inelastisch streuen und verlieren bzw. gewinnen dadurch an Energie. Bei der Raman-Spektroskopie werden monochromatische Photonen verwendet, und das resultierende Raman-Spektrum zeigt Peaks bei den Energien, an denen die Photonen an den Phonon-Banden gestreut wurden. Insbesondere große Moleküle zeigen viele verschiedene charakteristische Eigenschwingungen, und können mithilfe der Raman-Spektroskopie identifiziert werden.

Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie, im Englischen Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS), wurde erstmals von Fleischmann *u. a.*⁵⁶ gemessen. Die Autoren stellten fest, dass ihre Raman-Messung von Molekülen auf einer rauen Metall-Elektrode unerwartet hohe Intensitäten

zeigte. Die Erklärung für dieses Phänomen konnten später Jeanmaire *u. a.*⁵⁷ sowie Albrecht *u. a.*⁵⁸ liefern: Raue metallische Oberflächen bilden aufgrund plasmonischer Effekte erhöhte Nahfelder aus (siehe Abschnitt 2.1). An Molekülen, die innerhalb dieser lokalen Feld-Überhöhung liegen, können nun deutlich mehr Photonen gestreut werden und somit kann die Raman-Intensität um viele Größenordnungen gesteigert werden.

Eine noch präzisere Analyse wird z.B. von Kneipp *u. a.*⁵⁹ geliefert: Die Intensität der „normalen“ Raman-Streuung I_{NRS} kann durch folgende Formel berechnet werden⁵⁹:

$$I_{NRS}(\nu_s) = N \cdot I(\nu_L) \cdot \sigma_{free}^R$$

Hierbei ist ν_s die Frequenz des gestreuten Lichts, N die Anzahl an Raman-aktiven Molekülen innerhalb des bestrahlten Volumens, $I(\nu_L)$ die Intensität des anregenden Lasers bei der Frequenz ν_L , und σ_{free}^R der Raman-Streuquerschnitt eines einzelnen Moleküls. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 2.7 (a) dargestellt. Für die oberflächenverstärkte Raman-Streuung muss dieser Zusammenhang erweitert werden⁵⁹:

$$I_{SERS}(\nu_s) = N' \cdot I(\nu_L) \cdot |A(\nu_L)|^2 \cdot |A(\nu_s)|^2 \cdot \sigma_{ads}^R$$

Hier sind ν_s und $I(\nu_L)$ gleich definiert wie zuvor, N' die Anzahl der an der Metalloberfläche adsorbierten Moleküle, $A(\nu_L)$ und $A(\nu_s)$ sind die Feldverstärkungen bei der Wellenlänge des anregenden Lasers und bei der Stokes-Wellenlänge, σ_{ads}^R ist der Raman-Streuquerschnitt der adsorbierten Moleküle. Dies ist auch in Abbildung 2.7 (b) veranschaulicht.

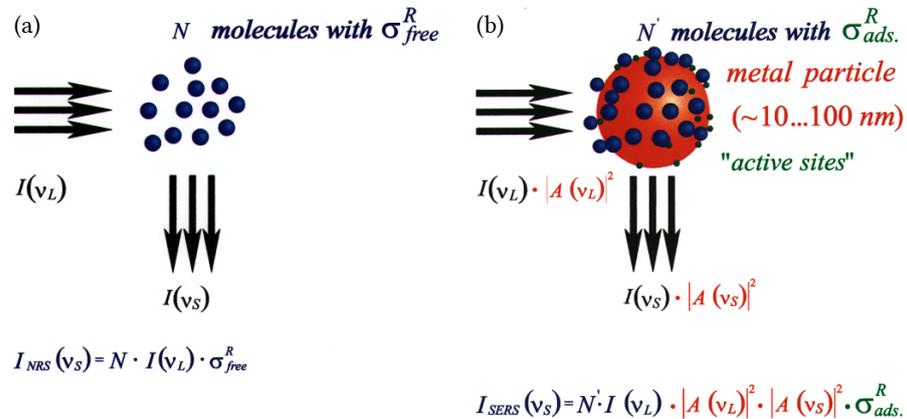


Abbildung 2.7: Schematischer Vergleich zwischen normaler Raman-Streuung (a) und oberflächenverstärkter Raman-Streuung (b), bearbeitet aus [59].

Den größten Unterschied zur normalen Raman-Streuung bilden die Faktoren $A(\nu_L)$ und $A(\nu_s)$. Geht man davon aus, dass die Laser- und die Stokes-Wellenlänge nahe beieinander liegen, lässt sich die Formel vereinfachen:

$$I_{SERS}(\nu) \approx N' \cdot I(\nu) \cdot |A(\nu)|^4 \cdot \sigma_{ads}^R$$

Das heißt, dass eine plasmonische Feldverstärkung das SERS-Signal in vierter Potenz erhöht, was z.B. die Raman-Messung einzelner Moleküle möglich macht⁵⁹. Eine weitere Besonderheit von SERS ist auch, dass sich der Streuquerschnitt σ_{ads}^R von dem normalen Streuquerschnitt σ_{free}^R unterscheiden kann. Die im Metall durch den plasmonischen Effekt angeregten Elektronen können an manchen Stellen (sog. „active sites“) direkt die Moleküle anregen, anstatt den Umweg über das Nahfeld zu nehmen. Dies wird chemischer SERS-Effekt genannt und bewirkt ebenfalls eine Verstärkung des Raman-Signals⁵⁹.

Um SERS mikroskopisch zu verstehen, reicht das im Vorherigen gezeigte Modell allerdings nicht aus. Hierfür müssen auch die quantenmechanischen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Einen anschaulichen Zugang dazu bietet Fermis goldene Regel⁶⁰:

$$\lambda_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle j | H_{WW} | i \rangle|^2 \rho(E_j)$$

Sie beschreibt die Übergangsrate λ eines Zustandes i in den Zustand j , der durch die Wechselwirkung H_{WW} verursacht wird. Die Übergangsrate ist dabei auch von der Zustandsdichte $\rho(E_j)$ bei der Energie des Zustandes j abhängig, je größer die Zustandsdichte, umso höher die Übergangsrate. Im Fall von SERS wird z.B. die Übergangsrate einer Molekülschwingung in ein freies Photon über ein Plasmon durch die hohe lokale Zustandsdichte (englisch: local density of states (LDOS)) plasmonischer Nanostrukturen stark erhöht⁶¹. Dieser Ansatz ist für Raman-Spektroskopie generell nützlich, so zeigen z.B. Hümmer *u. a.*⁶², dass auch mit einem Mikroresonator ohne plasmonische Effekte eine Verstärkung des Raman-Signals stattfindet. Es zeigt sich, dass für SERS, gerade wenn wie in dieser Arbeit Dimere verwendet werden, eine quantenmechanische Theorie gebraucht wird. So konnten z.B. Roelli *u. a.*⁶³ mithilfe eines quantenmechanischen Ansatzes die Wechselwirkung zwischen den Molekülschwingungen und einem plasmonischen Resonator (in diesem Fall ein Dimer) bestimmen und damit die experimentellen Daten von Zhu *u. a.*⁶⁴ theoretisch untermauern.

2.4 RAMAN-VERSTÄRKUNG VON GEKOPPELTEN NANOPARTIKELN

Der Streuquerschnitt der Raman-Emission von Molekülen ist sehr klein, weswegen entweder lange Belichtungszeiten oder viele Moleküle benötigt werden, um ein hohes Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen. Nutzt man die plasmonischen Eigenschaften von einzelnen metallischen Nanostrukturen, so kann die Signal-Ausbeute um mehrere Größenordnungen verbessert werden (siehe dazu Abschnitt 2.3). Durch das Koppeln von plasmonischen Nanostrukturen kann diese Verstärkung nochmals verbessert werden (siehe dazu Abschnitt 2.2), und so ist es zum Beispiel möglich das Raman-Signal einzelner Moleküle zu messen⁶⁶.

Der Hauptgrund der enormen Verstärkung liegt in dem hohen Nahfeld, das plasmonische Nanostrukturen erzeugen. Für Einzel-Strukturen hängt dieses Nahfeld direkt mit der Streuung der Struktur ins Fernfeld zusammen⁴⁷.

*Raman-Streuquerschnitt von N_2 ⁶⁵:
 $\sim 10^{-16} \text{ nm}^2$
 Rayleigh-Streuquerschnitt eines Gold-Scheibchens mit 100 nm Durchmesser⁴⁰:
 $\sim 10^4 \text{ nm}^2$*

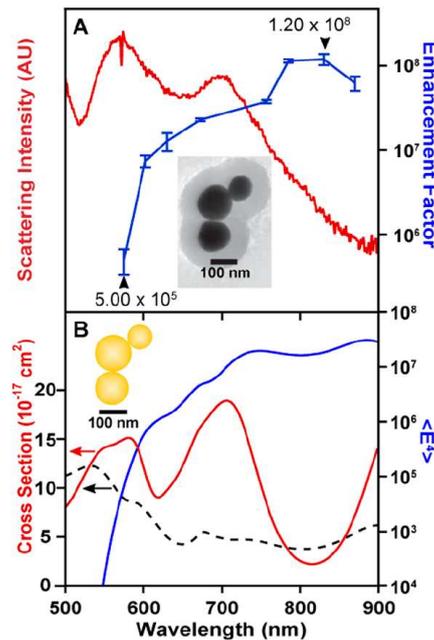


Abbildung 2.8: Streuspektren und Raman-Verstärkung einer gekoppelten Nanostruktur mit Simulationen, aus [74]. In A sind die experimentellen Daten gezeigt: In Rot das Streuspektrum der Struktur und in Blau der Verstärkungsfaktor. Bei B handelt es sich um Simulationen, hier ist der Streuquerschnitt (blau), die quadratische Intensität im Nahfeld (rot) und der Absorptionsquerschnitt (schwarz) gezeigt.

Dieser Zusammenhang ist bei Einzel-Strukturen auch bei SERS-Messungen direkt zu sehen⁶⁷. Werden solche Experimente mit gekoppelten Strukturen durchgeführt, zeigt sich aber, dass in diesem Fall kein Zusammenhang zwischen der Raman-Verstärkung (also dem Nahfeld) und dem Fernfeld besteht⁶⁸⁻⁷⁴. Im Folgenden soll hierzu auf die Ergebnisse aus Kleinman *u. a.*⁷⁴ näher eingegangen werden. In Abbildung 2.8 A ist das Streuspektrum einer aus drei Gold-Kolloiden bestehenden Nanostruktur zu sehen. Zusätzlich ist die Raman-Verstärkung bei verschiedenen Wellenlängen aufgetragen. Es fällt auf, dass die höchste Raman-Verstärkung in einem Bereich stattfindet, in dem die Streuung ein Minimum zeigt. Dies wird auch von den Simulationen in Abbildung 2.8 B bestätigt.

Dies wird verständlich, wenn man das simulierte Nah- und Fernfeld, wie in Abbildung 2.9 gezeigt, betrachtet. Sowohl das Nah- als auch das Fernfeld zeigen bei der Resonanz bei 708 nm hohe Amplituden. Geht man nun aber zum Bereich der höchsten Raman-Verstärkung bei 820 nm, so sieht man, dass das Nahfeld immer noch eine hohe Intensität besitzt, das Fernfeld aber unterdrückt ist. Das heißt, dass für gekoppelte Strukturen hohe Nahfelder möglich sind, auch wenn im Fernfeld keine Resonanz sichtbar ist.

Ein weiterer Mechanismus zeigt sich, wenn man die Abstrahlung eines zwischen den Kolloiden platzierten Dipols simuliert. In Abbildung 2.10 sind Spektren der abgestrahlten Leistung zweier Dipole, einer zwischen dem oberen und mittleren, und einer zwischen dem mittleren und unteren

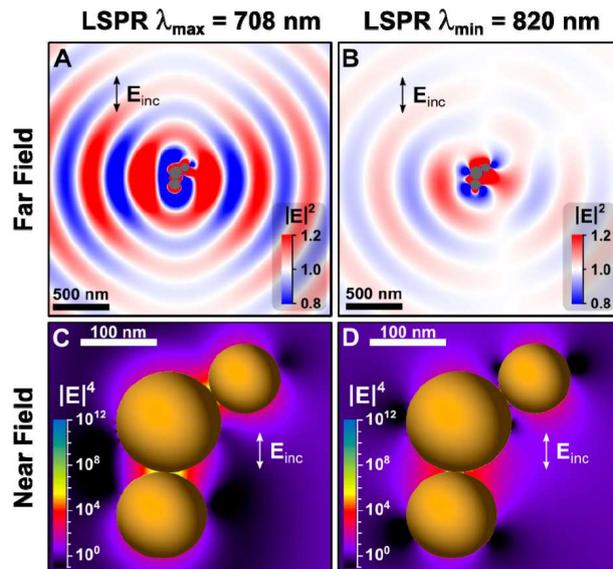


Abbildung 2.9: Simulation des Nah- und Fernfeldes einer gekoppelten Nanostruktur, aus [74]. A und C zeigen das Nah- und Fernfeld bei der Wellenlänge der Plasmonenresonanz (708 nm), B und D zeigen das Nah- und Fernfeld neben der Plasmonenresonanz an der Stelle an der die Streuung minimal ist (820 nm).

Kolloid, zu sehen. Es zeigt sich, dass die Abstrahlung der beiden Dipole ähnlich ist, und dass beide im Bereich um 850 nm ein Maximum besitzen, wiederum an einer Stelle, an der die gestreute Intensität sowohl in der Simulation als auch im Experiment gering ausfällt. Die Dipole sind hierbei als Modell für ein angeregtes Raman-Molekül anzusehen, und die Intensität der Abstrahlung kann als Effektivität angesehen werden, mit der die Raman-Streuung ins Fernfeld übertragen werden kann. Auch hier zeigt sich, dass eine effektive Kopplung ans Fernfeld unabhängig vom Streuquerschnitt einer Nano-Struktur stattfinden kann.

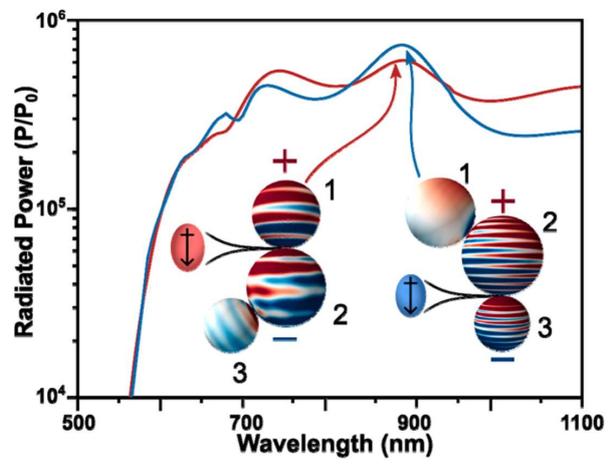


Abbildung 2.10: Simulation der Abstrahlung eines Dipols ins Fernfeld, platziert an verschiedenen Stellen einer gekoppelten Nanostruktur, aus [74].

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die verwendeten Versuchsaufbauten und Prozesse gegeben werden. Dies umfasst das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Herstellungsverfahren für Nano-Säulen mit hohem Aspektverhältnis sowie die für eng beieinanderliegende Strukturen benötigte Nahbereichskorrektur. Außerdem soll ein Einblick in die verwendeten Messmethoden gegeben werden.

3.1 HERSTELLUNG VON NANO-SÄULEN

Die Herstellung von Nano-Säulen beginnt mit der Herstellung einer Lackmaske mithilfe der ESL. Diese sollte dabei ungefähr doppelt so hoch sein wie die gewünschte Höhe der Säulen, da sonst die Gefahr besteht, dass die Säulen beim Lift-Off mit abgelöst werden. Allerdings hat eine solche relativ dicke Lackschicht den Nachteil, dass die Auflösung verringert wird und somit keine kleinen Strukturgößen möglich sind. Um diesen Nachteil zu umgehen, kann die Lackschicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) mit zwei verschiedenen mittleren molaren Massen aufgebaut werden. In dieser Arbeit wurde ein auf Chen *u. a.*⁷⁵ und Chen⁷⁶ basierender und von Christoph Dreser weiterentwickelter Prozess zur Herstellung einer solchen Lackschicht verwendet. Die Lackschicht besteht hierbei aus mehreren Lagen (bis zur gewünschten Höhe) niedrig-molarem PMMA (90k) und einer Deckschicht aus hoch-molarem PMMA (410k). Die Auflösung wird jetzt nur durch die dünne (~ 100 nm) Deckschicht bestimmt, da die Löslichkeit des niedrig-molaren PMMA höher ist und somit die Deckschicht beim Entwickeln unterhöhlt wird. Dies bietet außerdem den Vorteil eines zuverlässigeren und schnelleren Lift-Offs.

In Abbildung 3.7 ist der komplette Prozess zur Herstellung von Nano-Säulen skizziert. Zuerst wird eine mehrlagige Lackschicht, wie oben beschrieben, auf das Substrat aufgebracht. Danach wird der Lack mittels Elektronenstrahl belichtet. Nach dem Entwickeln ist der Lack mit dem gewünschten Muster strukturiert, in diesem Fall kreisförmige Löcher in verschiedener Anordnung. Die Lackmaske wird nun im Vakuum mithilfe thermischen Verdampfens mit Gold beschichtet. Beim Aufdampfen wachsen die Löcher langsam zu, was zu kegelförmigen Strukturen auf dem Substrat führt^{77,78} und die maximal erreichbare Höhe der Strukturen begrenzt. Um nun höhere Strukturen herzustellen, wird als nächstes das Gold auf den Löchern durch Ionenstrahlätzen wieder entfernt, so dass in einem weiteren Metallisierungsschritt eine weitere Lage Gold aufgebracht werden kann. So kann die Höhe der Strukturen verdoppelt werden, was zu säulenförmigen

Strukturen führt. In Abbildung 3.2 ist ein so hergestelltes Säulenpaar zu sehen.

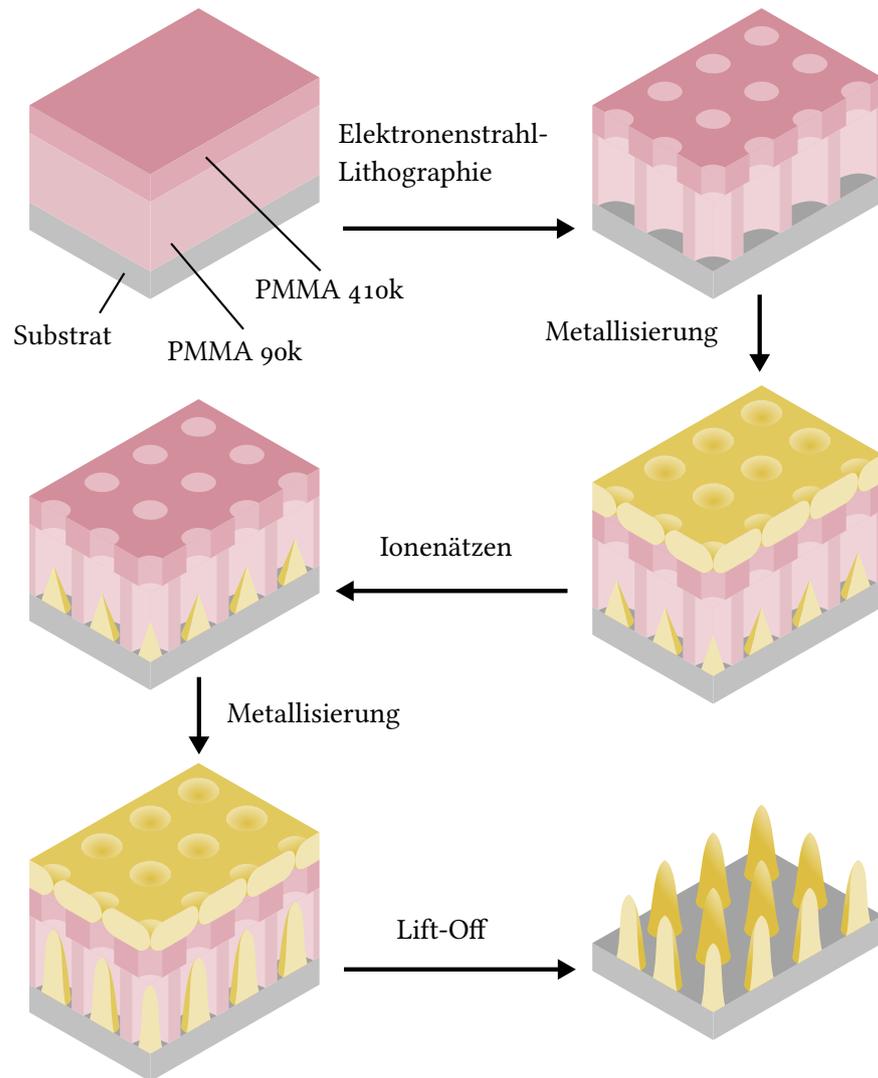


Abbildung 3.1: Prozess-Schema zur Herstellung von Nano-Säulen.

Da das Ionenstrahlätzen sehr zeitaufwändig ist und nicht immer reproduzierbare Ergebnisse lieferte, wurde nach einer Alternative gesucht, um die aufgedampfte Goldschicht zu entfernen. Es stellte sich heraus, dass mit Hilfe eines handelsüblichen Klebebandes^a die Goldschicht zuverlässig entfernt werden konnte. Das Vorgehen ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Auf die Probe sollte direkt nach dem Aufdampfen der Klebestreifen gleichmäßig aufgebracht und leicht angedrückt werden. Mit dem Abziehen des Klebestreifens wird dann auch der Goldfilm von der strukturierten Lackschicht entfernt. Wichtig ist, dass das Gold nicht zu stark auf der Lackschicht haftet: Wird z.B. der Lack vor dem Aufdampfen mit Sauerstoffplasma behandelt, bleibt die Goldschicht auf dem Lack. Durch

^a Die besten Ergebnisse wurden mit tesa[®] Doppelband erzielt.

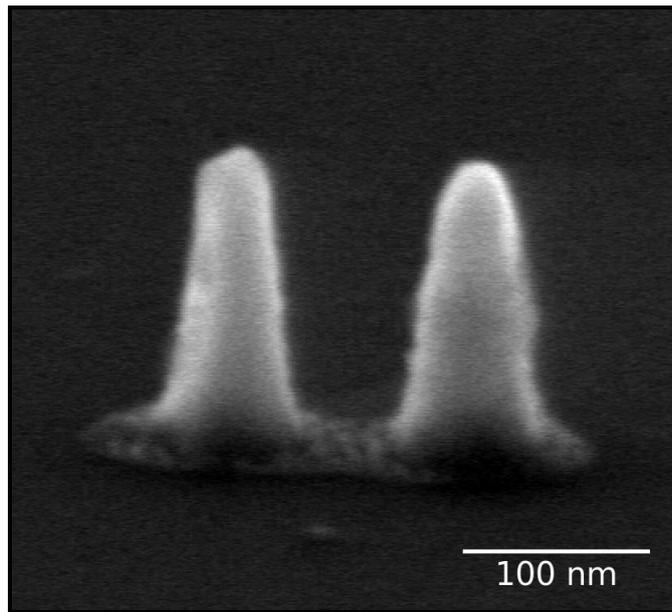


Abbildung 3.2: REM-Aufnahme eines Gold-Säulenpaares mit einem Aspektverhältnis von ~ 2.5 (Basisdurchmesser 70 nm, Höhe 170 nm). Die Aufnahme erfolgte unter einem Winkel von 75° .

das Abspülen der Probe mit Wasser nach dem Sauerstoffplasma kann die Haftung wieder soweit reduziert werden, dass die Goldschicht mit dem Klebestreifen abgezogen werden kann.

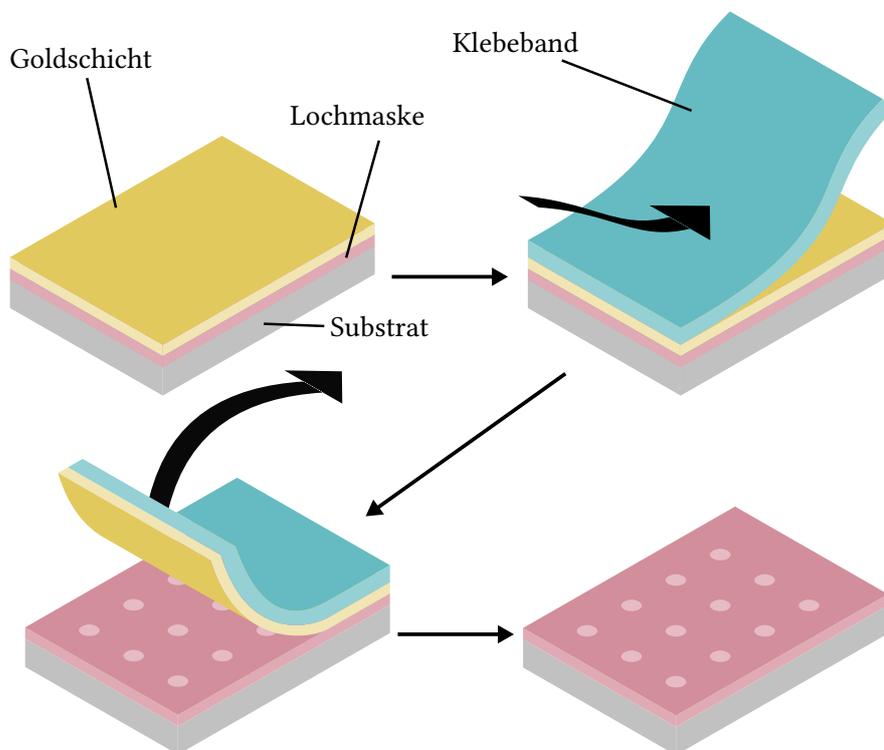


Abbildung 3.3: Schema des Klebeband-Lift-Offs.

3.2 NAHBEREICHSKORREKTUR

Die Herstellung von eng nebeneinanderliegenden Nanostrukturen mittels ESL erfordert eine genaue Kontrolle der Dosis im Nahbereich, da die Elektronen vorwärts und rückwärts gestreut werden und somit die Dosis auf einen relativ breiten Bereich verteilt wird²³. Üblicherweise wird eine solche Verteilung durch eine Addition von mehreren Gauß-Funktionen (oder auch Exponentialfunktionen) gebildet und die Parameter der einzelnen Funktionen an gemessene Daten angepasst. In Abbildung 3.4 ist eine solche Dosis-Verteilung zu sehen, sowohl die Funktion als auch die angepassten Parameter wurden aus Aya *u. a.*⁷⁹ entnommen.

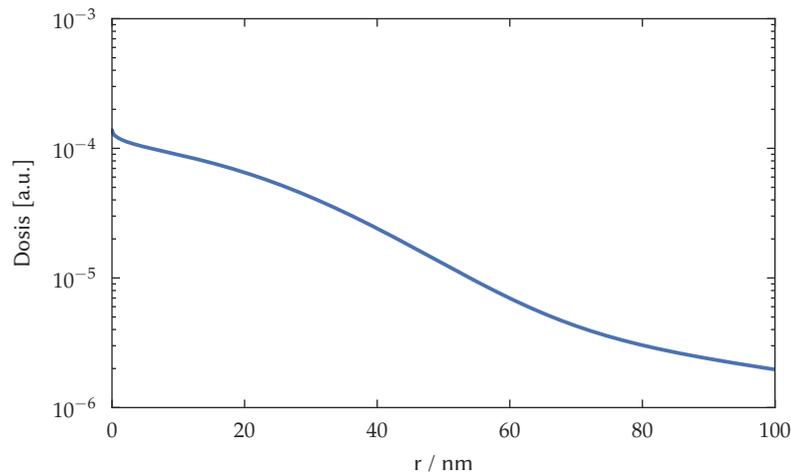


Abbildung 3.4: Dosis-Verteilung mit Vorwärts- und Rückwärtsstreuung bei der ESL von PMMA auf Silizium, in Abhängigkeit des Abstandes r von der Strahlmitte. Die Verteilungsfunktion sowie die Parameter stammen aus Aya *u. a.*⁷⁹.

Möchte man nun eine Struktur belichten, die aus mehreren Belichtungspunkten aufgebaut ist, so wird man, sofern man jedem Punkt die gleiche Dosis zuordnet, ein verschwommenes Resultat erhalten, da die Dosis eben nicht punktförmig, sondern in einer breiten Verteilung an den Lack abgegeben wird. Es existieren verschiedene Verfahren, um die Dosis der einzelnen Punkte oder die Form der zu belichtenden Struktur so zu ändern, dass man das gewünschte Ergebnis erhält^{80,81}. Allerdings ist die Implementierung meistens nicht einfach, und nicht alle Methoden liefern für sehr kleine Strukturen zuverlässige Ergebnisse. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit eine auf einem evolutionären Algorithmus basierende Methode zur Nahbereichskorrektur von kleinen Strukturen entwickelt.

Evolutionäre Algorithmen eignen sich für die Minimierung von nichtlinearen Funktionen $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ mit hochdimensionalen Parameterräumen, da sie, anders als z.B. gradientenbasierte Algorithmen, schon am Anfang der Iteration einen Großteil des Parameterraums abdecken können und somit die Chance, ein lokales Minimum anstatt des globalen zu finden,

verringert wird. Zunächst wird eine zufällige Population aufgestellt, wobei jedes Individuum einen Punkt $p \in \mathbb{R}^n$ im Parameterraum darstellt. Nun wird für jedes Individuum die "Fitness" bestimmt (in der Regel die Summe der Abweichungen), dann werden die Individuen mit der besten Fitness rekombiniert, danach wird die Population abhängig von der gewünschten Mutationsrate mutiert. Dieser Prozess wird solange wiederholt, bis die Fitness unter einen bestimmten Wert gefallen ist. Das Individuum mit der niedrigsten (besten) Fitness repräsentiert nun das gefundene Minimum⁸².

Bei dem für diese Arbeit entwickelten Algorithmus besteht der Parameterraum aus den Dosen aller zu belichtenden Punkte, ein Individuum wird durch $b \in \mathbb{R}^n$ definiert. Für das Bestimmen der Fitness wird an definierten Messpunkten $m \in \mathbb{R}^l$ die Dosis ausgerechnet, welche über die Verteilungsfunktion (aus [79])

$$d(r) = \frac{1}{\pi(1 + \eta_1 + \eta_2)} \left\{ \frac{1}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\alpha^2}\right) + \frac{\eta_1}{\beta^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\beta^2}\right) + \frac{\eta_2}{24\gamma^2} \exp\left(-\sqrt{\frac{r}{\gamma}}\right) \right\}$$

abhängig vom Abstand von jedem belichteten Punkt dort ankommt. η_1 und η_2 definieren hierbei die Amplituden der zwei Gauss- und der Exponentialfunktion, α , β und γ geben ihre Breiten an.

Die Fitness ist schließlich die Summe der Abweichungen von der gewünschten Dosis d_0 von allen Messpunkten, das heißt die Fitness eines Individuums berechnet sich aus $f = \frac{1}{l} \sum_{j=0}^l |d_0 - \sum_{i=0}^n d(r_{i,j})|$, wobei $r_{i,j}$ den Abstand zwischen dem belichteten Punkt b_i und dem Messpunkt m_j bezeichnet. Ein Beispiel, wie eine Struktur mit solchen Belichtungs- und Messpunkten aussehen kann, ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Im Gegensatz zu den meisten üblichen evolutionären Algorithmen wird hier die Population nicht mit zufälligen Werten initialisiert, sondern jedem Individuum wird eine konstante Dosis für alle Belichtungspunkte aus einem Kontinuum um die gewünschte Dosis herum zugewiesen, denn es hat sich gezeigt, dass dieses Vorgehen eine schnelle Konvergenz der Fitness begünstigt. Nachdem die Fitness für alle Individuen berechnet ist, wird die Population nach der Fitness sortiert und rekombiniert. Hierbei werden die Individuen der besseren Hälfte rekombiniert und ersetzen die schlechtere Hälfte. Aus jeweils zwei Individuen b^1 und b^2 werden zwei Nachkommen $b^{1'}$ und $b^{2'}$ generiert, indem man für ein Drittel der Belichtungspunkte die Dosen von b^1 und b^2 miteinander kreuzt:

$$\begin{aligned} b_i^{1'} &= \alpha b_i^1 + (1 - \alpha) b_i^2 \\ b_i^{2'} &= \alpha b_i^2 + (1 - \alpha) b_i^1 \end{aligned}$$

Dies wird für mehrere zufällig ausgewählte Indices i durchgeführt, wobei für jedes i ein ebenso zufälliges $\alpha \in [0, 1]$ verwendet wird. Danach wird die

gesamte Population mutiert. Für ein einzelnes Individuum b berechnet sich das mutierte Individuum b' folgendermaßen:

$$b'_i = b_i + \sigma \cdot z$$

Hierbei ist σ die Amplitude der Mutation und $z \in [-1, 1]$ eine Zufallszahl. Die Mutation wird für alle Indices $i \in [0, n]$ mit einer Wahrscheinlichkeit (Mutationsrate) von 0,3 durchgeführt. Über die oben genannten Schritte wird nun iteriert, bis die mittlere Abweichung vom Sollwert (Fitness) des besten Individuums unter 0.001% gefallen ist oder bis eine maximale Iterationszahl erreicht wurde. Weiterhin wird während des Iterierens geprüft, ob die Konvergenz stabil verläuft, und im Bedarfsfall wird σ verringert oder vergrößert. Dies führt dazu, dass die Mutationen „ausfrieren“ und die Fitness wiederum schneller konvergiert.

Der Algorithmus wurde in Python implementiert^a und kann für beliebige Strukturen eingesetzt werden. In Abbildung 3.6 ist eine durch den Algorithmus berechnete optimale Dosis der Belichtungspunkte zu sehen. Die Kreise sind proportional zur lokalen Dosis. Wie man sieht, ist die Dosis bei den sich direkt gegenüberliegenden Belichtungspunkten in der Mitte stark reduziert, da diese von den anderen Belichtungspunkten zusätzliche Dosis erhalten.

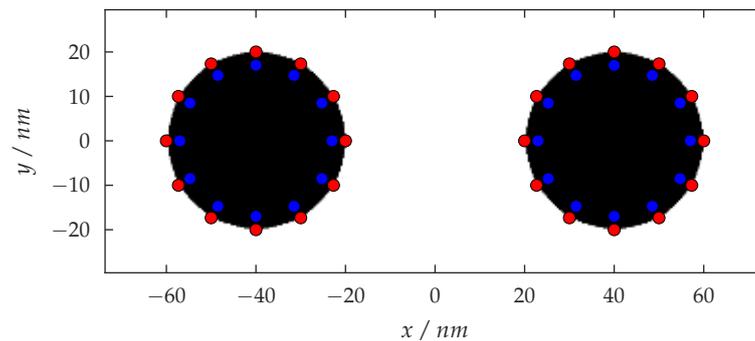


Abbildung 3.5: Beispiel der Belichtungs- und Messpunkte für die Nahbereichskorrektur von zwei eng aneinanderliegenden Scheibchen. In Rot sind die Messpunkte aufgetragen, in Blau die Belichtungspunkte.

^a Der Quellcode ist unter <https://github.com/sdickreuter/EvoDose> zu finden.

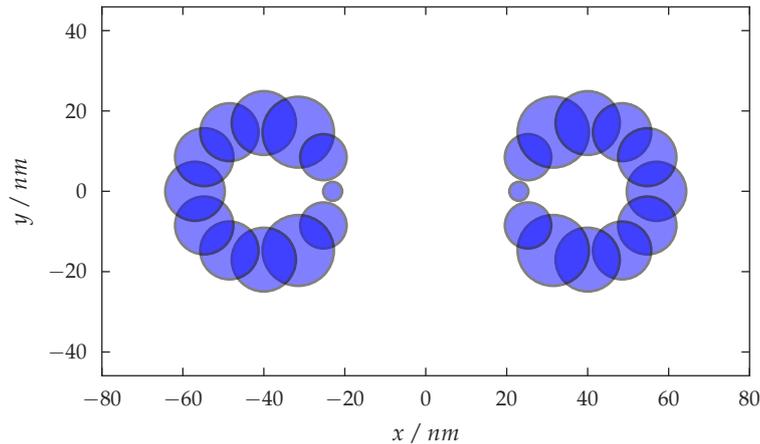


Abbildung 3.6: Berechnete Dosis der Belichtungspunkte von zwei eng aneinandert liegenden Scheibchen. Der Radius der Kreise ist proportional zur lokalen Dosis.

3.3 SCHMELZEN VON NANO-SÄULEN

Das Schmelzen von Gold-Strukturen auf Silizium stellt eine besondere Herausforderung dar. Dies liegt zum einen daran, dass Gold ins Silizium diffundieren kann⁸³, und zum anderen daran, dass Gold und Silizium zusammen eine eutektische Legierung bilden⁸⁴. Dies führt zum Beispiel dazu, dass Gold-Filme auf Silizium, falls sie über die eutektische Temperatur hinaus erhitzt werden, nicht wie erwartet Tröpfchen, sondern eine Überstruktur bilden, die sowohl Silizium als auch Gold enthält⁸⁵. Auch Gold-Nanostrukturen auf Silizium zeigen ein ungewöhnliches Verhalten, wenn sie auf Temperaturen knapp unter dem Schmelzpunkt von Gold erhitzt werden. So ziehen sich zum Beispiel flächige Strukturen zunächst wie erwartet zu einer Kugel zusammen, sinken dann aber mit der Zeit in das Silizium ein und bilden einen kleinen Kanal⁸⁶. Aufgrund dieser Besonderheiten muss beim Schmelzen von Gold-Strukturen auf Silizium ein besonderes Augenmerk auf die Dauer des Erhitzens gelegt werden, umso kürzer die Heizdauer, umso weniger Gold kann in das Silizium diffundieren. So bleiben zwei Möglichkeiten, um Nanostrukturen schnell und kontrolliert so zu schmelzen, dass sie Kugeln bilden: Rapid Thermal Annealing (RTA) und Laserschmelzen. In dieser Arbeit wurde ein RTA-Ofen verwendet^a. In Abbildung 3.7 ist der Temperaturverlauf dargestellt, der für das Schmelzen der Säulen verwendet wurde. Zunächst wird der Ofen langsam auf 400° C geheizt und dann von dieser Temperatur aus mit voller Leistung so schnell wie möglich auf 1170° C gebracht. Danach wird die Kammer mit Stickstoff

^a Vielen Dank an Dr. Claus J. Burkhardt vom Naturwissenschaftlichen und Medizinischen Institut (NMI) für die Erlaubnis, den dortigen RTA-Ofen benutzen zu dürfen, und an Dr. Manuel Martina für die Einweisung und Hilfe.

so schnell wie möglich wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch diesen schnellen Verlauf werden die oben genannten Probleme vermieden.

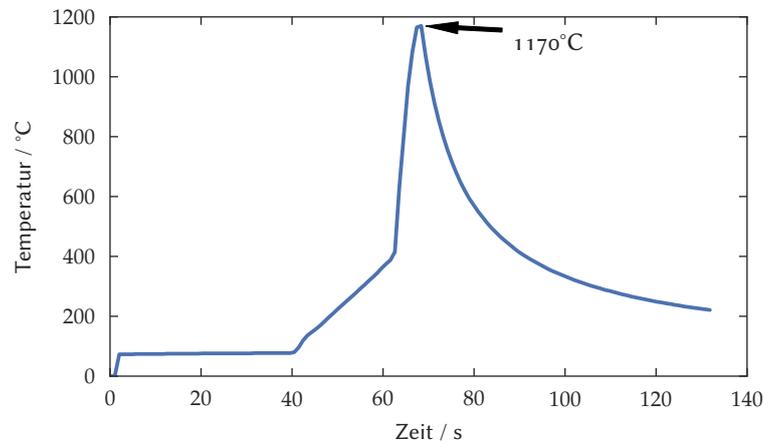


Abbildung 3.7: Temperaturverlauf des RTA-Ofens, um Nano-Säulen zu Kugeln zu schmelzen. Die maximale Temperatur wurde so gewählt, dass sie ungefähr 100 °C über dem Schmelzpunkt von Gold liegt. Der Ofen heizt zunächst bei geringer Leistung bis auf 400 °C und wird danach bei höchster Leistung so schnell wie möglich auf die Zieltemperatur gebracht. Die Abkühlung erfolgt durch Einleiten von Stickstoff ebenfalls so schnell wie möglich.

Ein Beispiel für die Säulen vor dem Schmelzen ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Durch das Erhitzen im RTA-Ofen wird das Gold flüssig und zieht sich wegen der Oberflächenspannung zu einer Kugel zusammen. Wenn zum Beispiel zwei Säulen nah nebeneinander geschmolzen werden, dann wird der Abstand der Kugeln nach dem Schmelzen geringer sein, sofern das Volumen der Säulen hinreichend groß war. Auf diese Weise lässt sich die Auflösungsgrenze der ESL teilweise umgehen und es können Nanostrukturen mit sehr geringem Abstand hergestellt werden. Ein Beispiel eines so hergestellten Dimers ist in Abbildung 3.8 zu sehen.

3.4 KAPILLARE ANORDNUNG VON NANOPARTIKELN

Die kapillare Anordnung von Nanopartikeln bietet eine Möglichkeit, Nanostrukturen in einem parallelen Prozess auf einem Substrat in verschiedenen Mustern zu platzieren^{28,87-94}. Für die kapillare Anordnung von Nanopartikeln muss zunächst ein geeignetes Substrat (Kontaktwinkel der Trägerflüssigkeit 20° oder mehr²⁸) gewählt werden. Dieses wird dann mit Löchern strukturiert, wobei die Lochgröße und Form die Anzahl und die Anordnung der Nanopartikel in den Löchern bestimmt. Als Substrat wurde Glas mit 50 nm ITO verwendet. Die Substrate wurden mit PMMA^a belackt,

a 1.25 % 410k PMMA gelöst in MIBK, aufgeschleudert mit zuerst 1600 U/min für 6 s und einer Beschleunigung von 6 und dann mit 4000 U/min für 60 s, ebenfalls mit einer Beschleunigung von 6.

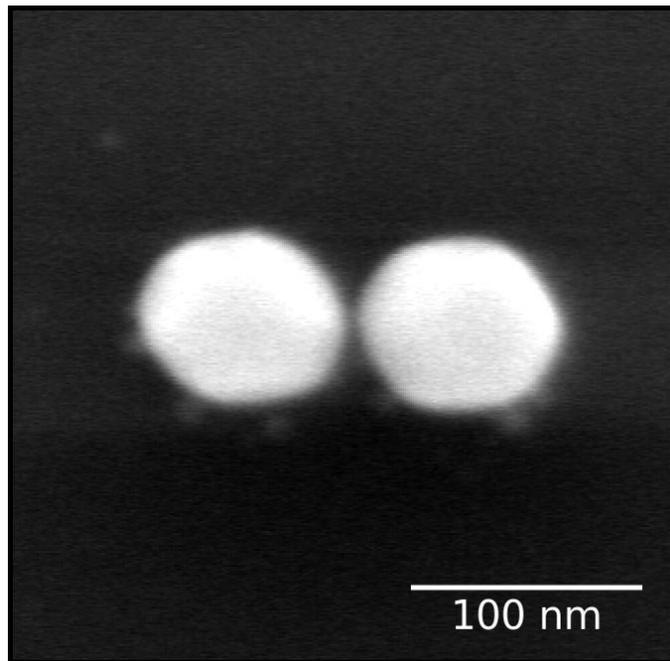


Abbildung 3.8: REM-Aufnahme eines durch das Schmelzen von zwei Säulen hergestellten Dimers mit geringem Abstand.

welcher mithilfe von ESL^a strukturiert wurde. Nach dem Entwickeln ist die Lochmaske auf den Proben fertig und kann direkt verwendet werden.

Als nächstes wird ein Tropfen der Trägerflüssigkeit mit den Nanopartikeln auf das Substrat gegeben und mit einem Glasplättchen mit festem Abstand zum Substrat fixiert. Die Trägerflüssigkeit bildet dadurch einen definierten Meniskus an der Substratoberfläche aus, dies ist schematisch in Abbildung 3.9 gezeigt. Durch die Verdampfung der Trägerflüssigkeit am Meniskus entsteht ein Strom in der Flüssigkeit, der zu einer überhöhten Konzentration der Partikel am unteren Rand des Meniskus führt⁸⁷, es entsteht eine Akkumulationszone. Wird nun der Meniskus mit einer festen Geschwindigkeit über das Substrat gezogen, so wird auch die Akkumulationszone über das Substrat gezogen. Wenn diese über ein Loch im Substrat gezogen wird, dann werden durch die Oberflächenspannung der Trägerflüssigkeit Partikel in die Löcher gedrückt. Damit dieser Prozess gut funktioniert, müssen Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Zug-Geschwindigkeit, Kontaktwinkel und die Konzentration des Liganden, mit dem die Partikel in der Trägerflüssigkeit dispergiert sind, perfekt aufeinander abgestimmt sein²⁸.

a Zum Belichten der Punkte wurde eine Dosisverteilung von 120 fC bis 200 fC bei 100 Wiederholungen pro Punkt verwendet. Die Dosisverteilung gewährleistet, dass trotz möglicher Variationen der Dosis durch den Zustand Kathode des REMs und z.B. der Raumtemperatur beim Entwickeln immer Strukturen der richtigen Größe auf der Probe sind.

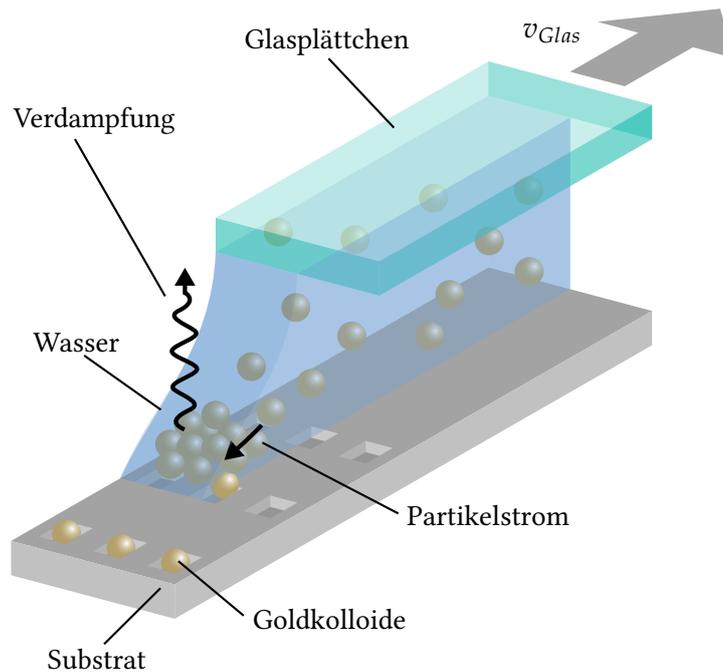


Abbildung 3.9: Skizze der kapillaren Anordnung von sphärischen Nanopartikeln.

In dieser Arbeit wurden sphärische Goldkolloide^a, dispergiert in Wasser, verwendet. Die Dispersion wurde im Lieferzustand belassen und direkt verwendet. Um die Kolloide über die Proben zu ziehen wurde ein Dip-Coater umgerüstet und horizontal statt vertikal verwendet. Die Motorsteuerung wurde angepasst, so dass sehr langsame Zieh-Geschwindigkeiten bis zu $0.1 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ möglich sind. Zusätzlich wurde ein Mikrometer-Verschiebetisch eingebaut um den Abstand zwischen Probe und dem Glasplättchen, das gezogen wird, zuverlässig einzustellen. Die Temperatur wurde mithilfe eines Peltier-Elementes im Bereich von $0-15 \text{ }^\circ\text{C}$ (je nach Luftfeuchtigkeit) gehalten, hierbei muss unbedingt darauf geachtet werden, dass der Taupunkt nicht unterschritten wird. Sonst kondensiert Wasser aus der Raumluft auf der Probe und zerstört den Meniskus.

Die besten Ergebnisse wurden mit Temperaturen zwischen 0 und $5 \text{ }^\circ\text{C}$ und Ziehgeschwindigkeiten von $1 - 2 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ erzielt. Nach der kapillaren Anordnung auf den Proben wurde noch ein Lift-Off durchgeführt, um auf der PMMA-Schicht lieengebliebene Kolloide zu entfernen. Übrig bleiben nur die Kolloide, die in die Löcher gelangt sind.

Bei den Versuchen hat sich gezeigt, dass vor allem Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit einen großen Einfluss auf die Qualität der kapillaren Anordnung haben, was die Verwendung eines geschlossenen Systems nahelegt^{93-95b}. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit leider nicht realisiert werden.

^a Gekauft von Nanopartz Inc., mit einem Durchmesser von $80 \text{ nm} \pm 4\%$.

^b Wie z.B. vertrieben von Smart Force Technologies.

3.5 RAMAN-SPEKTROSKOPIE

Um die Raman-Intensitätsverstärkung der einzelnen Strukturen zu untersuchen, wurden diese zunächst mit 4-MBA^a belegt (siehe Abschnitt 8.2). Die Strukturen wurden dann mithilfe eines kommerziellen Raman-Mikroskops^b abgerastert^c und es wurde Punkt für Punkt ein Raman-Spektrum aufgenommen. Hierbei wurde die Schrittweite des Rasters auf 200 nm eingestellt, dies stellt den optimalen Kompromiss zwischen der Dauer und der Auflösung der Raster-Messung dar. Dann wurde aus den einzelnen Raman-Spektren die Intensität der $1585 \frac{1}{cm}$ -Linie von 4-MBA extrahiert. Dies liefert eine Raman-Map wie in Abbildung 3.10 dargestellt. Wie man erkennen kann, reicht die Schrittweite des Rasters nicht aus, um die Maxima an den Nanostrukturen aufzulösen. Aus diesem Grund wurden die Positionen der Maxima mithilfe von Bildfiltern ermittelt, ein Bereich von 12x12 Pixel um die Maxima ausgeschnitten (Abbildung 3.11) und auf diese Daten wurde dann jeweils eine zweidimensionale Gaußfunktion gefittet (Abbildung 3.12), um so das Maximum zu interpolieren. In Abbildung 3.13 sind Profile in x- und y-Richtung der gemessenen Raman-Intensität und der gefitteten Gaußfunktion an der interpolierten Position des Maximums dargestellt. Um die Qualität des Fits zu prüfen, wurde in Abbildung 3.14 die Differenz zwischen den gemessenen Werten und dem Gauß-Fit berechnet, wie man sieht, bleibt nur das Rauschen übrig und es sind keine Artefakte im Bereich des Maximums sichtbar. Dieser Prozess wurde für jede Struktur durchgeführt und somit eine interpolierte maximale Raman-Intensität ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

a 4-Mercaptobenzol-Säure

b Renishaw inVia Raman Microscope.

c Mit einem 50x Objektiv, einer Belichtungszeit von 0.5 s, 1% (0.5 mW) der verfügbaren Laserleistung und im „Streamline HR“-Modus.

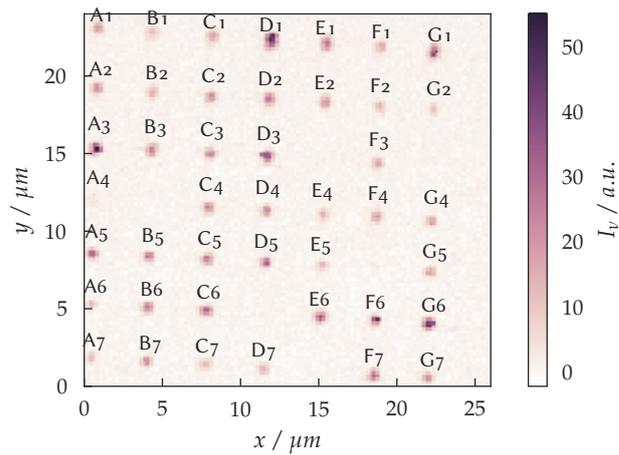


Abbildung 3.10: Raman-Map über ein 7x7 Gitter aus Nanostrukturen. Die Nanostrukturen wurden mit 4-MBA belegt, es ist die Intensität der 1585 $\frac{1}{\text{cm}}$ -Linie dargestellt. Die Nanostrukturen zeigen eine Verstärkung des Raman-Signals in verschiedenem Ausmaß. Über den Maxima ist die Identifikationsnummer der jeweiligen Nano-Struktur angegeben.

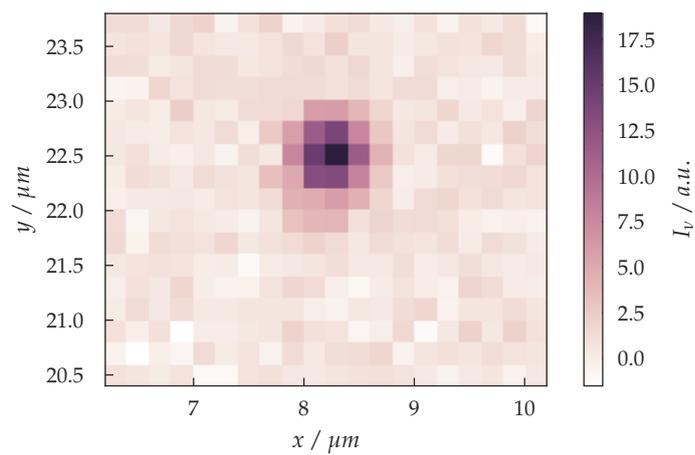


Abbildung 3.11: Ausschnitt des Bereichs um eine einzelne Nanostruktur aus der in Abbildung 3.10 gezeigten Raman-Map.

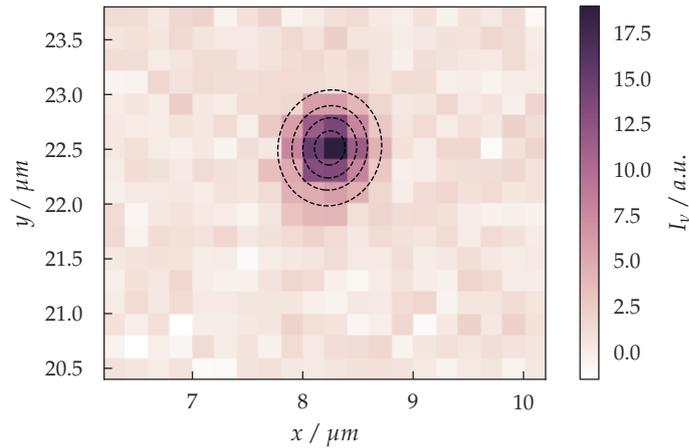


Abbildung 3.12: Raman-Map Ausschnitt aus Abbildung 3.11 mit Gauß-Fit. Die schwarzen Linien zeigen die Konturen der gefitteten 2d-Gaußfunktion an. Die Mitte der Struktur wurde genau getroffen.

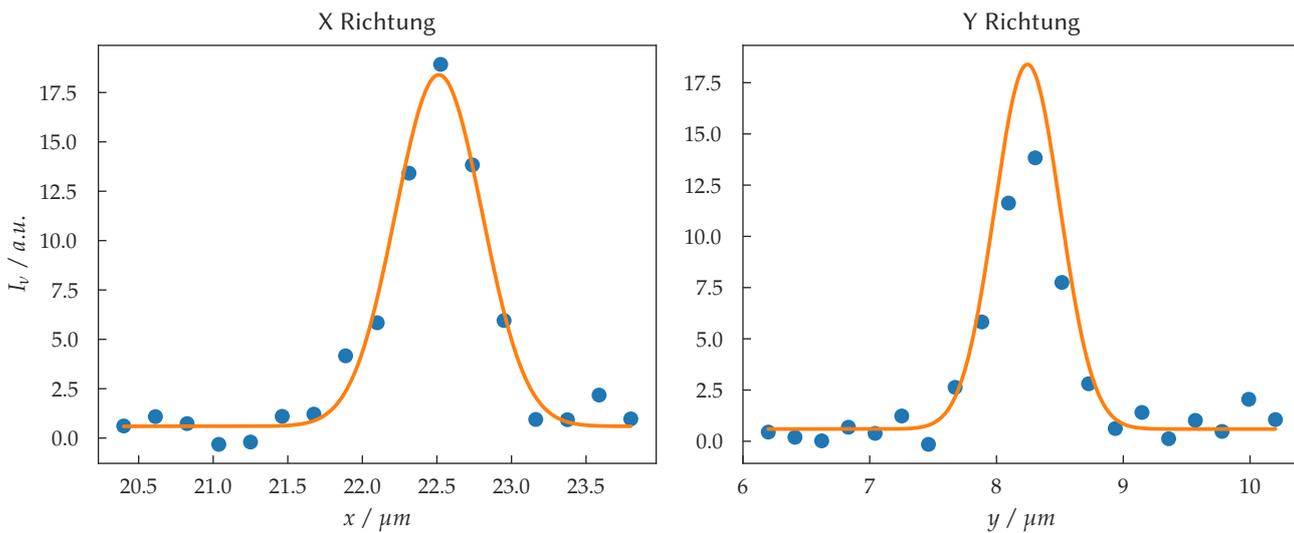


Abbildung 3.13: Profile des 2d-Gauß-Fits aus Abbildung 3.12. Dargestellt sind jeweils die Raman-Intensität (blau) und der Gauß-Fit (orange) in x- und y-Richtung als Schnitt durch die interpolierte Position des Maximums.

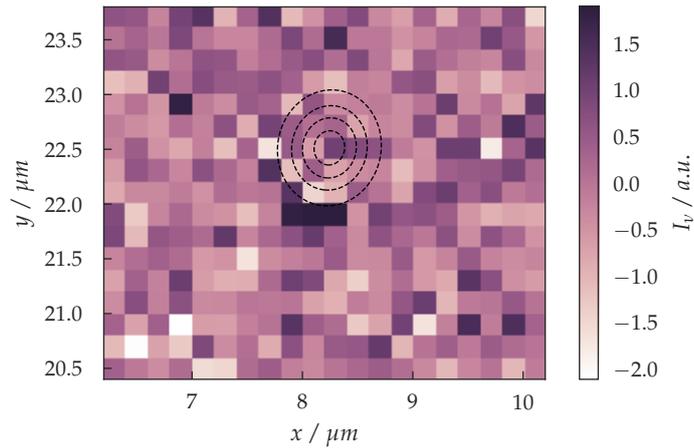


Abbildung 3.14: Differenz-Bild aus dem originalen Ausschnitt (Abbildung 3.11) und der gefitteten 2d-Gaußfunktion. Wie man sieht, passt der Fit sehr gut, da nur das Rauschen der Messung übrig bleibt und an der Stelle des Maximums (die schwarzen Linien sind Konturen der gefitteten 2d-Gaußfunktion) keine Artefakte zu sehen sind.

3.6 DUNKELFELD-SPEKTROSKOPIE

Um die hergestellten Proben optisch zu untersuchen, wurde ein Dunkel-feldmikroskop geplant, aufgebaut und justiert. Eine schematische Skizze ist in Abbildung 3.15 gezeigt. Die Probe wird auf einer X/Y/Z Piezo-Stage^a platziert und von der Seite mit Weißlicht^b beleuchtet. Die Probenoberfläche wird mit einem Objektiv mit langem Arbeitsabstand^c über einen Strahlteiler auf eine Kamera^d und auf den Spalt des Spektrometers^e abgebildet. Der Beleuchtungswinkel ist so gewählt, dass das an der Probe reflektierte Licht am Objektiv vorbeifällt und nur das gestreute Licht gesammelt wird.

a Physik Instrumente P-545.xR7

b Energetiq EQ-99-FC Laser Driven Light Source

c Mitutoyo BD Plan APO SL 50X

d Ximea MD028CU-SY

e Andor Shamrock SR-303i mit Andor iDus DU416A-LDC-DD Detektor

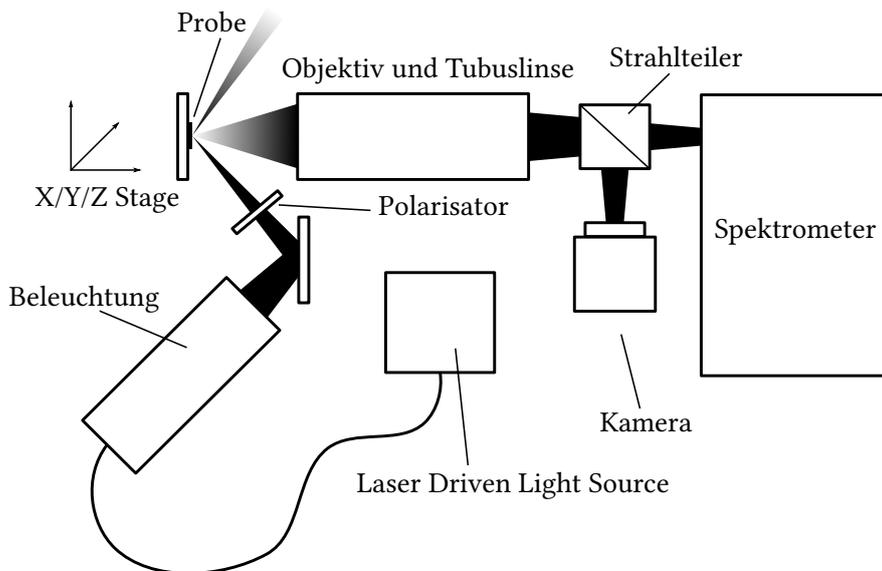


Abbildung 3.15: Skizze des Eigenbau-Dunkelfeldmikroskops.

Während dieser Arbeit wurde der Aufbau mehrfach umgebaut und erweitert, um ihn an neue Anforderungen anzupassen. In Abbildung 3.16 ist ein Photo des aktuellen Standes zu sehen. Um die einzelnen Komponenten entlang der optischen Achse auszurichten, wird ein Pilot-Laser (nicht im Bild) verwendet, der von rechts nach links in der optischen Achse verläuft. Eine präzise Justage ist wichtig, da das Licht möglichst senkrecht auf den Spalt des Spektrometers fallen sollte. Zusätzlich zum Eigenbau-Mikroskop wurde auch ein kommerzielles Reflektions-Dunkelfeldmikroskop^a in den Aufbau integriert, welches durch das Hinzufügen eines Spiegels mit derselben Steuersoftware verwendet werden kann. Die Integration eines weiteren Mikroskops und eines Laser für Fluoreszenz- und Raman-Messungen wurde mit eingeplant, aber noch nicht durchgeführt.

Es wurden spezielle Adapter angefertigt, um die Piezo-Stage auf einer drehbaren Plattform zu befestigen. Damit kann die Probe mitsamt der Stage gedreht werden, womit der Detektions-Winkel eingestellt werden kann. Ebenso wurde für das Reflektions-Dunkelfeldmikroskop ein Adapter entwickelt, um die Piezo-Stage auf dem Mikroskop-Tisch anzubringen.

Das Eigenbau-Mikroskop kann als Dunkelfeld- oder Hellfeld-Mikroskop verwendet werden und im Dunkelfeld-Betrieb kann der Beleuchtungswinkel durch Repositionieren des Beleuchtungsarms variiert werden. In dieser Arbeit wurde nur die Dunkelfeld-Konfiguration verwendet.

^a Zeiss Axio Scope A.1

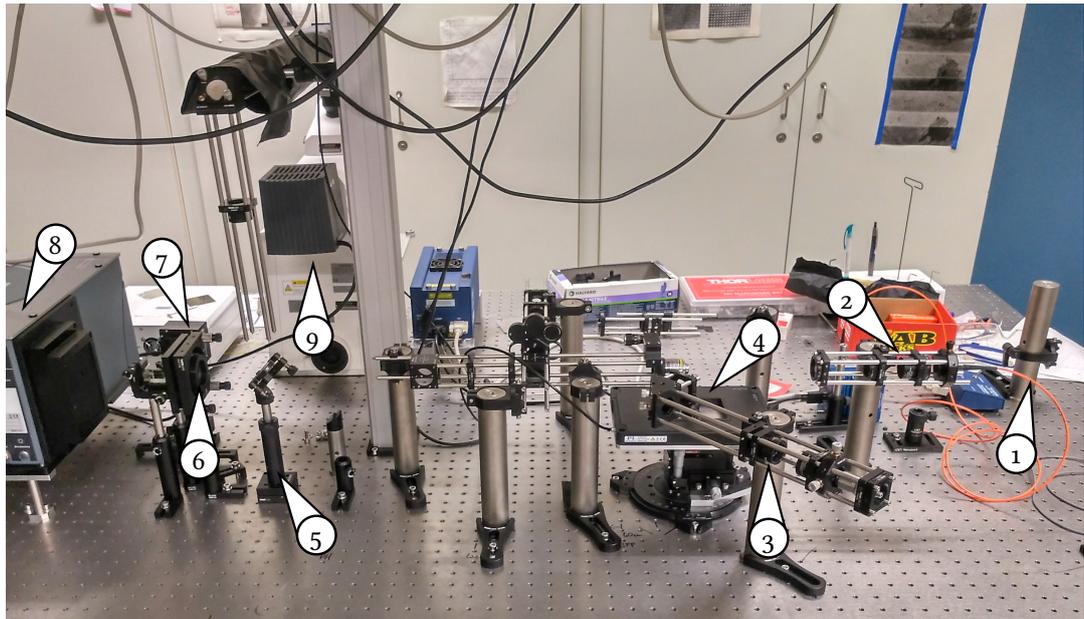


Abbildung 3.16: Photo des Eigenbau-Dunkelfeldmikroskops. (1) Glasfaser von der Weißlichtquelle, (2) Beleuchtungsaufbau für Transmission, (3) Beleuchtungsaufbau für Dunkelfeld, (4) Piezo-Stage auf Drehtisch mit Probenhalter, (5) herausnehmbarer Spiegel, (6) Tubuslinse, (7) Kamera, (8) Spektrometer, (9) zusätzliches Mikroskop.

3.6.1 Automatisierung

Um die Charakterisierung vieler Einzelstrukturen zu ermöglichen, wurde der Dunkelfeld-Aufbau automatisiert. Mithilfe des Piezo-Verschiebetisches und einer selbstentwickelten Software (siehe Kapitel 7) wurde das automatische Abrastern von Strukturen implementiert. Die Software ermöglicht es hierbei, Strukturen, die in einem Gitter angeordnet sind, automatisch anzufahren, die Position auf das maximale Signal zu optimieren und ein Spektrum aufzunehmen. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.17 zu sehen. Hier wurde ein 7×7 Gitter aus Nanostrukturen automatisiert abgerastert und von jeder Nanostruktur ein Dunkelfeldspektrum aufgenommen. Die Spektren sind entsprechend ihrer Position auf der Probe dargestellt.

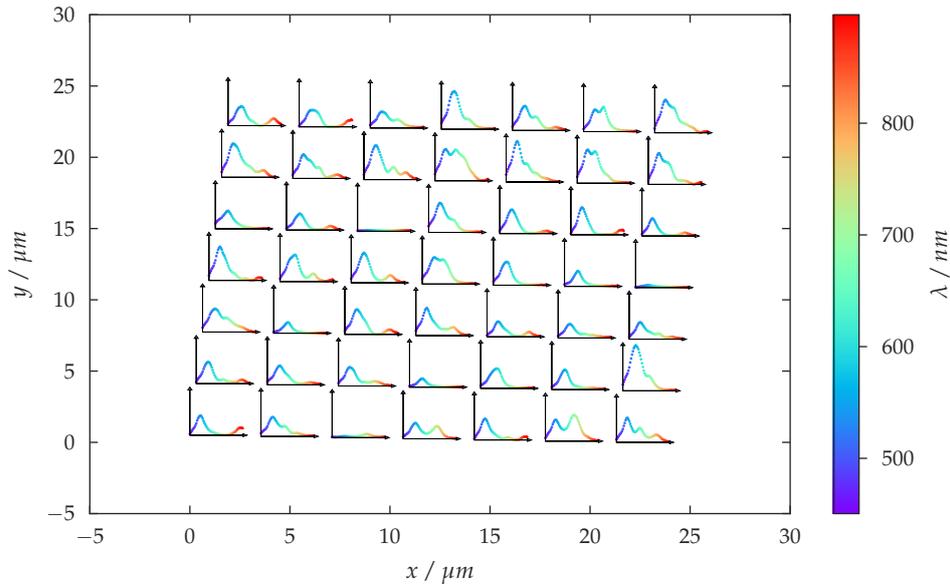


Abbildung 3.17: Spektren einzelner Nanostrukturen, die auf einem 7×7 Gitter angeordnet sind. Die einzelnen Gitterpunkte wurden automatisch abgerastert und es wurde jeweils ein Dunkelfeldspektrum aufgenommen.

3.6.2 Chromatische Aberration

Im Verlauf dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass eine Berücksichtigung der chromatischen Aberration der optischen Komponenten, insbesondere der Tubuslinse, für das reproduzierbare Messen von Dunkelfeldspektren sehr wichtig ist. Das Problem liegt hierbei darin, dass verschiedene Wellenlängen verschiedene Foki aufweisen. Üblicherweise wird der Fokus im Okular oder Kamerabild einmalig mit dem Fokus im Spektrometer korreliert, so dass man davon ausgehen kann, dass, wenn eine Nanostruktur in der Kamera oder dem Okular scharf abgebildet ist, diese auch im Spektrometer im Fokus liegt. Abhängig vom verwendeten Aufbau kann dies auch genügen, für die im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Mikroskope war es allerdings nötig einen Korrekturmechanismus zu entwickeln. Um das Problem genauer zu charakterisieren, wurde in die Steuersoftware eine Routine eingepflegt, die es erlaubt, mithilfe der Piezo-Stage die Punkt-Spreizfunktion des Objektivs abzubilden. Die Nanostruktur fungiert hierbei als Punktquelle. Es wird mit kleiner Schrittweite (in diesem Fall 160 nm) ein $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ großer Würfel abgerastert und an jedem Punkt ein Spektrum aufgenommen. Dadurch erhält man ein hyperspektrales dreidimensionales Abbild der Punkt-Spreizfunktion. Von einem so gemessenen Abbild wurde für jede Wellenlänge das maximale Signal im dreidimensionalen Raum gesucht. Es zeigt sich, dass die Position des Maximums in x- und y-Richtung konstant bleibt, sich aber bei verschiedenen Wellenlängen befindet, wenn sich die z-Position ändert. In Abbildung 3.18 ist eine solche Messung gezeigt. Wie man sieht, ändert sich die Wellenlänge des Maximums linear mit

ansteigender z -Position. Gleichzeitig lässt sich insgesamt ein Maximum der Intensität erkennen. Das heißt, dass das gemessene Spektrum stark von der exakten z -Position, und damit der Position im Fokus, abhängt. Änderungen des Fokus um wenige μm können also die gemessenen Spektren um einige nm verschieben. Da der Fokus üblicherweise von Hand eingestellt wird, kann aber eine solche Präzision nicht immer gewährleistet werden.

Um das Problem zu lösen, wurde in der Steuer-Software ein Autofokus implementiert. Dieser lässt sich auf ein einzelnes Nanopartikel anwenden und sorgt dafür, dass die z -Position so gewählt wird, dass die maximale Intensität im Spektrometer ankommt. Wird diese Funktion genutzt (insbesondere in Kombination mit automatischer Positionierung in x - und y -Richtung), so zeigt sich eine deutliche Steigerung der Stimmigkeit und Wiederholbarkeit bei der Aufnahme von Spektren.

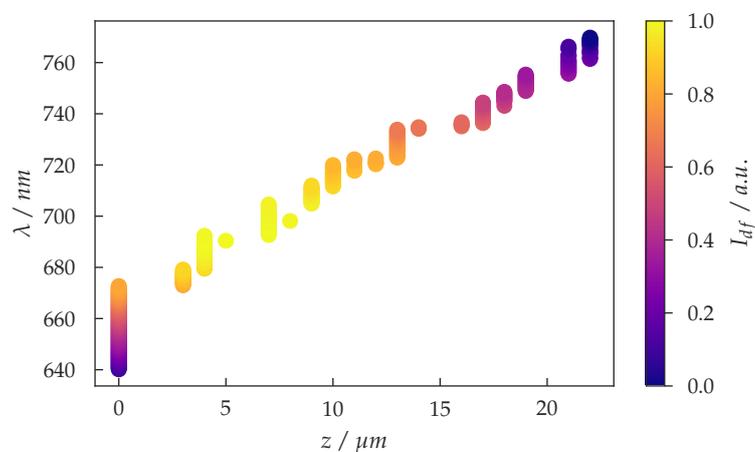


Abbildung 3.18: Aus der dreidimensionalen Punkt-Spreizfunktion extrahierte spektrale Positionen der maximalen Intensität in Abhängigkeit der z -Position. Die Wellenlänge der maximalen Intensität steigt mit zunehmender z -Position an. Gleichzeitig findet sich insgesamt ein Maximum der gestreuten Intensität bei ungefähr $6 \mu\text{m}$, hier befindet sich der optimale Fokus.

3.6.3 Einfluss der Tubuslinse

Trotz des im vorherigen Abschnitt gezeigten Autofokus wurden bei manchen Messungen noch Unregelmäßigkeiten in den Spektren festgestellt. Insbesondere zeigte sich, dass bei Nanostrukturen mit Resonanzen unterschiedlicher Wellenlänge der Fokus auf unterschiedlichen Höhen liegt. Da im Strahlengang des Aufbaus nur zwei Komponenten mit einer chromatischen Aberration verbaut sind und das verwendete Objektiv eine geringe chromatische Aberration aufweist, wurde der Einfluss der Tubuslinse untersucht. Zwei verschiedene Tubuslinsen, eine achromatische und eine apochromatische, standen zur Verfügung.

Um das Problem zu charakterisieren, wurden von einem einzelnen Dimer Dunkelfeldspektren in verschiedenem Abstand zum Objektiv aufgenommen. Zunächst wurde mithilfe des Autofokus der Dimer in den Fokus gebracht. Dann wurde für verschiedene $z \in [-10 \mu\text{m}, +10 \mu\text{m}]$ mit einer Schrittweite von $1 \mu\text{m}$ jeweils ein Spektrum des Dimers aufgenommen. In Abbildung 3.19 a) sind die Spektren für die achromatische Tubuslinse dargestellt. Für ansteigendes z verschiebt sich das Maximum deutlich ins Rote. Im Gegensatz dazu zeigen die Spektren in Abbildung 3.19 b), dass die apochromatische Tubuslinse über einen weiten Bereich von z keine Verschiebung zeigt. Durch das Ersetzen der achromatischen durch eine apochromatische Tubuslinse konnte die chromatische Aberration deutlich verringert und somit der Aufbau verbessert werden.

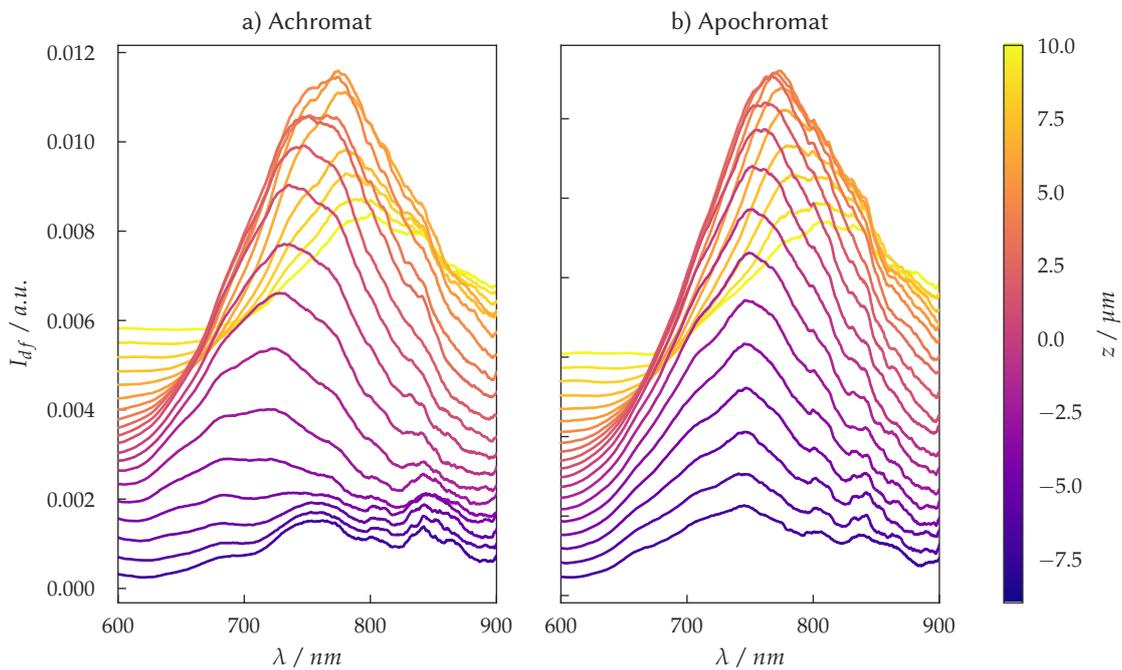


Abbildung 3.19: Vergleich einer a) achromatischen und b) apochromatischen Tubuslinse. Für jede Linse wurden Spektren in definiertem Abstand zum Objektiv aufgenommen und mit einem Savitzky-Golay Filter geglättet. Der Achromat zeigt eine deutliche Verschiebung des Maximums des Spektrums. Bei dem Apochromat hingegen bleibt das Spektrum weitgehend stabil.

In diesem Kapitel werden die erzielten Ergebnisse und Messungen beschrieben. Es ist in zwei Bereiche gegliedert: Zuerst werden die mittels kapillarer Anordnung erzeugten Oligomere gezeigt und die Korrelation zwischen ihrer Dunkelfeld- und Raman-Streuung untersucht. Der zweite Teil widmet sich den sphärischen Dimeren, die aus Nano-Säulen hergestellt wurden. Hier werden sowohl die Strukturen als auch ihre optischen Eigenschaften abhängig vom Abstand der Kugeln gezeigt.

4.1 KAPILLARE ANORDNUNG VON GOLD-KOLLOIDEN

4.1.1 *Hergestellte Strukturen*

Zunächst wurde versucht, die einstellbaren Parameter des Herstellungsprozesses wie Ziehgeschwindigkeit, Substrattemperatur, Oberflächenmaterial und Oberflächenbehandlung auf einen möglichst großen Füllfaktor zu optimieren. Im Verlauf der Versuche zeigte sich allerdings, dass die nicht steuerbaren Parameter wie Luftfeuchtigkeit und Raumtemperatur einen erheblichen Einfluss auf den Füllfaktor ausüben und somit keine reproduzierbare Probenherstellung möglich war. Generell konnte aber folgendes festgestellt werden:

- Löcher in Silizium hatten die höchsten Füllfaktoren, konnten allerdings nicht für Messungen verwendet werden, da die Dunkelfeldmessung zu diesem Zeitpunkt nur auf transparenten Substraten möglich war. Genauere Details und Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen einer Probe sind in Abschnitt 9.4 zu finden.
- Oberflächenmaterialien wie Glas oder PDMS lieferten trotz unterschiedlicher Oberflächenbehandlung mit Sauerstoff-Plasma keine guten Ergebnisse.
- Ziehgeschwindigkeiten im Bereich von $1 - 2 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ waren optimal.
- Temperaturen nahe dem Taupunkt lieferten meistens die besten Ergebnisse.
- PMMA als Oberflächenmaterial lieferte hinreichend gute Ergebnisse, hat aber vor allem den Vorteil, dass durch einen Lift-Off alles Material entfernt werden kann, und nur die Kolloide auf dem Substrat übrig bleiben.

Bei der besten Probe wurden mithilfe des in Abschnitt 3.4 beschriebenen Prozesses zunächst Lochmasken auf einem Glas/ITO Substrat hergestellt

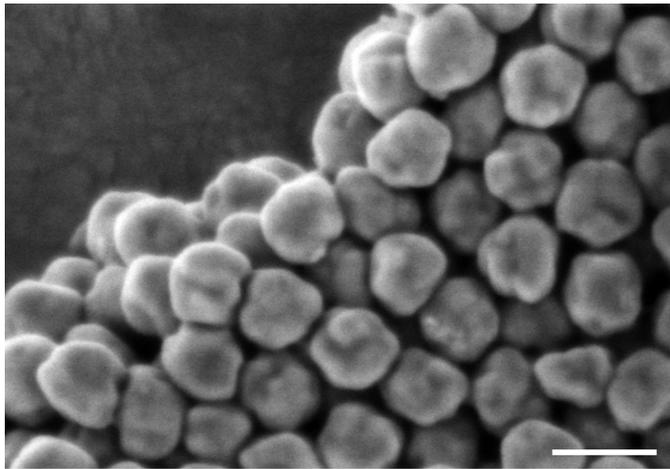


Abbildung 4.1: REM-Aufnahme der verwendeten Gold-Kolloide, der Maßstab-Balken hat eine Länge von 100 nm.

und dann mit Kolloiden mit 80 nm Durchmesser befüllt. REM-Aufnahmen der verwendeten Kolloide sind in Abbildung 4.1 zu sehen. In Gürdal⁹⁶ sind weitere, mit einem hochauflösenden REM gemachte Aufnahmen der Kolloide zu sehen. Dort ist eine Hülle sichtbar, die aus Molekülen^a besteht, welche die Dispersion der Kolloide in Wasser möglich machen und den minimalen Abstand definieren, den die Kolloide zueinander haben können. Generell zeigen die Kolloide eine raue Oberfläche und weichen von einer perfekten Kugelform ab.

Die Lochgröße (~ 200 nm Durchmesser) wurde so gewählt, dass sich in jedem Loch 1 bis 4 Kolloide anlagerten. Die Anzahl der angelagerten Kolloide und ihre genaue Position war hierbei zufällig, so dass in nominell gleichen Löchern unterschiedliche Oligomere entstanden sind.

REM-Aufnahmen der verschiedenen so entstandenen Oligomere sind in Abbildung 4.2 zu sehen. Die Oligomere weisen verschiedene Formen auf und bieten so die Möglichkeit den Einfluss der verschiedenen Geometrien auf die Raman-Verstärkung zu untersuchen.

^a Üblicherweise Citrat, im Falle von Nanopartz Inc. ein proprietäres Molekül.

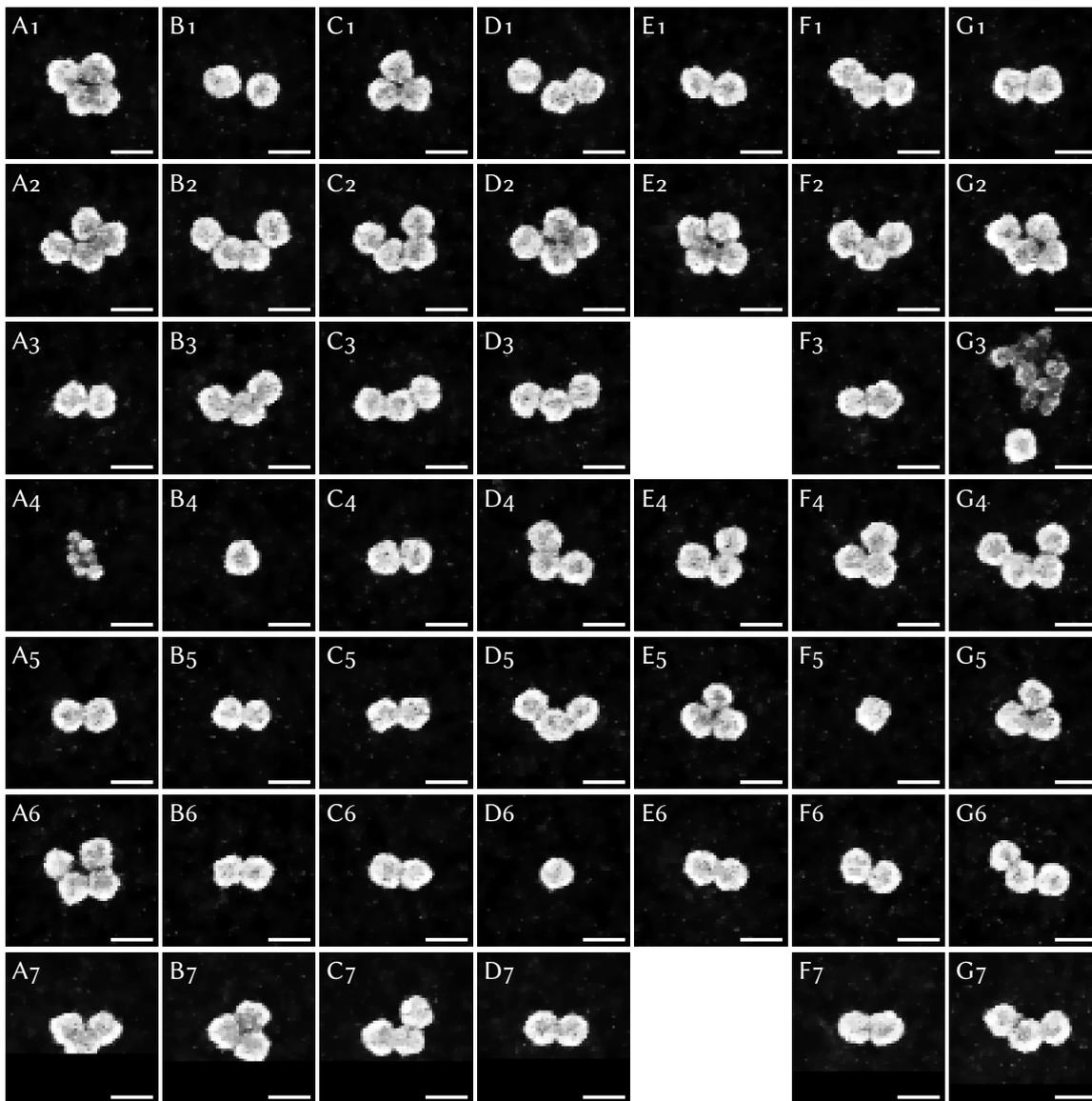


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen mittels kapillarer Anordnung hergestellter Oligomere. Die Einzelbilder spiegeln die Anordnung der Oligomere im Gitter wider. Die Maßstabsbalken haben eine Länge von 100 nm.

4.1.2 Dunkelfeld-Spektroskopie

Von jedem einzelnen der hergestellten Oligomere wurde mithilfe des automatisierten Aufbaus ein Dunkelfeld-Spektrum aufgenommen. In Abbildung 4.3 sind die einzelnen Spektren, nach der Größe der Oligomere geordnet, aufgetragen. Die Größe der Oligomere wurde aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.2 durch das Aufsummieren aller Pixel, die über einem Schwellenwert liegen, berechnet. Dadurch erhält man einen Wert für die Fläche der Oligomere. Die Spektren zeigen für einzelne Kolloide eine einzige Resonanz, werden aber mit zunehmender Kolloid-Anzahl der Oligomere schnell kompliziert und weisen dann viele Resonanzen auf.

Aus Abbildung 4.3 wurde die Dunkelfeld-Intensität bei 532 nm, der Wellenlänge des verwendeten Raman-Lasers, entnommen und in Abbildung 4.4 über der Fläche der Oligomere aufgetragen. Zunächst sieht man, dass sich die Punkte auf der x-Achse in 3 Gruppen anhäufen. Die erste umfasst Oligomere, die aus 1-2 Kolloiden bestehen, die zweite hauptsächlich Oligomere aus 3 Kolloiden und die Oligomere der dritten Gruppe sind aus 4 Kolloiden zusammengesetzt. Wie man erwarten würde⁶, steigt die Dunkelfeld-Intensität mit zunehmender Fläche bzw. Größe der Oligomere an. Da die Kolloide eine sehr raue Oberfläche aufweisen (siehe Abbildung 4.1), unterscheiden sich die Dunkelfeld-Spektren ähnlich aussehender Oligomere deutlich. Da davon ausgegangen werden kann, dass die exakte Geometrie des Bereichs zwischen den Kolloiden, und damit die plasmomische Kopplung, für jedes Oligomer unterschiedlich ist, würde man ein solches Verhalten auch erwarten⁹⁷.

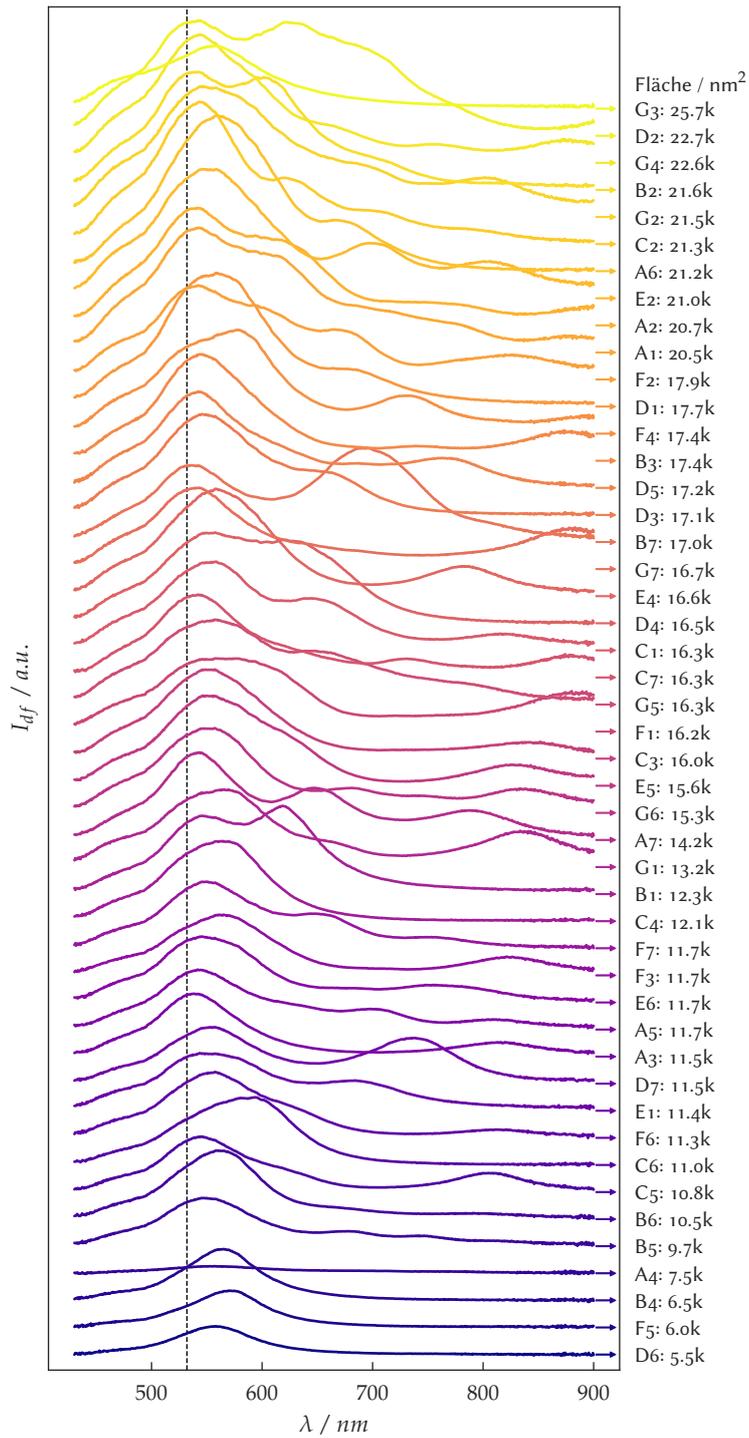


Abbildung 4.3: Dunkelfeld-Spektren der einzelnen Oligomere. Die gestrichelte Linie zeigt die Wellenlänge des Raman-Lasers.

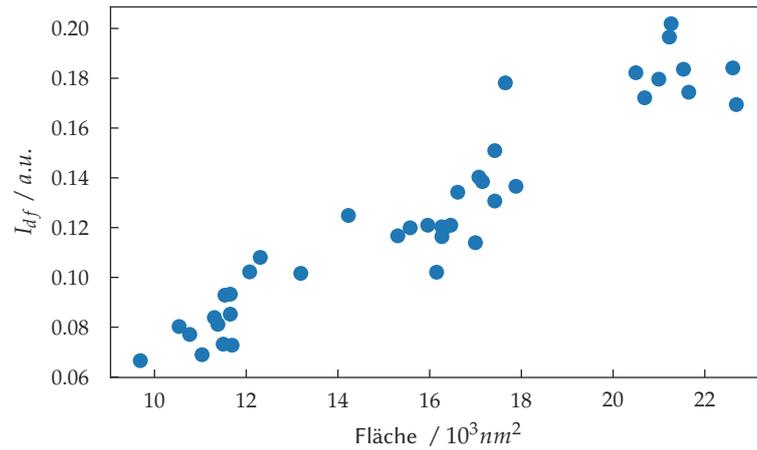


Abbildung 4.4: Dunkelfeld-Intensität der einzelnen Oligomere bei 532 nm in Abhängigkeit der Fläche der Oligomere.

4.1.3 Raman-Spektroskopie

Wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, wurden die gleichen Oligomere mit 4-MBA^a belegt und mit einer Schrittweite von 200 nm abgerastert. Von den Spektren wurde jeweils die maximale Intensität im Bereich von $1580 \frac{1}{\text{cm}}$ – $1590 \frac{1}{\text{cm}}$ genommen und daraus eine Map (siehe Abbildung 3.10) erstellt. Die Linie bei $1075 \frac{1}{\text{cm}}$ konnte nicht ausgewertet werden, da sie vom ITO-Substrat überlagert wird⁹⁸. Dies ist auch in Abbildung 4.5 erkennbar, hier ist ein Raman-Spektrum dargestellt, das auf dem blanken Substrat neben den Strukturen aufgenommen wurde. Deutlich ist der breite Peak zwischen $1000 \frac{1}{\text{cm}}$ und $1200 \frac{1}{\text{cm}}$ zu sehen, der durch das ITO verursacht wird.

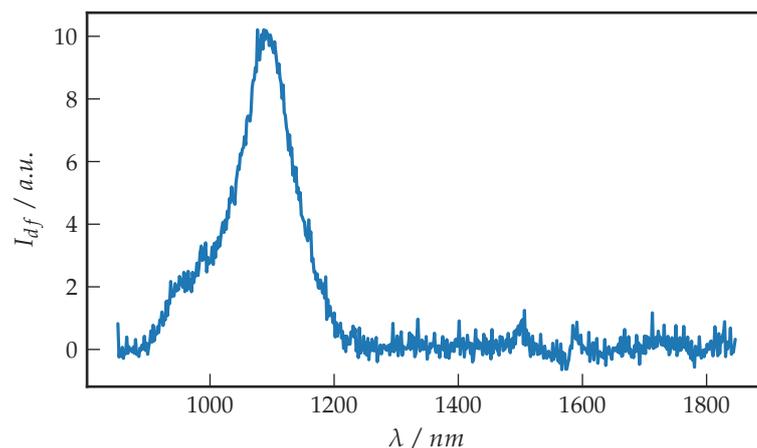


Abbildung 4.5: Raman-Spektrum, das auf dem blanken Substrat neben den Strukturen aufgenommen wurde. Es zeigt ein deutliches Signal das durch das ITO verursacht wird.

^a 4-Mercaptobenzol-Säure

Die einzelnen Raman-Spektren an den Positionen der Strukturen sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Linie bei $1585 \frac{1}{cm}$ zeigt verschiedene Intensitäten bei verschiedenen Strukturen, die Linie bei $1075 \frac{1}{cm}$ hingegen bleibt relativ konstant, da sie durch das ITO dominiert ist.

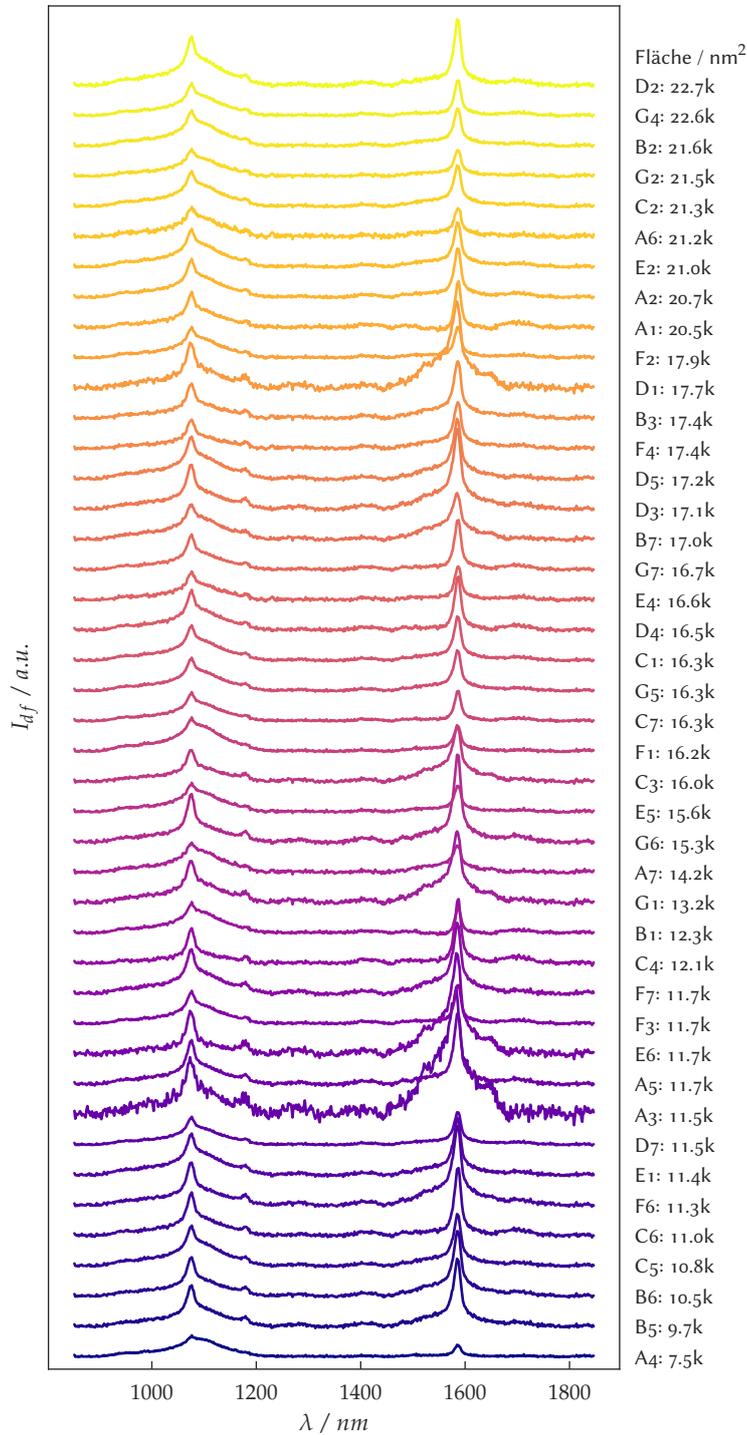


Abbildung 4.6: Raman-Spektren der einzelnen Oligomere.

Mit der in Abschnitt 3.5 beschriebenen Methodik wurde für jedes Oligomer die maximale Raman-Intensität interpoliert. Die Raman-Map der Strukturen mit den dazugehörigen interpolierten Raman-Intensitäten ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Die Raman-Map hat die gleiche Ausrichtung wie die Übersicht der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.2 und lässt sich somit direkt damit vergleichen: Es fällt auf, dass die Raman-Map an einigen Stellen keine Intensität zeigt, obwohl dort in den REM-Aufnahmen Strukturen sichtbar sind. Dies liegt daran, dass sich beim Aufbringen des 4-MBA einige Strukturen vom Substrat gelöst haben und die REM-Aufnahmen davor gemacht wurden.

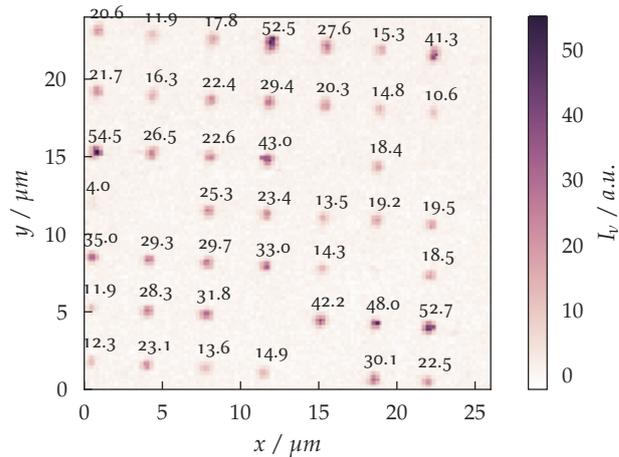


Abbildung 4.7: Raman-Map über ein 7×7 Gitter aus Nanostrukturen. Die Nanostrukturen wurden mit 4-MBA belegt. Dargestellt ist die Intensität der $1585 \frac{1}{cm}$ -Linie. Die Nanostrukturen zeigen eine Verstärkung des Raman-Signals in verschiedenem Ausmaß. Die Zahlen innerhalb der Map geben das interpolierte Maximum der Raman-Intensität der einzelnen Nanostrukturen an.

Die interpolierten Raman-Intensitäten können nun analog zu der Dunkelfeld-Messung über die Größe der Oligomere aufgetragen werden, dies ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Im Gegensatz zu den Dunkelfeld-Messungen, zeigen die Raman-Intensitäten eine breite Verteilung ohne Korrelation. Interessant ist, dass die drei einzelnen Kolloide (die drei Datenpunkte ganz links) im Vergleich zu den Oligomeren aus mehreren Kolloiden nicht unbedingt eine schlechtere Raman-Intensität aufweisen.

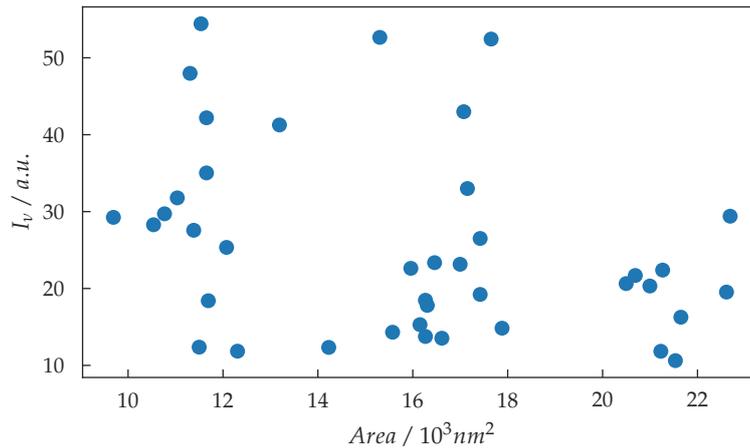


Abbildung 4.8: Raman-Intensität (bei $1585 \frac{1}{\text{cm}}$) der einzelnen Oligomere in Abhängigkeit ihrer Fläche.

4.1.4 Korrelation zwischen Dunkelfeld- und Raman-Streuung

Für jedes der im vorigen Unterabschnitt gezeigten Oligomere wurde ein Dunkelfeldspektrum gemessen. Die Einzelspektren sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Raman-Intensitäten wurden ebenfalls für jedes einzelne Oligomer gemessen und werden in Abbildung 4.6 gezeigt. Um nun die Korrelation zwischen den Raman-Intensitäten und der Dunkelfeldstreuung zu untersuchen, wurden die maximalen Raman-Intensitäten über die Intensität der Dunkelfeldstreuung bei der Wellenlänge des Raman-Lasers (532 nm) aufgetragen. Der resultierende Graph ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Die Ausgangshypothese lautete, dass eine hohe Dunkelfeldstreuung auf ein hohes Nahfeld schließen lässt und somit Oligomere, die eine hohe Dunkelfeldstreuung zeigen, auch eine hohe Raman-Intensität aufweisen sollten. Beim Auswerten der Daten muss diese Hypothese allerdings verworfen werden, denn wie man anhand von Abbildung 4.9 sehen kann, ist keine Korrelation zwischen der Raman-Intensität und der Dunkelfeldstreuung zu erkennen. Dies lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen: Zum einen gibt es nur einen bedingten direkten Zusammenhang zwischen Fern- und Nahfeld bei gekoppelten Strukturen, zum anderen spielt das Nahfeld der Strukturen für die Anregung der Raman-Streuung eine andere Rolle als für die danach erfolgende Emission^{71,73,74}.

Weiterhin ist die Verstärkung des Raman-Signals bei Oligomeren sehr stark von der Geometrie der Region zwischen den Kolloiden, vor allem dem Abstand, abhängig. Dies führt auch dazu, dass bei einem Oligomer aus mehr als zwei Kolloiden das Signal aus einem der Zwischenräume das gesamte Signal dominieren kann, und somit Oligomere mit mehr Kolloiden nicht unbedingt auch mehr Raman-Verstärkung liefern.⁷³

Die ausgeprägte Oberflächen-Rauigkeit der Kolloide macht eine Analyse der Zwischenräume schwierig, erklärt aber, warum die Raman-Messungen

nicht mit der Größe der Oligomere oder der Dunkelfeldstreuung korrelieren. Eine detaillierte Diskussion über die Korrelation zwischen Dunkelfeld- und Raman-Streuung ist in Abschnitt 2.4 zu finden.

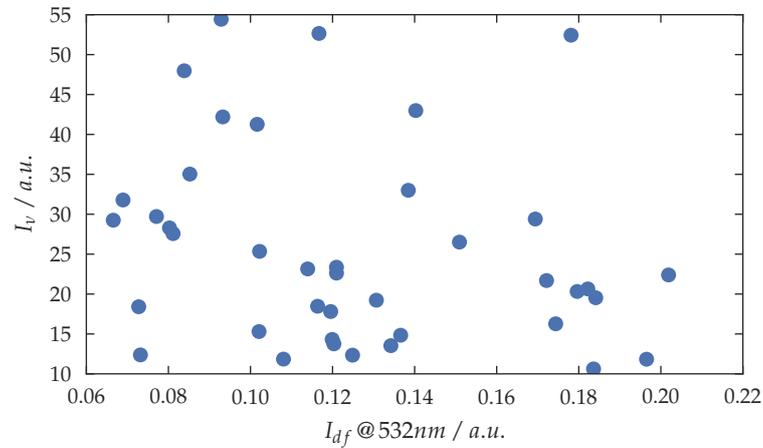


Abbildung 4.9: Graph der Korrelation zwischen Dunkelfeld- und Raman-Streuung verschiedener Oligomere. Die Oligomere wurden mittels kapillarer Anordnung hergestellt. Es ist keine Korrelation erkennbar, dies stimmt mit den Erkenntnissen aus der Literatur^{71,73,74} überein.

4.2 SCHMELZEN VON NANO-SÄULEN

Das Schmelzen der Nano-Säulen kann mittels einfacher geometrischer Überlegungen beschrieben werden: Das Volumen der Säulen vor dem Schmelzen ist durch $V_S = \alpha \pi r_S^2 h$ gegeben, mit dem Radius der Basis r_S , der Höhe h und dem Formfaktor α . Der Formfaktor $\alpha \in [\frac{1}{3}, 1]$ beschreibt die Form der Säulen, für perfekt zylindrische Säulen gilt $\alpha = 1$, für perfekte Kegel gilt $\alpha = \frac{1}{3}$. Nach dem Schmelzen einer Säule erhält man eine Kugel, d.h. das Volumen kann durch $V_K = \frac{4}{3} \pi r^3$ beschrieben werden. Es muss natürlich $V_S = V_K$ gelten, und das Auflösen dieser Gleichung nach dem Radius der Kugel ergibt $r = (\frac{3}{4} \alpha h)^{\frac{1}{3}} r_S^{\frac{2}{3}}$.

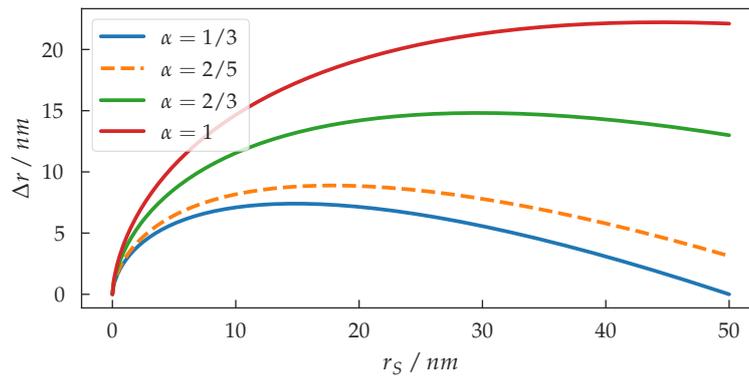


Abbildung 4.10: Vergrößerung des Radius nach dem Schmelzen von Säulen zu Kugeln, abhängig vom Basisradius der Säulen und aufgetragen für verschiedene Formfaktoren α . Die hergestellten Säulen entsprechen $\alpha \approx \frac{2}{5}$ (gestrichelte Linie).

Daraus lässt sich der Radius-Zuwachs $\Delta r = r - r_s$ berechnen, der angibt, um wieviel der Radius der Kugel im Vergleich zu dem Radius des Kegels beim Schmelzen zugenommen hat. In Abbildung 4.10 ist Δr über r_s für $\alpha = \{\frac{1}{3}, \frac{2}{5}, \frac{2}{3}, 1\}$ dargestellt. Die im folgenden gezeigten Säulen sind eher kegelförmig, und somit passt ein Wert von $\alpha \approx \frac{2}{5}$ für das Verhalten beim Schmelzen.

4.2.1 Hergestellte Strukturen

Für die Durchführung erster Experimente zum Schmelzen von Nanostrukturen wurden auf Glas/ITO und auf Silizium-Substraten Paare aus parallelen Nano-Stäbchen hergestellt und mittels verschiedener Methoden geschmolzen. Folgende Punkte konnten bei ersten Schmelzversuchen mit Hilfe eines Lötbrenners festgestellt werden:

- Das ITO zersetzt sich schon weit unterhalb der Schmelz-Temperatur von Gold.
- Ebenso verformt sich das Glas schon bei relativ niedrigen Temperaturen.
- Silizium toleriert die Temperaturen gut und kann zum Glühen gebracht werden, aber es ist nicht möglich von Hand den Punkt zu erreichen bei dem die Gold-Strukturen geschmolzen sind aber sich noch kein Eutektikum mit dem Silizium gebildet hat. Ein typisches Ergebnis ist in Abschnitt 9.6 zu finden.

Die gleichen Probleme ergaben sich bei Schmelzversuchen mit der Aufdampfanlage, sowohl bei Verwendung des resistiven Heizens als auch des Elektronenstrahl-Heizens. Demnach wurde nach alternativen Verfahren

gesucht und es wurde zunächst das Schmelzen mittels Nanosekunden Laser-Impulsen^a ausprobiert. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Änderung des Massenschwerpunktes beim Schmelzen nicht zu einem „Abspringen“ der geschmolzenen Strukturen führt⁹⁹. Für die Nano-Säulen wäre dies kein Problem, da sich der Massenschwerpunkt nach unten bewegt, für die Experimente mit den Nano-Stäbchen bewegt sich dieser aber nach oben vom Substrat weg. Mithilfe des Laser-Schmelzens konnten dann auch die ersten erfolgreichen Schmelzversuche durchgeführt werden^b. Die Ergebnisse von Nano-Stäbchen auf Glas/ITO, die mithilfe eines ns-Laser-Impulses geschmolzen wurden, sind in Abschnitt 9.1 zu finden. Es ist noch anzumerken, dass ein Schmelzen mit ps-Laser-Impulsen ideal wäre, da der Schmelzvorgang von Gold-Nanostrukturen innerhalb von einigen zehn Picosekunden abläuft¹⁰⁰.

Alternativ zum Laser-Schmelzen wurde dann das Schmelzen mittels eines RTA-Ofens (siehe Abschnitt 3.3) ausprobiert und auf Grund der einfacheren Verfügbarkeit für das Schmelzen der Nano-Säulen ausgewählt.

Über viele Iteration wurde versucht den in Abschnitt 3.1 vorgestellten Prozess zur Herstellung der Nano-Säulen zu verbessern (insbesondere über die in Abschnitt 3.2 gezeigte Nahbereichskorrektur für die ESL) um möglichst gleichmäßige Säulen zu erhalten.

In Abbildung 4.11 sind die REM-Bilder einer wie oben beschrieben hergestellten Probe zu sehen. Die Strukturen sind in einem 5x5 Raster angeordnet. Wenn beim Schmelzen der Abstand zwischen zwei Nano-Säulen zu gering war, dann haben sie sich verbunden und es ist eine einzelne Kugel entstanden. Die restlichen Strukturen zeigen gleichmäßige sphärische Dimere, allerdings gibt es Ausreißer, bei denen eine Kugel kleiner als die andere ist. Die Kugeln haben glatte Oberflächen, die auch leichte Facetten aufweisen können. Diese entstehen vermutlich bei der Rekristallisierung des Goldes beim Abkühlen im RTA-Ofen.

a Es wurde ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser verwendet. Die Pulslänge lag bei etwa 13 ns mit einer Wellenlänge von 532 nm.

b Vielen Dank an Prof. Johannes Boneberg von der Universität Konstanz für die Möglichkeit sein Labor für die Schmelzversuche nutzen zu dürfen und an Philipp Graus, der sich die Zeit genommen hat mit mir die Experimente durchzuführen.

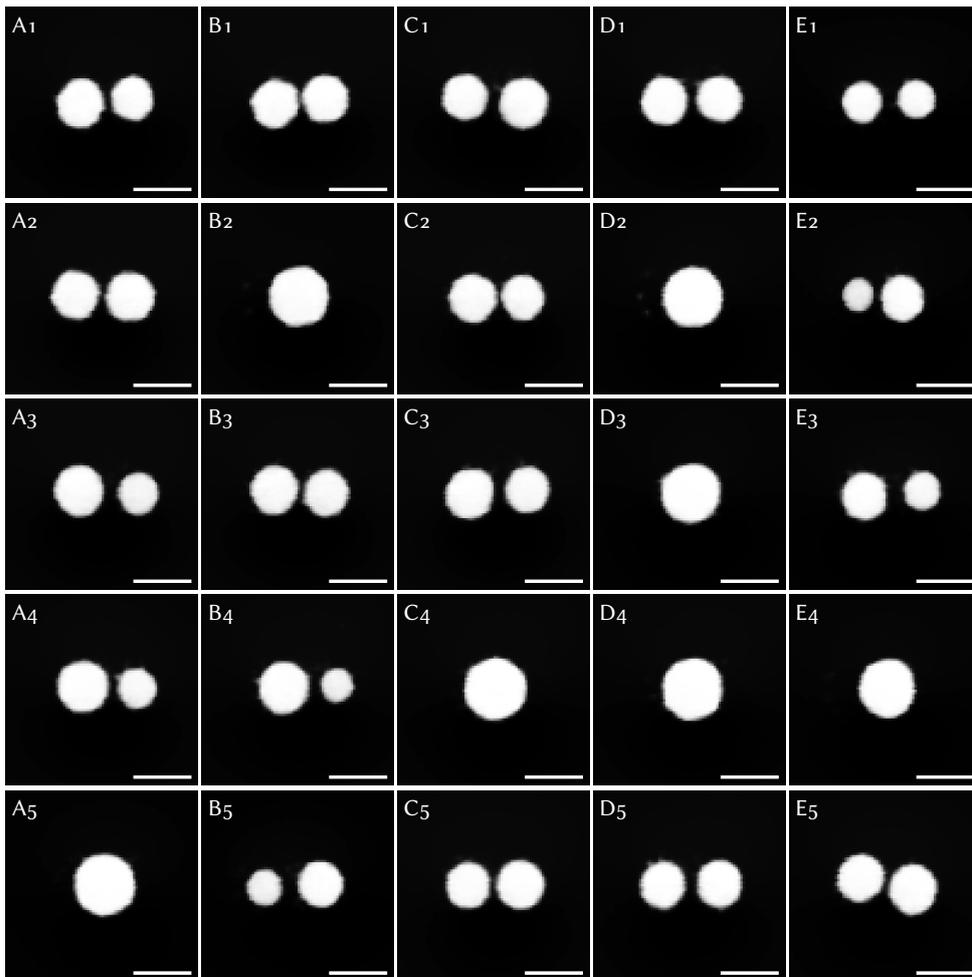


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen von sphärischen Dimeren. Die Strukturen wurden in einem 5x5 Raster hergestellt, indem zunächst Nano-Säulen fabriziert und diese dann geschmolzen wurden. War der Abstand zwischen zwei Säulen zu klein, so haben sie sich beim Schmelzen verbunden und auf diesen Positionen ist nur eine größere Kugel zu sehen. Die Maßstabsbalken in den Bildern sind 100 nm lang.

Die einzelnen Dimere wurden aus den REM-Aufnahmen mithilfe eines Objekt-Erkennungs-Algorithmus extrahiert, vermessen und sortiert. Stellen, an denen die Säulen zu einer einzigen Kugel verschmolzen sind, und Dimere, bei denen der Größenunterschied der Kugeln zu groß ist, wurden aussortiert. In Abbildung 4.12 sind die verwendeten und aussortierten Strukturen dargestellt. Der Abstand der verwendeten Dimere wurde auch aus den REM-Aufnahmen bestimmt. Die hier gezeigten Dimere wurden alle auf demselben Substrat mit denselben Parametern hergestellt, weisen aber eine recht große Variation des Abstandes und der Form auf. Die Variation des Abstandes der Dimere wird durch das Volumen der Kegel und den Abstand der Kegel bestimmt. Im Fabrikationsprozess kann die Höhe der Kegel sehr genau kontrolliert werden, die Positionierung und der Radius der Kegel ist aber Ungenauigkeiten unterworfen (siehe hierzu Unterabschnitt 4.2.2), die zu der großen Variation der Abstände führen. Durch eine Verbesserung

der Prozesse und die Benutzung eines stabileren ESL-Systems könnte die Variation des Abstandes vermutlich auf einige wenige Nanometer reduziert werden. Auch die Unsicherheit beim Messen des Abstandes könnte durch die Verwendung eines REMs mit höherer Auflösung verbessert werden.

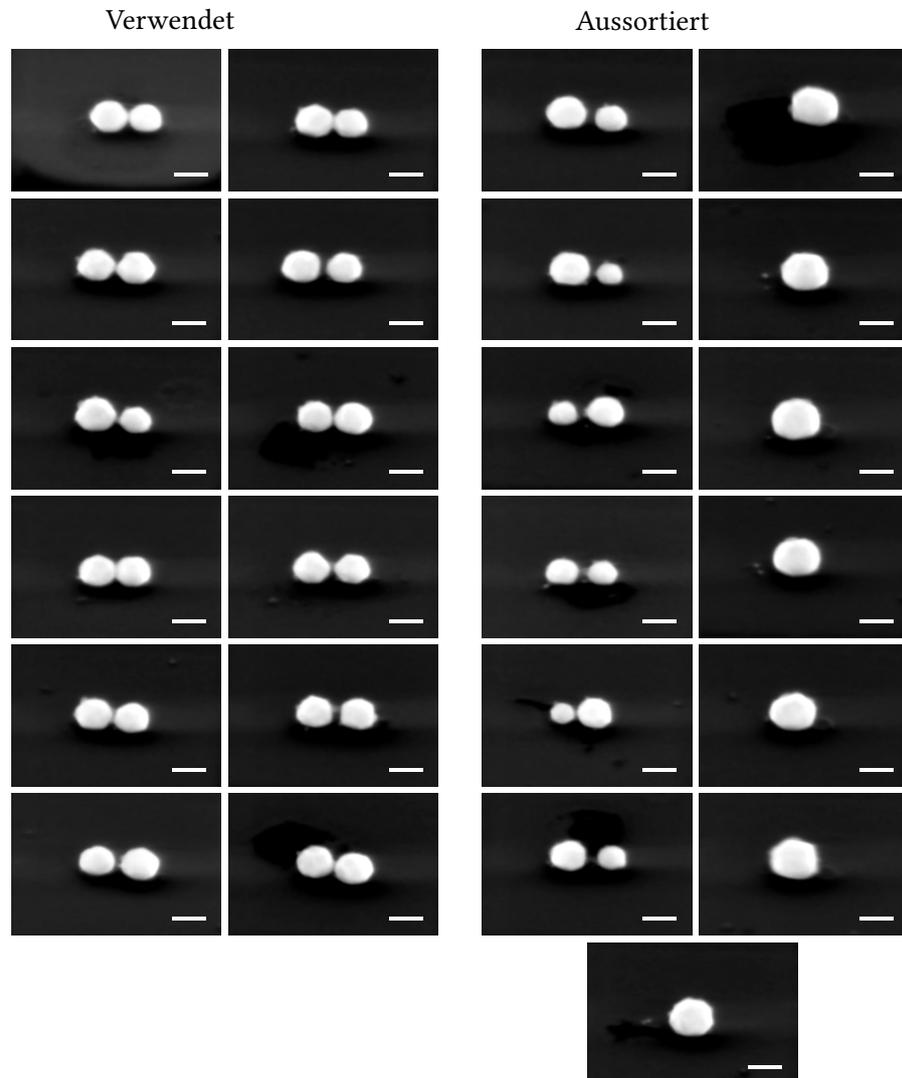


Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen der verwendeten und aussortierten Strukturen. Es wurden nur Strukturen mit zwei symmetrischen Kugeln verwendet. Die Maßstabsbalken in den Bildern sind 100 nm lang und die Aufnahmen wurden unter einem Winkel von 45° angefertigt.

Neben den Dimeren können auch beliebige andere Anordnungen hergestellt werden, da die in dieser Arbeit entwickelte Herstellungsmethode die Flexibilität der ESL voll ausnutzen kann. So wurden auch Trimere und Hexamere aus geschmolzenen Nano-Säulen hergestellt. REM-Aufnahmen von zwei Beispielen sind in Abbildung 4.13 gezeigt.

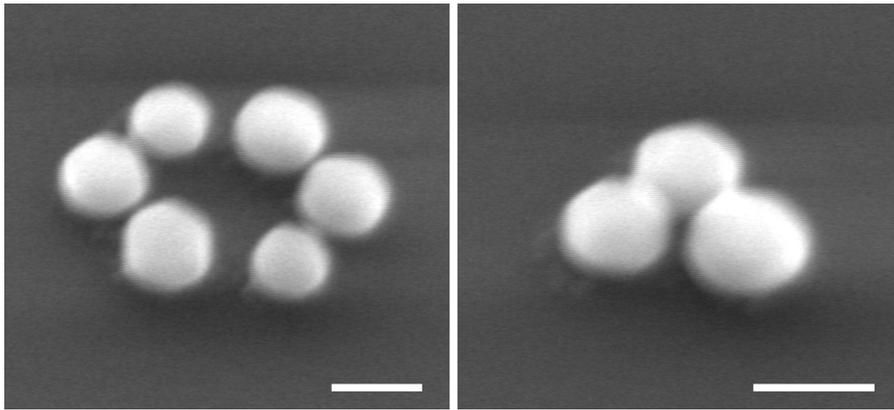


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen eines Hexamers und eines Trimers, die ebenfalls durch das Schmelzen von Nano-Säulen hergestellt wurden. Die Aufnahmen wurden unter einem Winkel von 45° gemacht, die Maßstabsbalken haben eine Länge von 100 nm.

4.2.2 Lithografie-Vergleich

Die in Abbildung 4.11 gezeigten Nanostrukturen wurden alle mit denselben Parametern auf derselben Probe belichtet, zeigen aber dennoch eine Variation der Größe und, im Fall der Dimere, des Abstandes. Wünschenswert wäre natürlich, dass alle Strukturen möglichst gleich sind. Um das genauer zu untersuchen, wurden Belichtungen beim „Center for Functional Nanostructures“ (CFN) beim KIT in Karlsruhe in Auftrag gegeben^a, und mit vom Autor hergestellten Strukturen verglichen. In Karlsruhe wurde ein Jeol Elektronenstrahlenschreiber mit 50kV Beschleunigungsspannung verwendet, die anderen Strukturen wurden mit einem FEI XL30 in Kombination mit einem XENOS XPG Mustergenerator hergestellt. Für beide Fälle wurde derselbe Lack verwendet und die Proben wurden gleich entwickelt^b. In Abbildung 4.14 a) ist jeweils eine REM-Aufnahme einer mit dem XL30 und dem Jeol hergestellten Lochmaske zu sehen. Das PMMA wurde hierfür nach dem Entwickeln mit 15 nm Gold besputtert. In Abbildung 4.14 b) wurden die schwarzen Bereiche mehrerer solcher Aufnahmen überlagert. Somit lässt sich die Variation der Strukturen besser vergleichen und man sieht, dass das XL30 eine relativ große Variation der Strukturen zeigt (erkennbar durch die farbigen Bereiche), während beim Jeol die Strukturen recht konstant belichtet sind. Es wurden auch Nano-Säulen aus in Karlsruhe belichteten Proben hergestellt, diese konnten aber im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr geschmolzen werden. Einige REM-Aufnahmen der Säulen sind im Anhang (Abschnitt 9.5) zu finden.

a An dieser Stelle möchte ich mich bei Dr. Silvia Diewald vom CFN für die tolle Zusammenarbeit bedanken!

b ~ 100 nm PMMA mit 410k auf ~ 300 nm PMMA mit 90k, entwickelt wurde 2 Minuten in 3:1 Isopropanol/MIBK bei -14°C .

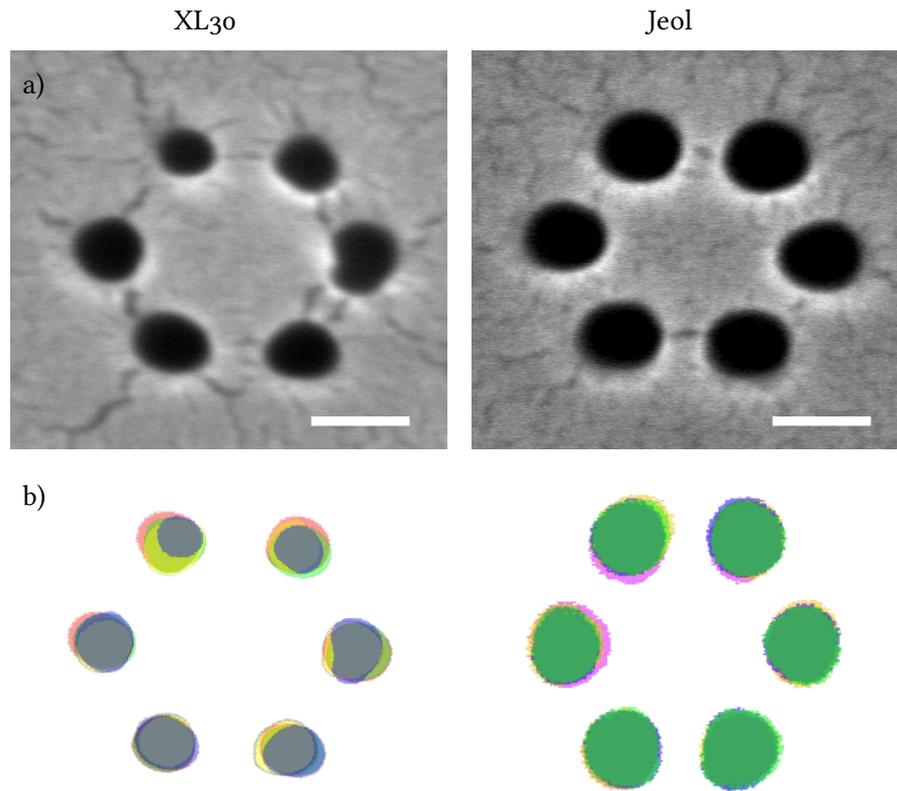


Abbildung 4.14: a) REM-Aufnahmen zweier mit 15 nm Gold besputterten Lochmasken aus PMMA. Die Lochmaske links wurde mit dem XL30-System hergestellt, die rechte mit einem JEOL Elektronenstrahlschreiber des CFN in Karlsruhe. Die Maßstabsbalken sind 100 nm lang. b) Überlagerung der schwarzen Bereiche mehrerer Lochmasken, links die mit dem XL30 hergestellten, rechts die in Karlsruhe hergestellten.

4.2.3 Simulationen

Die Simulationen in den folgenden Abschnitten wurden mithilfe von MNPBEM^{45,46} für Matlab durchgeführt. MNPBEM basiert auf der Boundary Element Method (BEM), die de Abajo *u. a.*¹⁰¹ zur Lösung der Maxwell-Gleichungen in inhomogenen Materialien weiterentwickelt haben.

Der grundsätzliche Ansatz besteht darin, die gewünschte Struktur in scharfe Grenzflächen (Boundaries) aufzuteilen und diese in einzelne Elemente zu diskretisieren. Das elektrische und das magnetische Feld \mathbf{E} und \mathbf{H} lassen sich durch das skalare Potential ϕ und das Vektorpotential \mathbf{A} ausdrücken, welche wiederum durch Oberflächenströme und Ladungen ausgedrückt werden. Die resultierenden Gleichungen können mithilfe Green'scher Funktionen gelöst werden. Dies führt zu Integral-Gleichungen, die dann auf den diskretisierten Grenzflächen numerisch gelöst werden. Auf den Grenzflächen können dann auch die Oberflächenladungen berechnet

werden. Aus diesen können dann über die Green'schen Funktionen \mathbf{E} und \mathbf{H} bestimmt werden.¹⁰¹

Da nur die Grenzflächen diskretisiert werden und auch die Integrale nur über die Grenzflächen ausgeführt werden, benötigt diese Methode im Vergleich zu anderen, z.B. FDTD oder FEM, weniger Speicher und weniger Rechenzeit¹⁰².

4.2.3.1 Moden eines Dimers auf Silizium

Um die spektralen Moden zuzuordnen, wurde ein Dimer mit 2 nm Abstand zwischen den Kugeln simuliert. Als Substrat wurde Silizium mit 1 nm Oxid verwendet und beide Kugeln hatten einen Durchmesser von 90 nm. In Abbildung 4.15 ist ein Spektrum der simulierten maximalen Oberflächenladung $|\sigma_2|_{max}$ dargestellt. Im Spektrum treten drei Moden auf, bei 526 nm, 576 nm und 692 nm. Hierbei ist zu beachten, dass die Oberflächenladung σ_2 keine wirkliche physikalische Größe darstellt, aber eng mit dem Nahfeld zusammenhängt¹⁰¹ und somit qualitativ mit ihm übereinstimmt. Auch das Spektrum der gestreuten Intensität in Abbildung 4.16 zeigt die drei Moden, allerdings, wie zu erwarten⁴⁷, bei kürzeren Wellenlängen (516 nm, 571 nm und 682 nm). Der steile Anstieg bei ~ 450 nm ist keine weitere Mode, sondern hängt vermutlich mit der Absorptionskante von Gold und dem in diesem Bereich stark steigenden Brechungsindex von Silizium zusammen.

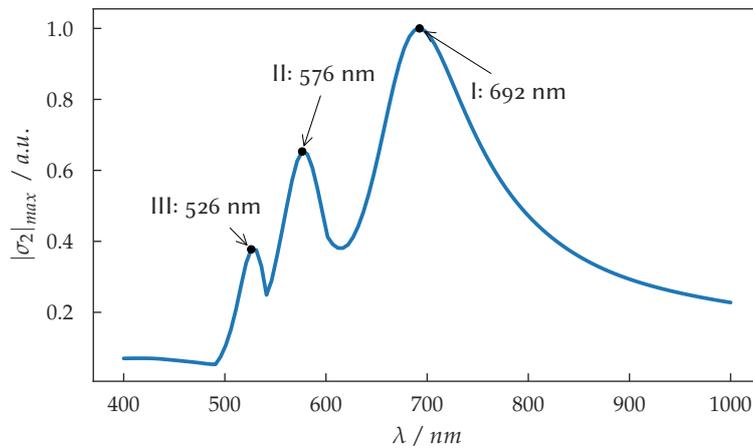


Abbildung 4.15: Simuliertes Spektrum der maximalen Oberflächenladung $|\sigma_2|_{max}$ eines Dimers. Es treten drei Moden auf, deren jeweiliges Maximum im Graph beschriftet ist.

Aufgrund der Hybridisierung der plasmonischen Moden der Kugeln des Dimers würde man zwei im Fernfeld sichtbare Moden erwarten (siehe Abschnitt 2.2), aber hier tauchen drei Moden auf. Dies liegt daran, dass das Silizium-Substrat aufgrund seiner halbleitenden Eigenschaften als Spiegel fungiert und somit die Kugeln nicht nur untereinander, sondern zusätzlich auch mit ihren Spiegelladungen hybridisieren¹⁰³.

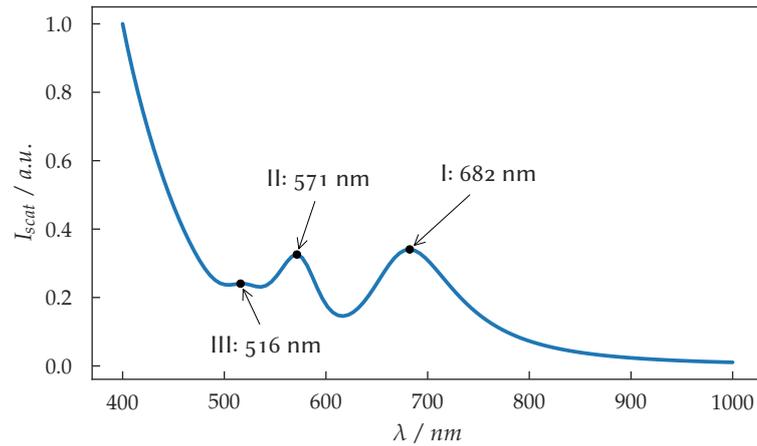


Abbildung 4.16: Simuliertes Streuspektrum eines Dimers. Auch hier sind die drei Moden zu erkennen.

Um die Moden genauer zu verstehen, muss die Verteilung der Oberflächenladung und damit das Nahfeld näher betrachtet werden. In Abbildung 4.17 ist die Verteilung der Oberflächenladung für die drei Moden jeweils bei den in Abbildung 4.15 beschrifteten Wellenlängen dargestellt. Bei Mode I bei 692 nm zeigt die Ladungsverteilung der Kugeln einen dipolaren Charakter und sie kann entsprechend der Nomenklatur von Huang *u. a.*¹⁰³ der mirror-induced bonding dipole plasmon (MBDP) Mode I zugeordnet werden. Gleiches gilt für Mode II bei 571 nm, diese entspricht der MBDP-Mode II. Mode III hingegen hat einen komplexen Charakter, wie in der Vergrößerung der Engstelle zu sehen ist, und ist wahrscheinlich eine Oberschwingung. Im Folgenden wird nur auf die MBDP-Mode I eingegangen, da deren Resonanzwellenlänge direkt mit dem Abstand der Kugeln zusammenhängt.

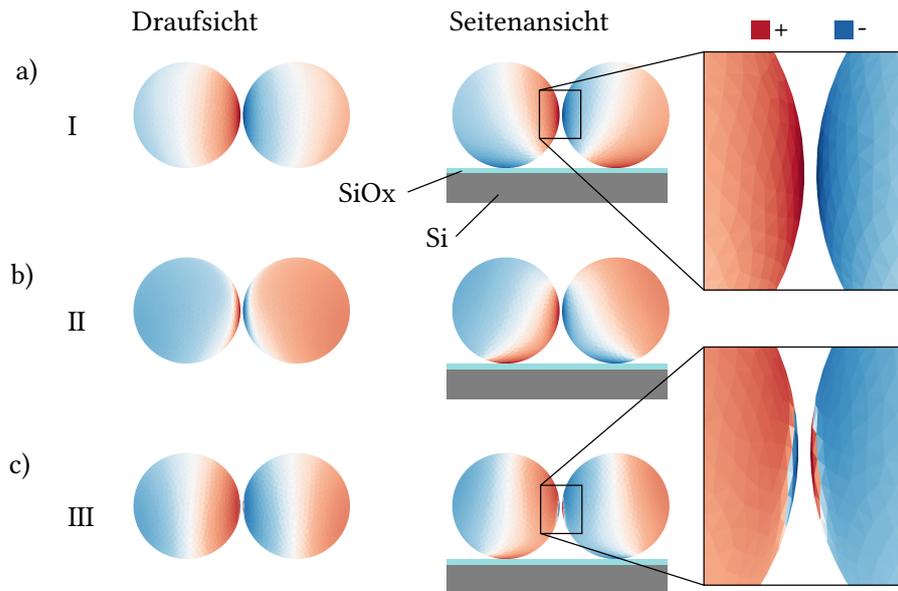


Abbildung 4.17: Simulierte Verteilung der Oberflächenladung σ_2 für die drei Moden. Es ist jeweils die Draufsicht und die Seitenansicht dargestellt. Die Ausschnitte zeigen eine Vergrößerung des Bereiches um die Engstelle zwischen den Dimeren.

4.2.3.2 Abstandsabhängigkeit

Die Simulationen wurden auch für Dimere mit verschiedenen Abständen durchgeführt, die Streuspektren sind in Abbildung 4.18 zu sehen. Im Vergleich zu den experimentellen Spektren, die im folgenden Kapitel gezeigt werden, sieht man, dass die simulierten Spektren zwar ebenfalls die drei Moden zeigen, diese sich aber in der relativen Intensität unterscheiden und spektral etwas ins Rote verschoben sind. Für die Simulationen wurden perfekte Kugeln verwendet, was natürlich nicht mit den hergestellten Strukturen übereinstimmt. Außerdem blieben bei den Simulationen nicht-lokale Effekte unberücksichtigt, es wurde also rein klassisch simuliert. Insbesondere bei kleinen Abständen zwischen den Kugeln und bei der Wechselwirkung zwischen den Kugeln und dem Silizium-Substrat dürften nicht-lokale Effekte aber eine große Rolle spielen.

Um die Resonanz-Wellenlängen der Moden zu finden, wurde eine Summe aus vier Lorentz-Funktionen mit Offset an jede Simulation angefitet, je eine Lorentz-Funktion für jede Mode und eine Lorentz-Funktion für den Bereich unter 450 nm. Der Offset hilft dabei einen besseren Fit zu erhalten. Ein Beispiel-Fit ist in Abbildung 4.19 zu sehen. Aus den Fits wurde die Wellenlänge der MBDP-Mode I bestimmt und in Abbildung 4.20 über dem normierten Abstand der Dimere dargestellt. Zusätzlich wurde die PRE⁴⁸ auf die Daten gefittet. Auch hier sieht man eine Abweichung von den experimentellen Daten, dennoch stimmen die Simulationen qualitativ mit den im Anschluss gezeigten Messungen überein.

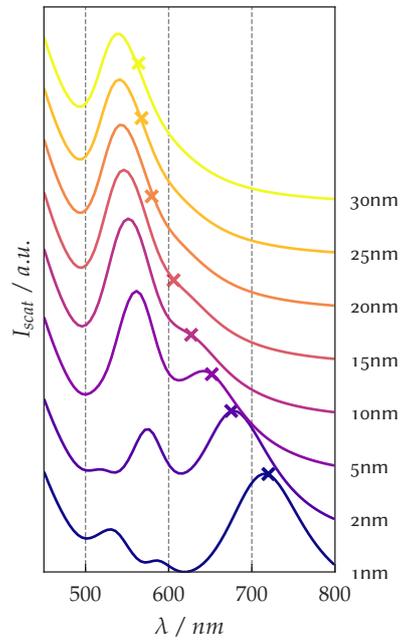


Abbildung 4.18: Simulierte Streuspektren von Dimeren mit unterschiedlichen Abständen. Die Kreuze geben die Resonanz-Wellenlängen der MBDP-Mode I an die aus den Fits bestimmt wurde.

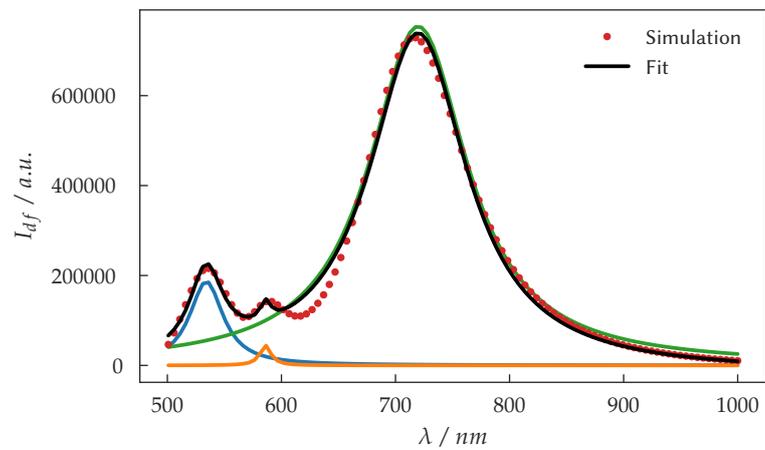


Abbildung 4.19: Simuliertes Streuspektrum eines Dimers mit 1 nm Abstand. Dargestellt sind die einzelnen Lorentz-Funktionen, die angefitet wurden, und ihre Summe. Die vierte Lorentz-Funktion tritt erst unterhalb von 500 nm auf und ist nicht dargestellt.

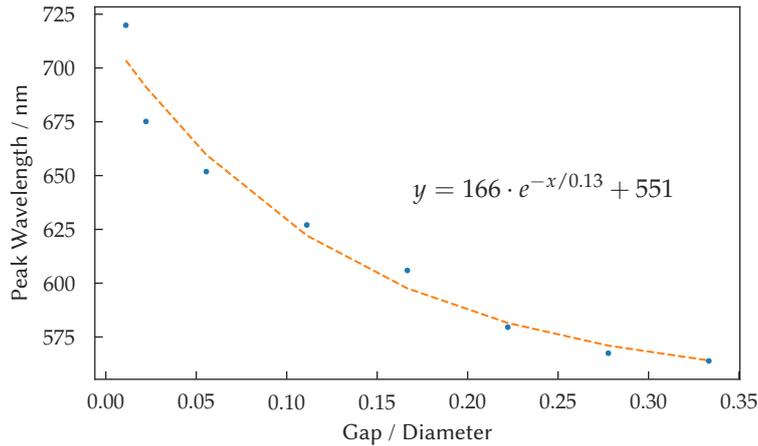
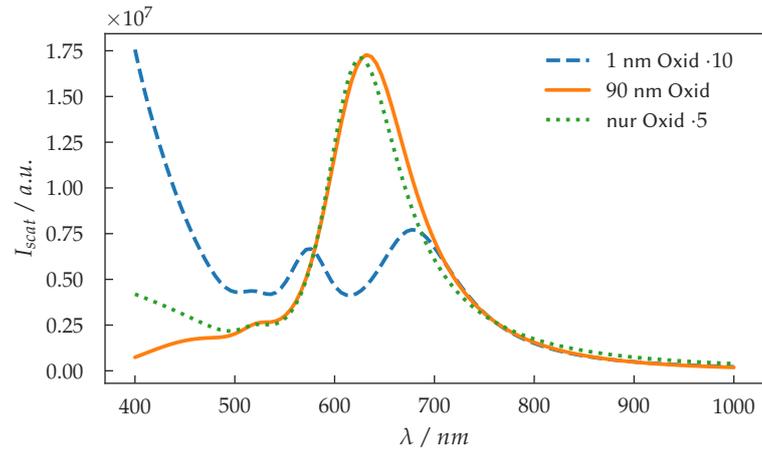


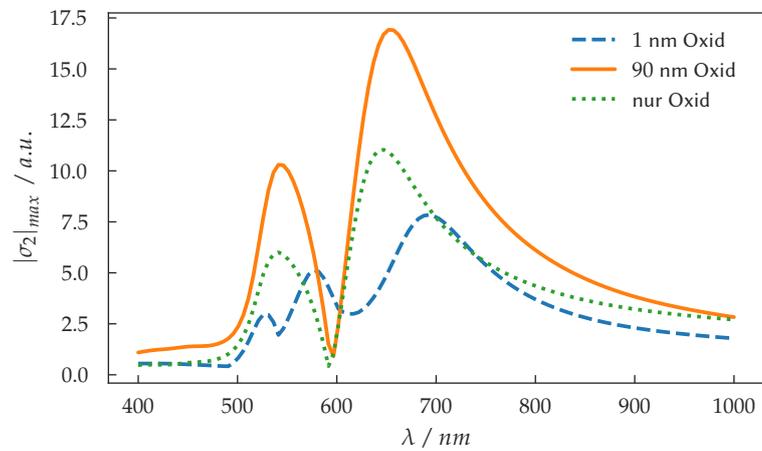
Abbildung 4.20: Wellenlänge der MBDP-Mode I aus den Simulationen in Abbildung 4.18, aufgetragen über den normierten Abstand zwischen den Kugeln der Dimere. Die gestrichelte Linie zeigt den exponentiellen Fit auf die Daten.

4.2.3.3 Einfluss des Substrats

Wie anhand der zuvor gezeigten Simulationen ersichtlich ist, zeigen die Dimere auf Silizium kompliziertere Moden als z.B. Dimere in Luft (vgl. Abbildung 2.4). Silizium ist aber ein ideales Substrat für die ESL, da es leitfähig ist, und es ist ideal für das Schmelzen der Nano-Säulen, da es einen höheren Schmelzpunkt als Gold besitzt. Um zu prüfen ab welcher Oxid-Dicke der Einfluss des Siliziums auf die plasmonischen Moden vernachlässigt werden kann, wurden Simulationen von einem Dimer auf unterschiedlichen Substraten, Silizium mit 1 nm Silizium-Oxid, Silizium mit 90 nm Silizium-Oxid und reinem Silizium-Oxid, durchgeführt. Die Brechungsindizes für Silizium sind aus Green¹⁰⁴, die für Silizium-Oxid aus Malitson¹⁰⁵ entnommen.



(a)



(b)

Abbildung 4.21: Simulierte Spektren von Dimeren auf verschiedenen Substraten. In a) sind die simulierten Spektren der in die obere Hemisphäre gestreuten Intensität aufgetragen, in b) die simulierte maximale Oberflächenladung.

In Abbildung 4.21a sind Spektren der gestreuten Intensität abgebildet, welche in der über dem Dimer liegenden Hemisphäre berechnet wurde. Für das Substrat mit 1 nm Oxid-Dicke sieht man, wie in vorherigen Kapiteln gezeigt, drei Moden. Erhöht man die Oxid-Dicke auf 90 nm, so sind nur noch zwei Moden erkennbar. Diese entsprechen auch ziemlich genau dem, was man für ein Dimer auf reinem Oxid bekommt. Auch in den Intensitäten sind Unterschiede zu sehen, so streut das Dimer auf dem Substrat mit einer Oxid-Dicke von 90 nm am besten, gefolgt von dem Dimer auf dem Siliziumdioxid-Substrat (ca. ein Faktor 5 weniger) und dem Dimer auf 1 nm Oxid (ca. eine Größenordnung weniger).

Üblicherweise strahlen plasmonische Nanostrukturen den Großteil ihrer Emission in Richtung des Materials mit dem größten Brechungsindex (in der

Regel das Substrat) ab¹⁰⁶. Dies wird auch beim Vergleich der Simulationen mit dem Dimer auf Siliziumdioxid und dem Dimer auf 1 nm Oxid bestätigt, so wird bei dem Dimer auf 1 nm Oxid (auf Silizium) weniger Intensität in die obere Hemisphäre abgestrahlt als bei dem Dimer auf Siliziumdioxid. Beim Dimer auf 90 nm Oxid allerdings wird mehr Intensität in die obere Hemisphäre abgestrahlt, als beim Dimer auf Siliziumdioxid. Dies liegt wahrscheinlich zum einen daran, dass bei einem Abstand von 90 nm zum Silizium dies keinen großen Einfluss mehr auf die Nahfelder der Plasmonen hat, und zum anderen daran, dass das Silizium im sichtbaren Bereich eine Reflektivität von $\sim 30\%$ ¹⁰⁴ besitzt und somit nach unten gerichtete Strahlung nach oben reflektieren kann.

In den Spektren der maximalen Oberflächenladung in Abbildung 4.21b werden diese Effekte nochmals bestätigt, auch wenn hier die Unterschiede zwischen den Absolutwerten nicht so groß ausfallen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei den Oberflächenladungen die Abstrahlcharakteristik keinen Einfluss hat. In Abbildung 4.22 sind jeweils die Seitenansichten der Oberflächenladungsverteilung der MBDP-Mode I (für 1 nm Oxid) beziehungsweise der Dipol-Mode (für 90 nm Oxid und reines Oxid) zu sehen. Auch hier zeigt sich, dass die plasmonischen Eigenschaften des Dimers bei 90 nm Oxid und auf reinem Oxid im wesentlichen die gleiche Charakteristik aufweisen. Das Nahfeld, das für 1 nm Oxid auch zwischen dem Dimer und dem Substrat konzentriert ist, ist für die Fälle mit mehr Oxid nur zwischen den Kugeln erhöht. Da ESL auf einem Silizium-Substrat mit 90 nm Oxid-Dicke problemlos möglich ist, bieten solche Substrate eine gute Möglichkeit, um die zuvor genannten Nachteile eines reinen Siliziumsubstrats auszugleichen.

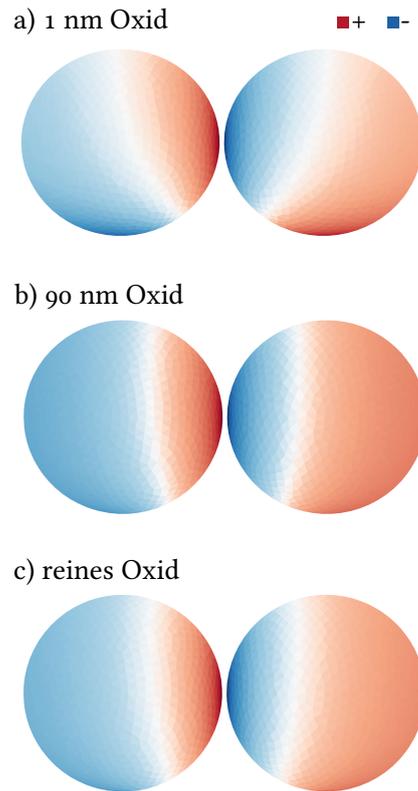


Abbildung 4.22: Seitenansicht der simulierten Oberflächenladungsverteilung der MBDP-Mode I bzw. der Dipol-Mode eines Dimers auf einem Silizium-Substrat mit a) 1 nm und b) 90 nm Oxid-Dicke, und c) eines Dimers auf einem Substrat aus reinem Siliziumdioxid.

Um die Unterschiede der Streu-Intensitäten genauer zu untersuchen, wurde ein Dimer auf einem Silizium-Substrat mit unterschiedlich dicker Oxid-Schicht simuliert. In Abbildung 4.23 sind die Streuspektren dieser Simulationen aufgetragen. Wie man sieht, variiert die gestreute Intensität deutlich für die unterschiedlichen Oxid-Dicken. Die Spektren der maximalen Oberflächenladung in Abbildung 4.24 hingegen ändern sich bis auf den Übergang von drei auf zwei Moden bei ~ 5 nm Oxid-Dicke weniger stark. In Abbildung 4.25 ist die Intensität der Dipol- bzw. MBDP-Mode I über die Oxid-Dicke aufgetragen, und der Sinus-förmige Verlauf lässt darauf schließen, dass die Änderung der Intensität durch die Interferenz mit dem am Substrat reflektierten Anteil der Streuung bedingt ist.

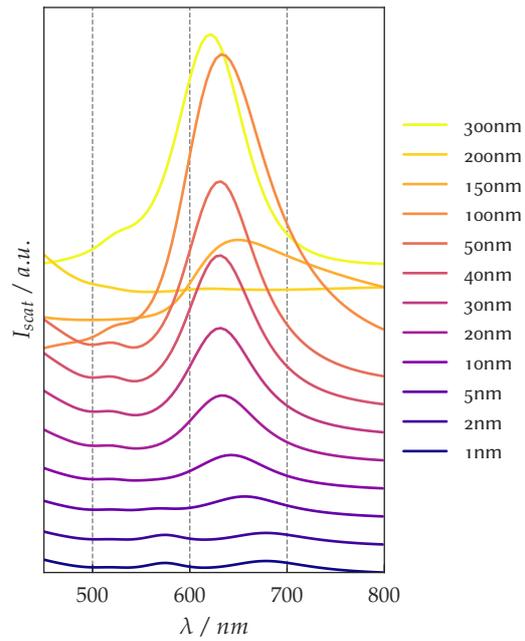


Abbildung 4.23: Simulierte Streuspektren eines Dimers auf einem Silizium-Substrat mit unterschiedlich dicker Oxid-Schicht. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

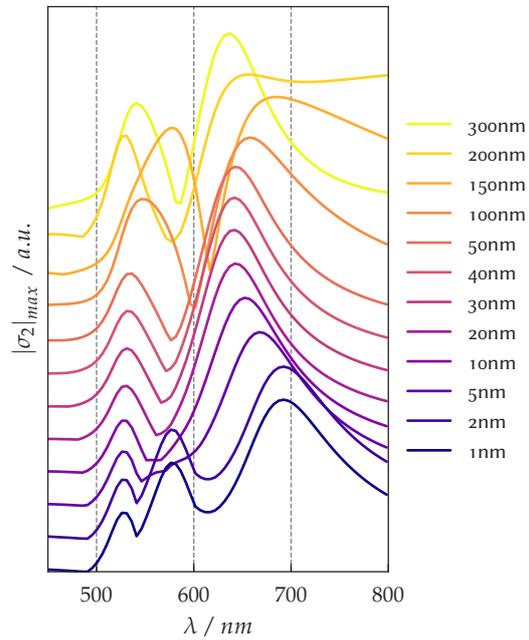


Abbildung 4.24: Simulierte Spektren der maximalen Oberflächenladung eines Dimers auf einem Silizium-Substrat mit unterschiedlich dicker Oxid-Schicht. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

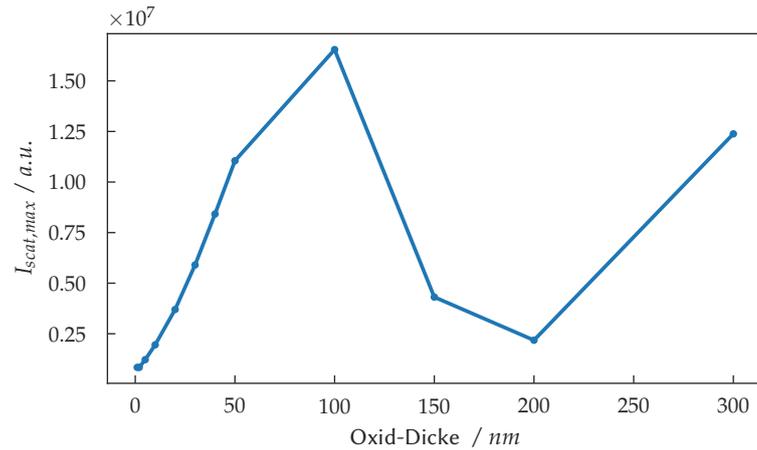


Abbildung 4.25: Simulierte maximale ins Fernfeld gestreute Intensität eines Dimers in Abhängigkeit der Oxid-Schicht-Dicke des Silizium-Substrates.

4.2.4 Dunkelfeld-Messungen

Von den im vorherigen Abschnitt gezeigten Dimeren wurde jeweils ein Dunkelfeldspektrum gemessen. Es wurden dann nur die Dimere ausgewertet, die ungefähr gleich große Kugeln besitzen. Die Fälle, wo nur eine Kugel zu sehen ist, wurden nicht ausgewertet. Die Dunkelfeld-Spektren der „guten“ Dimere sind in Abbildung 4.26 zu sehen. Die Spektren wurden mit Hilfe des in Abschnitt 3.6 beschriebenen Aufbaus aufgenommen und sind nach dem Abstand zwischen den Kugeln sortiert. Wie bei den zuvor gezeigten Simulationen sind auch hier die drei Moden zu erkennen. Die Resonanzwellenlänge der MBDP-Mode I ist für jedes Spektrum mit einem Kreuz markiert. Wie man sieht, verschiebt sich die Resonanz mit abnehmendem Abstand der Kugeln ins Rote. Die Positionen der Resonanzen wurden durch Anpassen einer Summe von vier Lorentz-Funktionen mit einem Offset an die experimentellen Spektren ermittelt. Hierbei wurde jeweils eine Lorentz-Funktion für jede Mode genutzt und der steile Anstieg am blauen Rand der Spektren wurde ebenfalls durch eine Lorentz-Funktion berücksichtigt. In Abbildung 4.27 ist ein solcher Fit dargestellt.

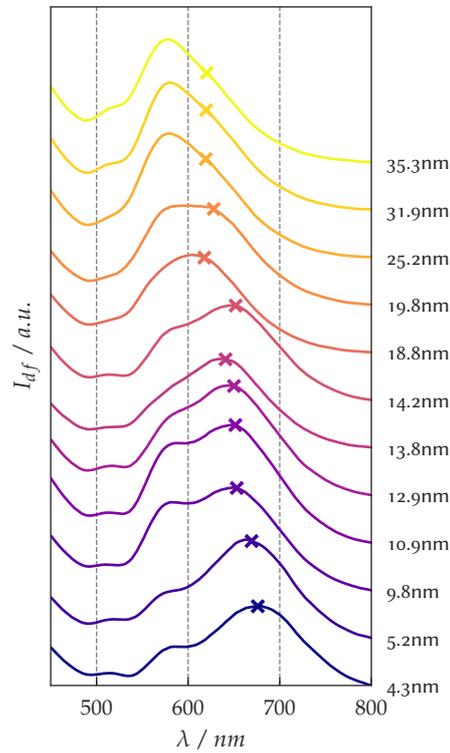


Abbildung 4.26: Dunkelfeld-Spektren der Dimere angeordnet nach dem Abstand zwischen den Kugeln. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

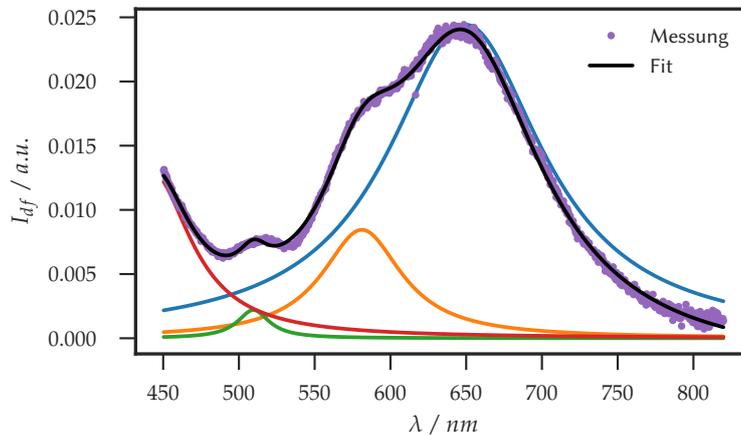


Abbildung 4.27: Gemessenes Dunkelfeld-Spektrum des Dimers C₅. Dargestellt sind die einzelnen Lorentz-Funktionen, die angefittet wurden, und ihre Summe.

In Abbildung 4.28 sind die Wellenlängen der Resonanz von Mode I für alle Dimere über dem normierten Abstand der Kugeln aufgetragen. Die vertikalen Fehlerbalken geben die Residuen der Lorentz-Fits an. Die

horizontalen Fehlerbalken wurden als sechsmal so groß wie die Größe eines Pixels in den REM-Aufnahmen abgeschätzt, was ± 2.5 nm entspricht. Dieser Fehler ist vor allem durch das Auflösungsvermögen des verwendeten REMs bedingt.

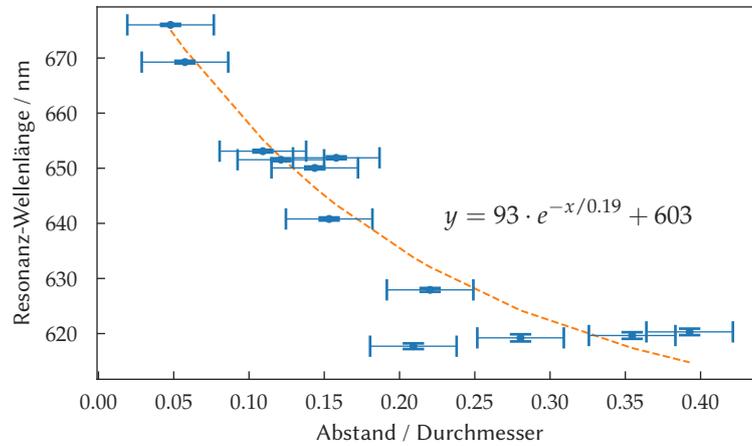


Abbildung 4.28: Graph der spektralen Position der longitudinalen Mode über dem Abstand (normiert auf den Durchmesser $D = 90$ nm) zwischen den zwei Kugeln der einzelnen Dimere. Die Wellenlänge der longitudinalen Mode verschiebt sich ins Rote für kleine Abstände und folgt einem exponentiellen Verlauf.

An diese Daten kann nun die PRE⁴⁸ $\lambda = a \cdot e^{-\frac{s/D}{\tau}} + \lambda_0$ (siehe Abschnitt 2.2) angefitet werden. Hierbei ist s der Abstand der Kugeln, $D = 90$ nm der Durchmesser und τ die Zerfallskonstante.

Die Zerfallskonstante τ beschreibt den Verlauf des Kopplungskoeffizienten der zwei Kugeln. Vereinfacht lässt sich die Resonanz eines Dimers als zwei gekoppelte Resonatoren beschreiben, deren Kopplungsstärke über den Kopplungskoeffizienten definiert ist. Mit zunehmendem Abstand wird die Kopplung schwächer, in diesem Fall entsprechend einem exponentiellen Zerfall.^{107,108}

Durch den Fit erhält man $\tau \approx 0.19 \pm 0.08$, dies stimmt gut mit den experimentellen Werten für Dimere aus Nano-Scheibchen von $\tau \approx 0.18$ ^{48,109} überein. Qualitativ stimmt dies auch mit den Simulationen aus Unterabschnitt 4.2.3 überein, allerdings zeigen sie quantitativ eine Abweichung von dem experimentellen Ergebnis.

4.2.5 Oxidation/Reduktion der Strukturen

Um die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Proben zu reinigen, wurden diese für 5 Minuten bei 100 Watt mit einem O_2 reactive ion etching (RIE)-Prozess behandelt. Damit sollten jegliche organischen Kontaminationen (z.B. Kohlenstoff-Ablagerungen durch das Anschauen der Proben mit dem REM) entfernt werden. Allerdings zeigte sich, dass das üblicherweise als

inert angesehene Gold bei diesen Bedingungen durchaus mit dem Sauerstoff reagiert und Goldoxid bildet¹¹⁰. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.29 zeigen die einzelnen Dimere nach dem Säubern in der RIE. Deutlich sind an den Rändern der Kugeln kleine Ausbuchtungen zu sehen, ähnlich wie bei Koslowski *u. a.*¹¹⁰. Da Goldoxid ein größeres Volumen als elementares Gold besitzt, bilden sich an den Stellen, die präferiert oxidiert werden, diese kleinen Ausbuchtungen aus¹¹⁰.

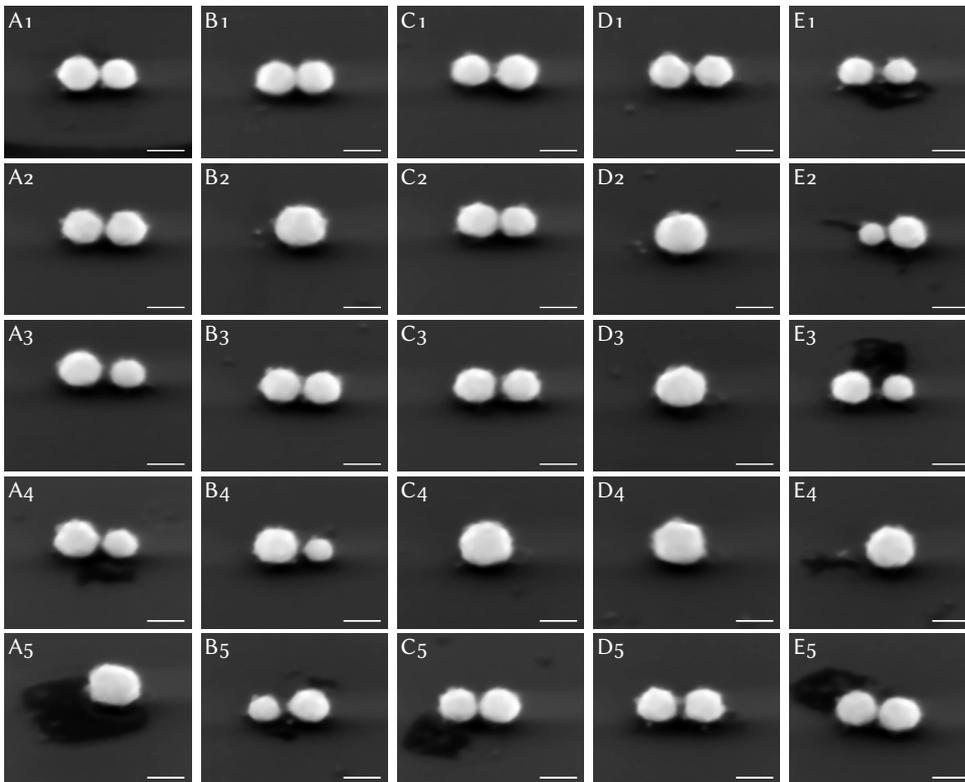


Abbildung 4.29: REM-Aufnahmen der einzelnen Strukturen nach der Oxidierung. An den Rändern sind kleine Ausbuchtungen zu erkennen, die durch die Expansion des Goldoxids entstehen. Die Maßstabsbalken haben eine Länge von 100 nm.

Um die Oxidation wieder rückgängig zu machen, wurde die Probe für 3 Minuten bei 300 °C auf eine Hotplate gelegt. Goldoxid ist nicht sehr stabil und wird dadurch wieder zu elementarem Gold reduziert¹¹⁰. In Abbildung 4.30 sind Aufnahmen der Strukturen nach der Reduktion dargestellt. Manche der Ausbuchtungen haben sich zurückgebildet, aber viele sind noch deutlich zu sehen.

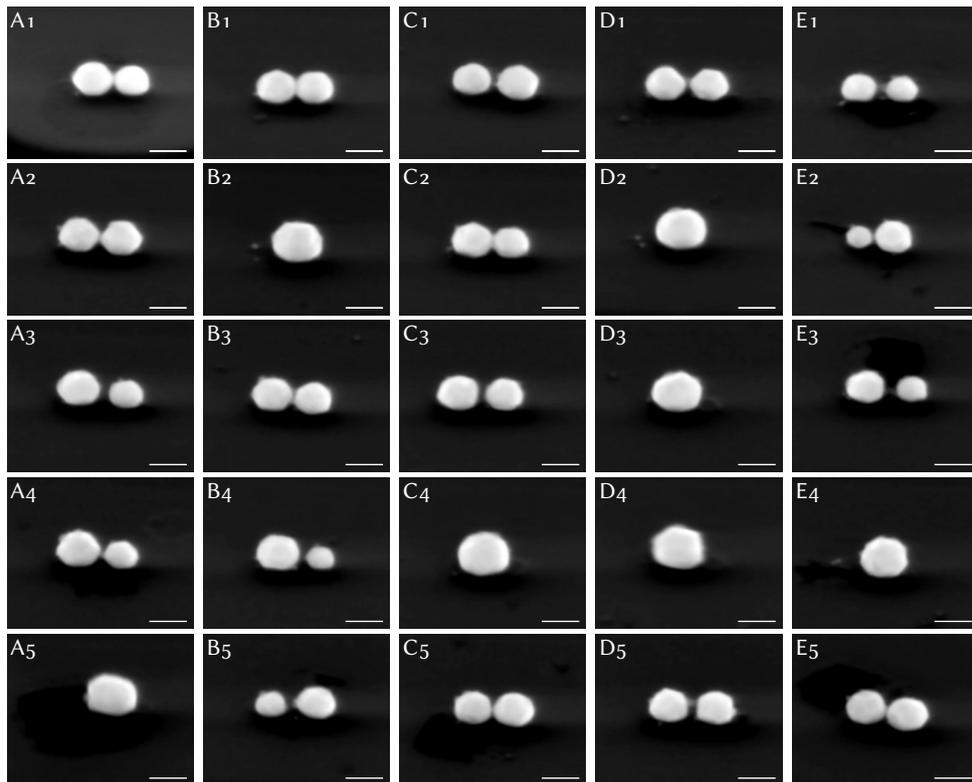


Abbildung 4.30: REM-Aufnahmen der einzelnen Strukturen, nachdem das Goldoxid wieder zu elementarem Gold reduziert wurde. Die meisten Ausbuchtungen sind noch zu sehen. Die Maßstabsbalken haben eine Länge von 100 nm.

Dieser Effekt hat natürlich auch eine Auswirkung auf die optischen Eigenschaften der Dimere. In Abbildung 4.31 sind die Spektren der „guten“ Dimere jeweils a) vor der Oxidation, b) nach der Oxidation und c) nach der Reduktion zu sehen. Die Spektren vor der Oxidation sind dieselben, die schon in Abbildung 4.26 gezeigt wurden. In Abbildung 4.32 sind die in Abbildung 4.31 durch ein Kreuz markierten Resonanz-Wellenlängen über den ursprünglichen normierten Abstand der Dimere aufgetragen.

Vergleicht man zunächst die Resonanz-Wellenlängen vor der Oxidation mit denen nach der Oxidation, so zeigen fast alle Dimere eine deutliche Rotverschiebung der Moden. Dies lässt sich durch den hohen Brechungsindex von Goldoxid, ~ 3.4 im sichtbaren Bereich¹¹¹, erklären. Die Dimere reagieren besonders stark, wenn sich der Brechungsindex im Bereich der Engstelle ändert¹¹², da dort die Feldverstärkung am höchsten ist, und werden bei kleinen Abständen auch sensitiver auf die Änderung des Brechungsindex⁵¹, was auch bei den Dimeren mit kleinerem Abstand zu sehen ist.

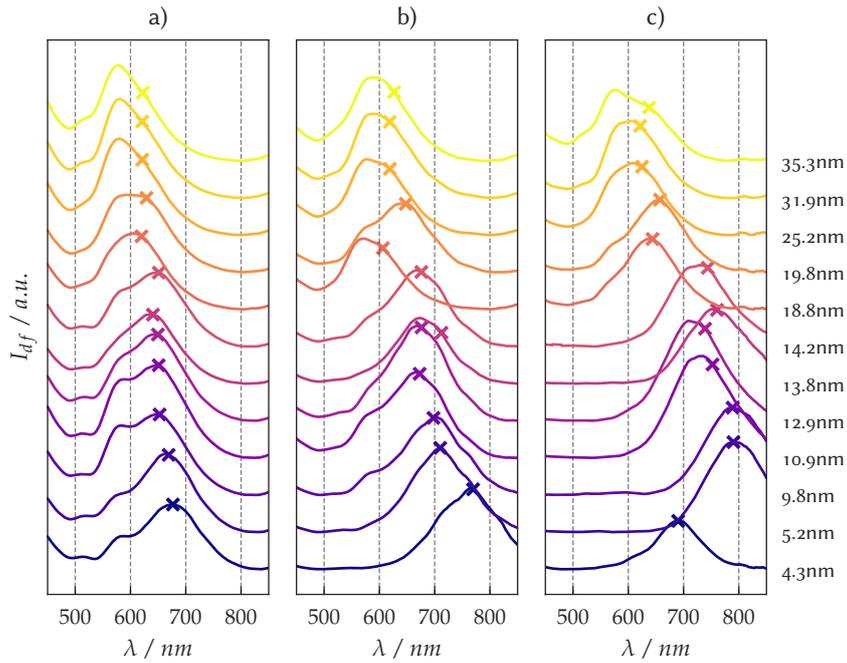


Abbildung 4.31: Dunkelfeld-Spektren der Dimere a) vor dem Oxidieren, b) nach dem Oxidieren und c) nach der Reduktion. Bei der Oxidation verschieben sich die meisten Spektren ins Rote, ebenso bei der darauffolgenden Reduktion.

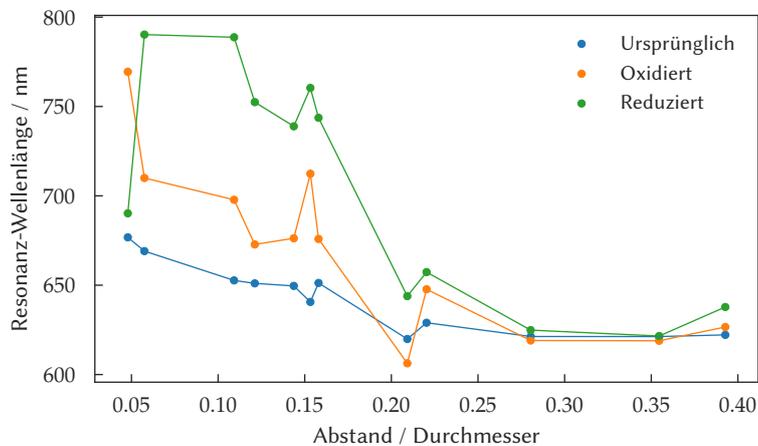


Abbildung 4.32: Verschiebung der Resonanz-Wellenlängen der Dimere nach der Oxidation/Reduktion im Vergleich zu den ursprünglichen Werten.

Die Reduktion des Goldoxids zu elementarem Gold führt zu einer weiteren Rotverschiebung. Dies lässt sich dadurch erklären, dass, wie in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.30 zu sehen ist, die meisten Ausbuchtungen auch nach der Reduktion des Goldoxids noch da sind, und somit, sofern sie

in der Engstelle der Dimere liegen, den effektiven Abstand zwischen den Kugeln eines Dimers verringern und damit zu einer Rotverschiebung der Resonanz führen. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass sich die Spektren umso weniger ändern, je größer der Abstand der Dimere ist. Denn für große Abstände spielt die Geometrie des Spaltes zwischen den Kugeln der Dimere eine viel kleinere Rolle als für kleine Abstände^{51,112}.

Interessant ist, dass das Dimer mit dem kleinsten Abstand (4.3 nm) eine sehr starke Blauverschiebung zeigt, dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass eine oder mehrere Ausbuchtungen die Geometrie des Spaltes zwischen den Kugeln stark verändert haben. Da das Spektrum des Anfangs-Zustandes sich deutlich von dem Spektrum nach der Reduktion unterscheidet, ist davon auszugehen, dass das Dimer nach der Reduktion nicht einfach wieder in den Anfangszustand übergegangen ist. Es besteht auch die Möglichkeit, dass in diesem Fall der effektive Abstand zwischen den Kugeln durch eine Ausbuchtung auf unter 1 nm reduziert wurde. In diesem Bereich treten Tunnel-Effekte auf, so dass Ladungsträger zwischen den Kugeln ausgetauscht werden können, was zu einer Blauverschiebung der Resonanz führt^{52,113-115}.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden Oligomere aus Gold-Nano-Kugeln hergestellt und optisch charakterisiert. Zwei verschiedene Fabrikationsmethoden wurden angewendet: Im ersten Teil wurden auf einem Glas-ITO Substrat sphärische Gold-Kolloide mittels kapillarer Anordnung aufgebracht, dies führte zu Oligomeren aus zwei bis vier Gold-Kugeln. Im zweiten Teil wurde zunächst ein Prozess entwickelt, um Nano-Säulen mit hohem Aspekt-Verhältnis herzustellen. Diese wurden dann in einem RTA-Ofen über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so dass sich durch die Oberflächenspannung Kugeln formten. In beiden Teilen wurde ESL benutzt. Im Fall der kapillaren Anordnung wurden Lochmasken hergestellt, in die die Nano-Kugeln eingefüllt wurden. Für die Herstellung der Nano-Säulen wurden ebenfalls Lochmasken hergestellt, allerdings wurde versucht, den Abstand zwischen zwei benachbarten Löchern möglichst klein zu halten. Hierfür wurde ein Algorithmus zur Nahbereichskorrektur entwickelt. Dieser berechnet die optimale Dosisverteilung eines Belichtungsmusters und ermöglicht es, Strukturen mit Abständen von ~ 20 nm zu belichten.

Für die optische Charakterisierung der Proben wurde ein Dunkelfeld-Spektroskopie-Aufbau geplant, umgesetzt und optimiert. Da sehr viele Proben im Laufe der Arbeit gemessen wurden, wurde der Aufbau mithilfe einer Piezo-Stage automatisiert. Es wurde eine Kontroll-Software geschrieben, die durch den Zugriff auf das Spektrometer, die Kamera und die Piezo-Stage eine automatische Positionierung einer einzelnen Nano-Struktur in x/y-Richtung und deren automatisches Fokussieren ermöglicht. Damit wird ein schnelles und konsistentes Messen möglich. Weiterhin wurde eine Funktion einprogrammiert, mit der auf einem Gitter angeordnete Nano-Strukturen automatisch seriell spektroskopiert werden können. Damit wurden für alle in dieser Arbeit gezeigten Strukturen Dunkelfeld-Spektren aufgenommen.

Mithilfe dieses Aufbaus wurden von jedem einzelnen durch kapillare Anordnung hergestellten Oligomer ein Dunkelfeld-Spektrum aufgenommen, und es konnte gezeigt werden, dass, wie theoretisch erwartet, die gestreute Intensität mit steigender Größe der Oligomere zunimmt. Die Oligomere wurden dann mit 4-MBA belegt und mit einem konfokalen Raman-Mikroskop abgescannt. Trotz einer Schrittweite des Scans von 200 nm konnte für jedes einzelne Oligomer eine Raman-Intensität interpoliert werden. Die gemessenen Raman-Intensitäten wurden dann mit der Dunkelfeld-Streuung bei der Wellenlänge des Raman-Lasers verglichen. Dabei konnte keine Korrelation festgestellt werden. Das heißt, dass, wie in der Literatur beschrieben, für gekoppelte Nano-Strukturen kein direkter Zusammenhang zwischen dem Fernfeld der Oligomere und ihrer Raman-Intensität besteht.

Das Raman-Signal hängt hauptsächlich von der Stärke des Nahfelds ab und davon, wie gut die gestreute Strahlung wieder in das Fernfeld emittiert

wird. Bei gekoppelten Nano-Strukturen kann das Nahfeld durchaus auch bei Wellenlängen, an denen keine Streuung in das Fernfeld stattfindet, noch sehr hohe Werte annehmen und dementsprechend auch die Verstärkung des Raman-Signals. Das Nahfeld ist auch stark abhängig davon, wie die exakte Geometrie der Engstellen zwischen den gekoppelten Nano-Strukturen ausgebildet ist, und so kann für ein Oligomer mit mehreren Engstellen eine dieser Engstellen das Raman-Signal dominieren. Dies äußert sich in den Messungen darin, dass für größere Oligomere aus mehreren Kolloiden das Raman-Signal nicht ansteigt.^{71,73,74}

Für die aus dem Schmelzen von Nano-Säulen gewonnenen sphärischen Dimere wurde mithilfe von REM-Aufnahmen der Abstand zwischen den Kugeln bestimmt. Aus den Dunkelfeld-Spektren wurde die spektrale Position der MBDP-Mode I in Relation zu den Abständen der Dimere untersucht. Eine klare Rotverschiebung der MBDP-Mode I für kleiner werdende Abstände konnte festgestellt werden und die PRE⁴⁸ konnte auf die Ergebnisse gefittet werden. Damit wurde gezeigt, dass die Herstellung von sphärischen Dimeren durch das Schmelzen von Nano-Säulen eine vielversprechende und flexible Methode für die Herstellung von stark gekoppelten Nano-Strukturen darstellt. Neben den Dimeren konnten auch andere Strukturen wie Hexamere und Trimere hergestellt werden. Generell lassen sich mit dieser Methode die Vorteile der ESL mit denen der kapillaren Anordnung verbinden: Die Herstellung ist relativ unkompliziert und basiert auf Prozessen, die in vielen Labors zum Standard gehören, aber dennoch ist es möglich glatte dreidimensionale Nano-Strukturen mit geringen Abständen auf definierten Positionen herzustellen, besser als es mit der kapillaren Anordnung möglich ist.

Für die Herstellung der Nano-Säulen wurde Silizium als Substrat verwendet, da es sowohl elektrisch leitfähig ist (wichtig für die ESL) als auch einen hohen Schmelzpunkt hat (wichtig für das Schmelzen der Säulen). Allerdings zeigen Nanostrukturen auf Silizium relativ komplexe plasmonische Moden, da sie mit ihrer Spiegelladung im Substrat wechselwirken¹⁰³. Zusätzlich hält sich das Nahfeld bevorzugt in Bereichen mit hohem Brechungsindex auf, was im konkreten Fall dazu führt, dass das Nahfeld nicht nur im Bereich zwischen den Dimeren überhöht ist, sondern auch zwischen den Strukturen und dem Silizium-Substrat. Um zu sehen, ob sich diese Probleme für zukünftige Arbeiten lösen lassen, wurden Simulationen von Dimeren mit unterschiedlichen Substraten durchgeführt, und mit den Simulationen aus Unterabschnitt 4.2.3 verglichen. Für eine Oxid-Schicht-Dicke von 90 nm kommen die Spektren eines Dimers auf Silizium denen eines Dimers auf Glas sehr nahe, wobei gleichzeitig die in den oberen Halbraum gestreute Intensität größer wird.

Um die Dimere von Verunreinigungen zu säubern, wurden sie mit Sauerstoff-Plasma behandelt, dabei entstand Gold-Oxid auf der Oberfläche der Gold-Kugeln. Dies führte zu einer Erhöhung des lokalen Brechungsindex, die auch anhand einer Rotverschiebung der Spektren nachgewiesen werden konnte. Durch das Erhitzen der Probe wird das Gold-Oxid wieder

zu reinem Gold reduziert¹¹⁰, was zu einer erneuten Änderung der Spektren führte. Da Gold-Oxid ein größeres Volumen besitzt als elementares Gold, bilden sich nach dem Oxidieren Ausbuchtungen, die überwiegend auch nach dem Reduzieren bestehen bleiben¹¹⁰. Für das Dimer mit dem kleinsten Abstand konnte nach der Reduktion eine starke Blauverschiebung des Spektrums gemessen werden. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Reduktion des Gold-Oxides die Geometrie des Bereichs zwischen den Kugeln stark verändert hat. Durch eine bessere Kontrolle des Vorgangs der Oxidation und Reduktion der Ausbuchtungen könnte diese Methode dazu verwendet werden den effektiven Abstand zwischen zwei Nanostrukturen zu verkleinern, was für das Gebiet der Quantenplasmonik^{52,113-115} von Interesse wäre.

In dieser Arbeit wurden durch das Schmelzen von Nano-Säulen hauptsächlich Dimere hergestellt. Allerdings ist diese Methode keineswegs auf Dimere beschränkt: In Abbildung 4.13 sind REM-Aufnahmen eines Hexamers und eines Trimers zu sehen, die ebenfalls durch das Schmelzen von Nano-Säulen hergestellt wurden. Solche Strukturen sind z.B. für die Untersuchung von magnetischen Resonanzen¹¹⁶ interessant und bieten eine Möglichkeit, die plasmonischen Eigenschaften durch Änderungen in der Anordnung vielseitig zu gestalten.

Eine weitere vielversprechende Möglichkeit ist die Herstellung von Gitterstrukturen. In Kombination mit einem Farbstoff können Plasmon-Exciton-Polaritonen¹¹⁷ oder Polaritonen der Gitter-Resonanzen¹¹⁸ kondensiert werden. In beiden Fällen wären z.B. Bienenwaben-förmige Gitter interessant, um herauszufinden, ob dort Dirac-Punkte auftreten.

Generell könnten viele weitere Studien durchgeführt werden, um die Eignung der geschmolzenen Säulen für plasmonische Mess-Methoden zu testen. Darunter wären z.B. Studien zur SERS-Aktivität der Strukturen und zu ihrer Sensitivität bei Änderungen des umgebenden Brechungsindexes.

Durch eine Weiterentwicklung der Herstellungsprozesse kann das Schmelzen der Säulen noch verbessert werden, so könnten z.B. durch Laserschmelzen noch glattere Kugeln hergestellt werden^{119,120}. Die Verwendung eines stabileren ESL-Systems wurde in dieser Arbeit ausprobiert, aber es wurden noch keine Säulen geschmolzen. Dennoch deuten die vorläufigen Ergebnisse darauf hin, dass unter Verwendung des stabileren ESL-Systems die Variation der Kugelgrößen und -abstände verringert werden kann.

Die theoretische Untersuchung, wie das Substrat die optischen Eigenschaften der Dimere beeinflusst, hat gezeigt, dass eine dickere Oxid-Schicht vorteilhafte Effekte auf die plasmonischen Resonanzen und die gestreute Intensität der Dimere hat. Hier wäre es interessant die theoretischen Überlegungen mit experimentellen Daten zu unterfüttern.

Die Methode des Oxidierens und der anschließenden Reduktion des Goldes an der Oberfläche der Strukturen konnte in dieser Arbeit nur phänomenologisch untersucht werden, sie bietet aber eine vielversprechende Möglichkeit, allgemein die optischen Eigenschaften von Nanostrukturen zu verändern und im Speziellen den effektiven Abstand zwischen zwei nah beieinander liegenden Strukturen zu verkleinern.

Zusammenfassend besitzt die in dieser Arbeit entwickelte Fabrikationsmethode, sphärische Dimere durch das Schmelzen von Nano-Säulen herzustellen, viele potenzielle Anwendungsmöglichkeiten in der Plasmonik. Außerdem ermöglicht sie es mit vergleichsweise unkomplizierten Prozessen

stark gekoppelte dreidimensionale Nano-Strukturen an definierten Positionen herzustellen.

„The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not 'Eureka!' but 'That's funny...'"

— Isaac Asimov

ANHANG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden viele Einzelstrukturen spektroskopisch untersucht. Da die exakte Positionierung der Strukturen von Hand sehr zeitaufwändig und nicht immer präzise möglich ist, wurde eine Software zur automatischen Positionierung und automatischen Aufnahme von Spektren geschrieben.

Die Software umfasst verschiedene in Python geschriebene Module. Sie wurden entweder vom Autor verfasst, oder es wurden vorhandene Module modifiziert bzw. weiterentwickelt. Die Module sind hier zur Übersicht aufgelistet:

- python-seabreeze:
<https://github.com/ap-/python-seabreeze>
Hauptentwickler dieses Moduls ist Andreas Poehlmann, hier wurde vor allem in der Vorversion (python-oceanoptics) dazu beigetragen, das am Anfang dieser Arbeit verwendete OceanOptics Spektrometer^b in den bestehenden Code einzubringen.
- python-andor:
<https://github.com/sdickreuter/python-andor>
Dieses Modul wurde entwickelt, um Zugriff auf das Andor Spektrometer zu erhalten. Es wurde mithilfe von Cython ein Wrapper auf den von Andor bereitgestellten SDK geschrieben, um Zugriff auf die Funktionalität des Spektrometers zu erhalten.
- pyximea:
(<https://github.com/sdickreuter/pyximea>)
Dieses Modul wurde von Moritz Kassner entwickelt und im Rahmen dieser Arbeit geforkt. Der Fork wurde auf Python 3.5 angepasst und kleinere Bugs wurden behoben. Dieses Modul ermöglicht das Auslesen von Ximea Kameras.
- python-pistage:
<https://github.com/sdickreuter/python-pistage>
Dieses Modul umfasst die Ansteuerung des Piezo-Stage Controllers^c über das Netzwerk-Interface.
- python-gamepad
<https://github.com/sdickreuter/python-gamepad>

^b Ocean Optics QE65000

^c PI E545

Mithilfe dieses Moduls lässt sich ein Gamepad^a auslesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde es genutzt, um den Piezo-Verschiebetisch manuell zu steuern.

Diese Module wurden dann in eine graphische Benutzeroberfläche integriert, um die unterschiedlichen Funktionalitäten zu kombinieren und ein einfaches Arbeiten zu ermöglichen. Zuerst wurde eine Benutzeroberfläche für das alte Dunkelfeld-Setup programmiert, die dann auf das neue Setup angepasst wurde:

- Graphische Benutzeroberfläche für altes Dunkelfeld-Setup:
<https://github.com/sdickreuter/lock-in-spectrum>
- Graphische Benutzeroberfläche für Optisches Labor:
<https://github.com/sdickreuter/SCNR2>

^a Logitech F310

PROZESSE

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Prozesse als kurze Rezepte zusammengefasst, um ein möglichst einfaches Wiederholen und Weiterentwickeln zu ermöglichen. Außerdem werden auch Geräte- und Prozess-spezifische Tricks mit aufgeführt.

8.1 SUBSTRATE FÜR DIE ELEKTRONENSTRAHLLITHOGRAPHIE

Hier soll eine kurze Übersicht über die Herstellung der Substrate für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben gegeben werden:

1. Reinigen der Substrate (Silizium 1 cm x 1 cm) für je 2 Minuten im Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol
2. Trocknen der Substrate mit Stickstoff
3. Belackten der Substrate mit niedrig-molarem PMMA^a bei 2000 Umdrehungen pro Minute für 60 Sekunden, hier ist es wichtig möglichst keine Zeit zwischen dem Aufbringen des Lackes und dem Starten der Lackschleuder zu verlieren.
4. Ausheizen für 1 Minute bei 150° C auf einer Heizplatte
5. Wiederholen von Schritt 3 und 4, bis die gewünschte Lackhöhe erreicht ist, jeder Schritt liefert hierbei eine Schichtdicke von 50-150 nm
6. Belackten der Substrate mit hoch-molarem PMMA^b bei 2000 Umdrehungen pro Minute für 60 Sekunden
7. Ausheizen im Ofen für 1 Stunde

Dabei ist wichtig, dass beide PMMA-Sorten in Xylol gelöst werden, nicht in MIBK, da sonst beim mehrmaligen Aufschleudern zu viel vom darunterliegenden Lack wieder gelöst wird.

8.2 BELEGEN DER PROBEN MIT 4-MBA

1. 1 mM Lösung 4-MBA in Ethanol (100 ml Ethanol -> 15.42 mg 4-MBA)
2. 24 h einwirken lassen
3. Abspülen mit Ethanol

a 90k, 2.5% in Xylol

b 410k, 2.5% in Xylol

ZUSÄTZLICHES

9.1 SCHMELZEN VON NANO-STÄBCHEN

Wegen des geringeren Aufwandes wurden in Vorbereitung für das Schmelzen von Nano-Säulen Nano-Stäbchen hergestellt (siehe Abbildung 9.1) und mittels verschiedener Methoden geschmolzen. Abgesehen von dem Schmelzen mittels des RTA-Ofens, war die einzige andere funktionierende Methode das Schmelzen mittels eines ns-Pulslasers. In Abbildung 9.2 bis Abbildung 9.5 sind die so geschmolzenen Stäbchen von vier verschiedenen Feldern (C₃,C₄,D₂,D₃) einer Probe zu sehen.

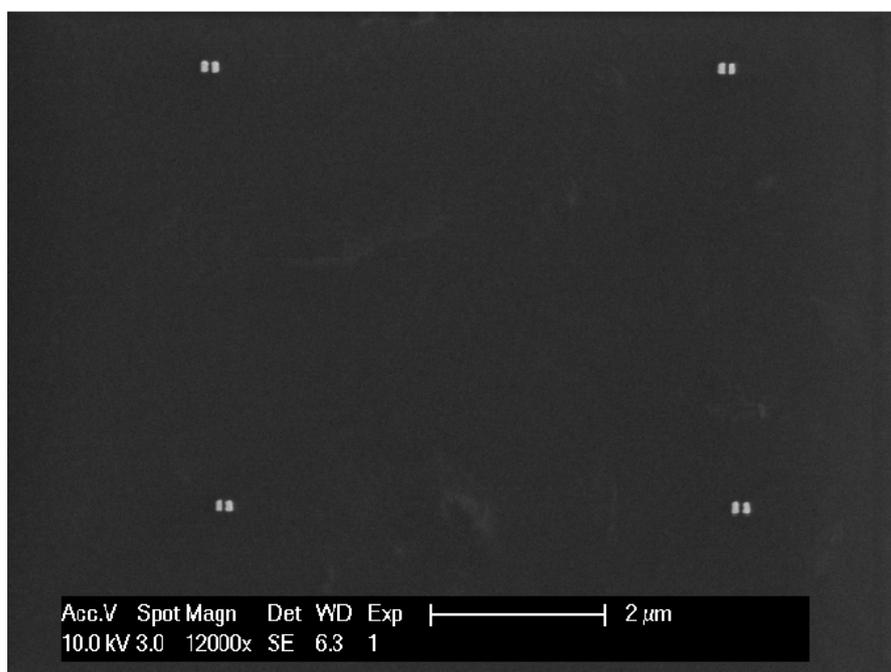


Abbildung 9.1: Nano-Stäbchen-Paare auf Glas/ITO.

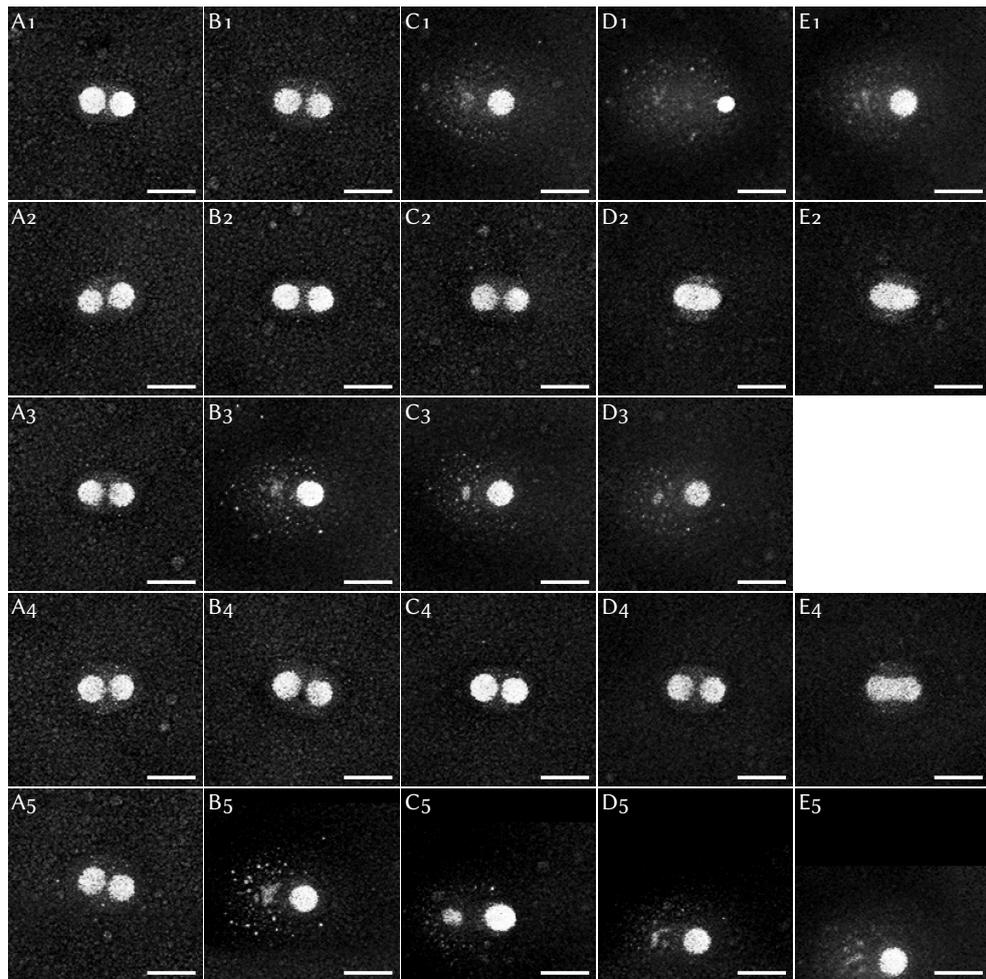


Abbildung 9.2: REM-Aufnahmen der geschmolzenen Nano-Stäbchen-Paare in Feld C₃. Die Maßstabsbalken in den Bildern sind 100 nm lang.

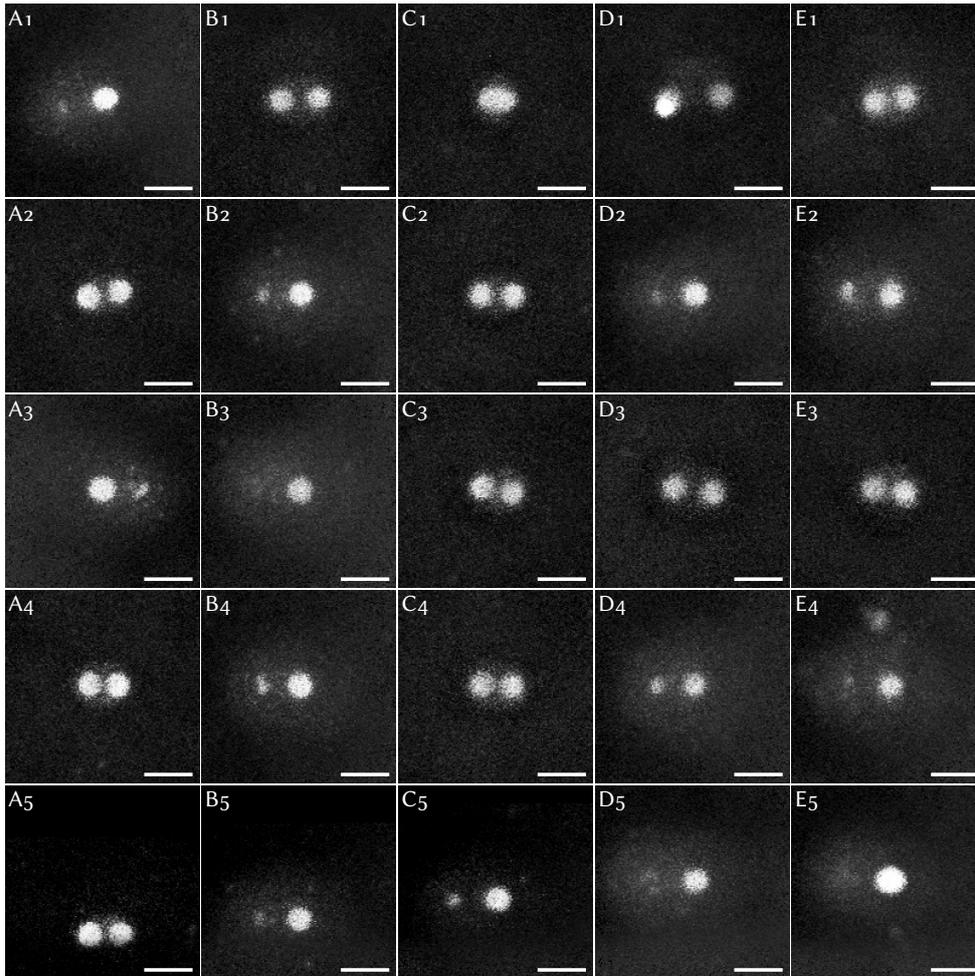


Abbildung 9.3: REM-Aufnahmen der geschmolzenen Nano-Stäbchen-Paare in Feld C4. Die Maßstabsbalken in den Bildern sind 100 nm lang.

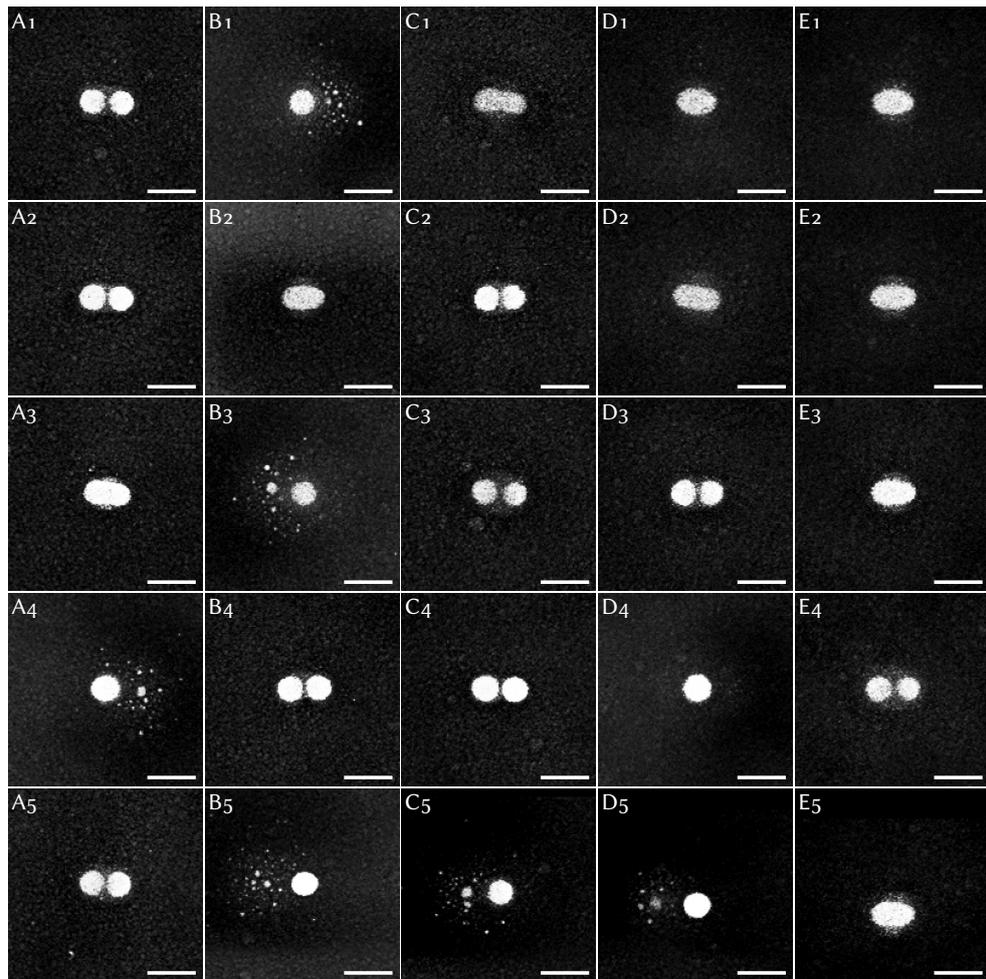


Abbildung 9.4: REM-Aufnahmen der geschmolzenen Nano-Stäbchen-Paare in Feld D2. Die Maßstabsbalken in den Bildern sind 100 nm lang.

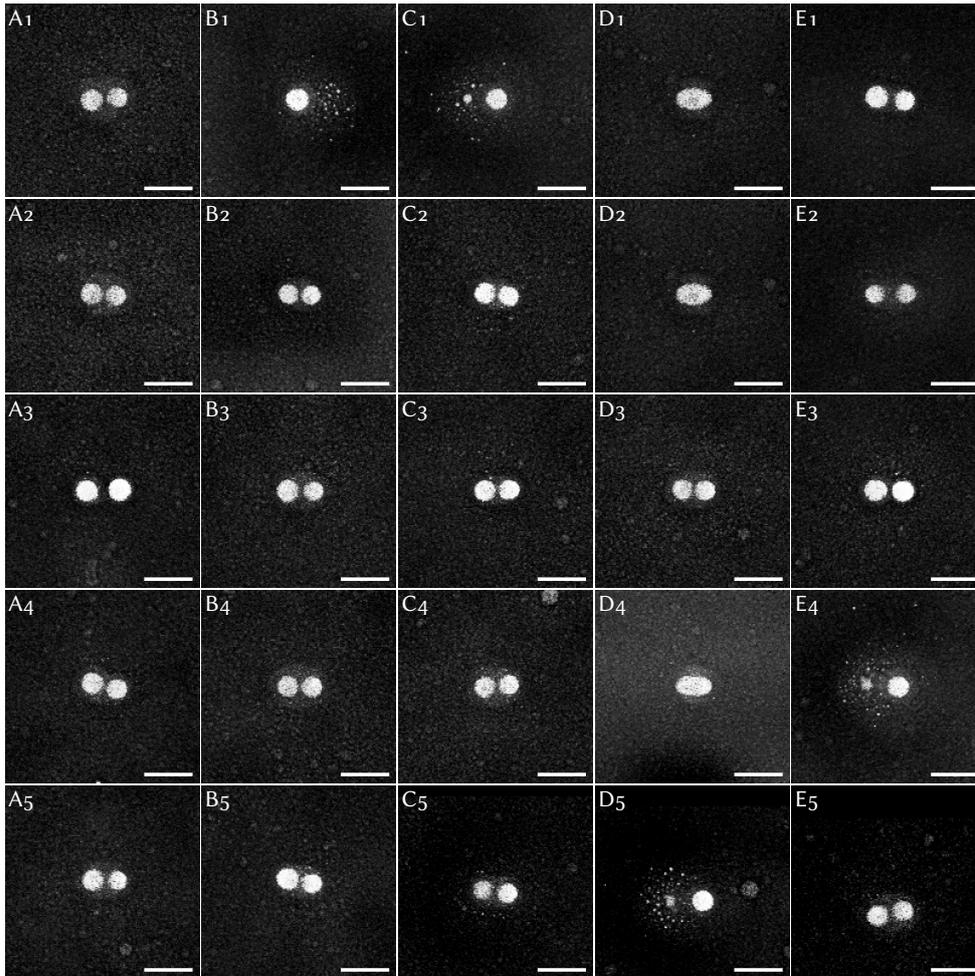


Abbildung 9.5: REM-Aufnahmen der geschmolzenen Nano-Stäbchen-Paare in Feld D3. Die Maßstabsbalken in den Bildern sind 100 nm lang.

Analog zum Vorgehen bei den Dimeren aus den geschmolzenen Säulen (Abbildung 4.26) wurden auch hier Dunkelfeld-Spektren von den gleichmäßigen Dimeren gemessen, die in Abbildung 9.6 dargestellt sind. Die Resonanz-Wellenlänge der longitudinalen Mode wurde ebenfalls ausgewertet, und ähnlich wie bei den Dimeren aus den geschmolzenen Säulen ist auch hier eine Rot-Verschiebung der Resonanz für kleine Abstände zu sehen. Hierbei ist noch anzumerken, dass die hier gezeigten Dunkelfeldmessungen noch mit dem un-optimierten Versuchsaufbau (siehe Abbildung 3.18) aufgenommen wurden, und demnach die Streuung der Resonanz-Wellenlängen größer ausfällt als bei den geschmolzenen Nano-Säulen.

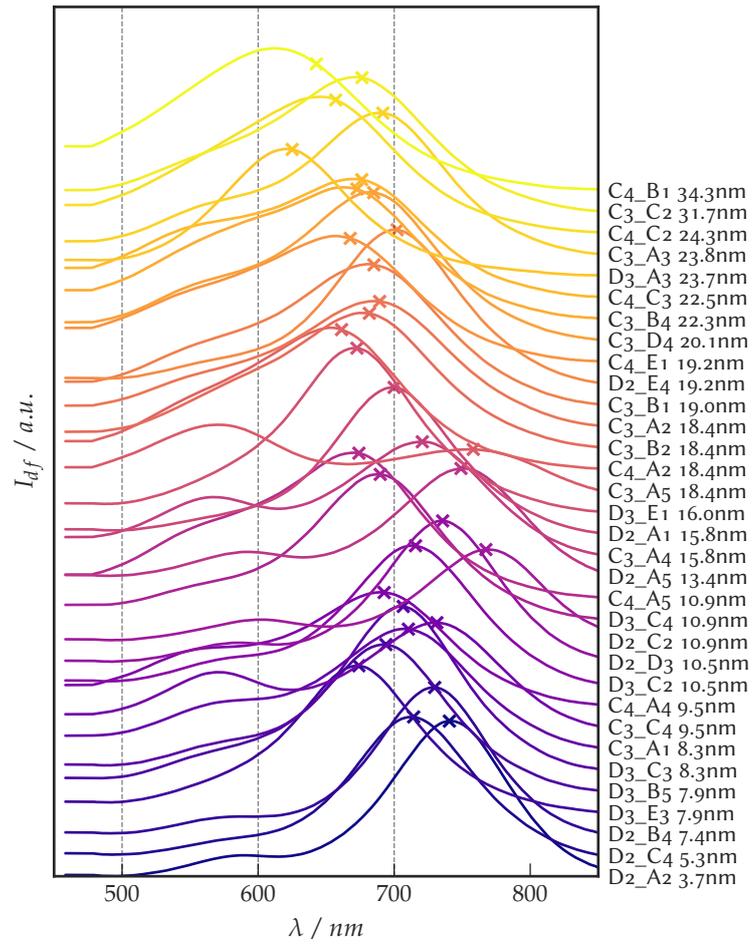


Abbildung 9.6: Dunkelfeld-Spektren der Dimere aus den geschmolzenen Nano-Stäbchen, angeordnet nach dem Abstand zwischen den Kugeln.

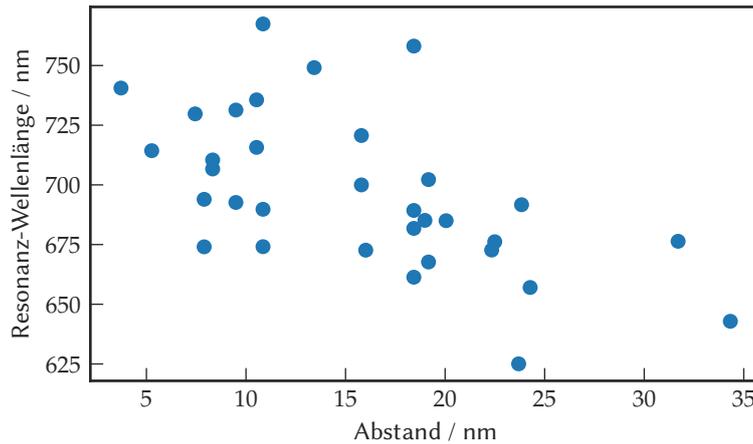


Abbildung 9.7: Graph der spektralen Position der longitudinalen Mode über dem Abstand zwischen den zwei Kugeln der einzelnen Dimere. Die Wellenlänge der longitudinalen Mode verschiebt sich ins Rote für kleine Abstände.

9.2 TEMPERN DER DIMERE

Um zu sehen, ob sich die optischen Eigenschaften eines Dimers bei weiterem Tempern ändern, wurde derselbe Dimer zweimal für 2 und 3 Stunden bei 300° C getempert. Dafür wurde ein spezieller Probenhalter entwickelt, der das Aufheizen der Probe innerhalb des optischen Aufbaus ermöglicht. Durch die thermische Ausdehnung zeigte ein erster Probenhalter aus Aluminium einen starken Drift der Probe und es war kaum möglich damit zu messen. Deswegen wurde ein zweiter Probenhalter aus Graphit hergestellt, da der Wärmeausdehnungskoeffizient von Graphit etwa eine Größenordnung kleiner ist als der von Aluminium. Der Graphit-Probenhalter zeigte zwar immer noch einen Drift der Probe, dieser fiel aber deutlich geringer aus als bei dem Aluminium-Probenhalter.

Mit dem verbesserten Probenhalter wurden kontinuierlich Spektren während des Temperns aufgenommen. In Abbildung 9.8 sind jeweils drei Spektren – vor, während und nach dem Tempern – für die zwei Durchgänge dargestellt. Im ersten Durchgang (durchgezogene Linien) zeigt sich eine leichte Blau-Verschiebung der dipolaren Mode. Der zweite Durchgang (gestrichelte Linien) allerdings zeigt eine stärkere Rot-Verschiebung.

Die Blau-Verschiebung ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Dimere nach dem Schmelzen im RTA-Ofen nicht komplett „relaxiert“ sind und kleine Änderungen der Form oder Kristallinität noch möglich sind. Dementsprechend könnte die Form beim ersten Tempern runder geworden sein, was insbesondere in dem Bereich zwischen den Kugeln großen Einfluss auf die spektralen Eigenschaften von Dimeren hat⁹⁷ und zu einer Blau-Verschiebung führen würde.

Für die Erklärung der Rot-Verschiebung gibt es mehrere Hypothesen:

- Gold-Atome diffundieren durch das native Siliziumoxid¹²¹ und mischen sich mit dem Silizium⁸³, dadurch ändern sich die elektrischen Eigenschaften des Substrates und die Kopplung zwischen Dimer und Substrat ändert sich.
- Es entstehen Ladungen an der Grenzfläche zwischen Gold und Siliziumoxid¹²², die ebenfalls die Kopplung mit dem Substrat beeinflussen.
- Das Gold hat beim zweiten Tempern wieder Facetten gebildet die dementsprechend die Kopplung zwischen den zwei Kugeln wieder ins Rote verschoben haben.

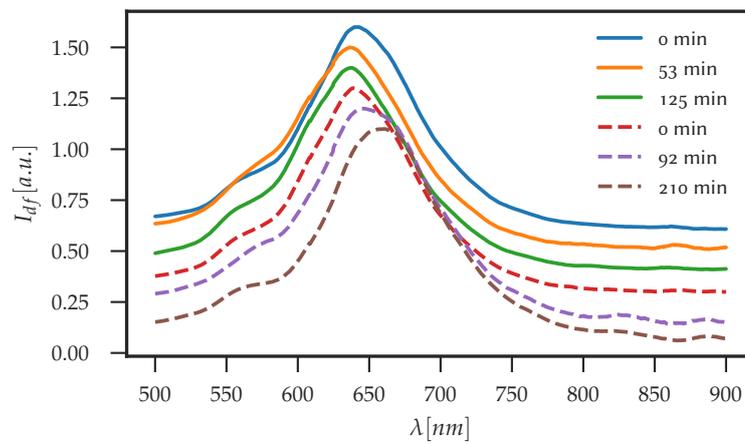


Abbildung 9.8: Gemessene Dunkelfeld-Spektren eines Dimers vor, während und nach dem Tempern bei 300 °C. Der erste Durchgang ist mit durchgezogenen Linien dargestellt, beim zweiten Durchgang sind die Linien gestrichelt. Die Spektren sind zur besseren Sichtbarkeit vertikal verschoben.

9.3 VERSUCHE MIT INDIUM

Um den Schmelzvorgang zu vereinfachen, wurde versucht die Dimere aus einem anderen Material mit einem niedrigeren Schmelzpunkt herzustellen. Indium ist hierfür ideal, da es im Bereich um 400 nm plasmonisch aktiv ist¹²³⁻¹²⁵ und der Schmelzpunkt mit 156.6 °C¹²⁶ sehr niedrig liegt. Beim Versuch, Nanostrukturen aus Indium herzustellen, stellte sich allerdings heraus, dass es schwierig ist glatte Dünn-Filme und dementsprechend schöne Nano-Strukturen herzustellen^a. Abbildung 9.9 zeigt eine REM-Aufnahme einer Mikro-Struktur aus Indium. Wie man sieht, bildet das Indium keine glatte Schicht. Deswegen konnten keine regelmäßigen Nanostrukturen

^a Das Indium wurde mittels resistivem Heizens bei einem Druck $\sim 10^{-5}$ mBar in der Praktikums-Aufdampfanlage aufgebracht.

Als Substrate wurden mit PMMA belackte und mittels ESL strukturierte Silizium-Stücke verwendet.

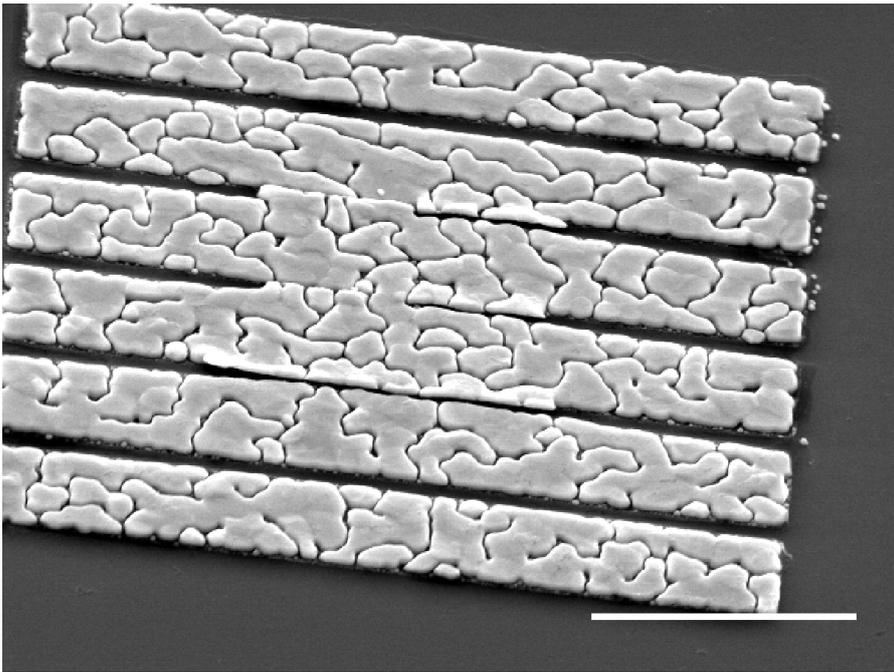
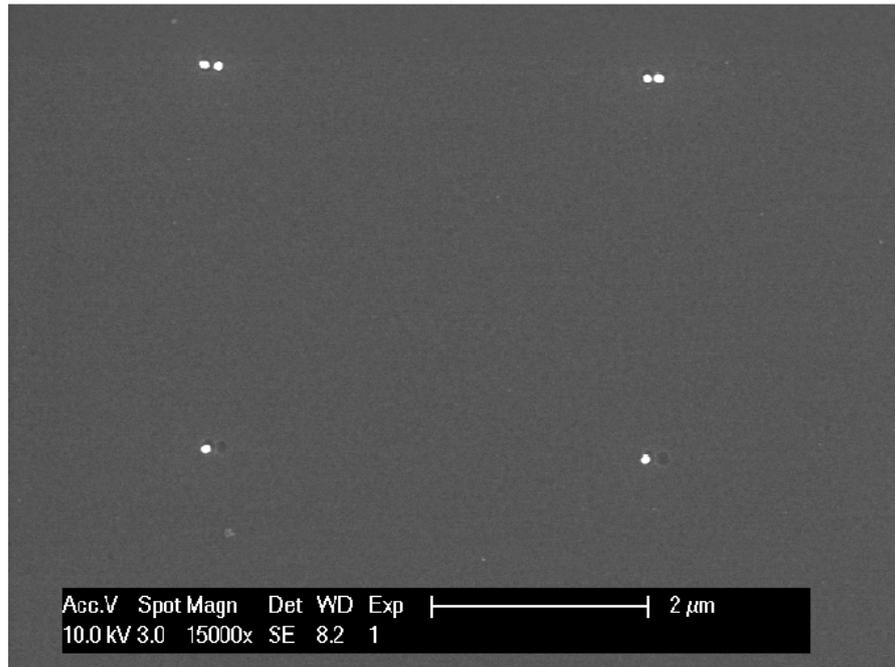


Abbildung 9.9: Marker aus Indium auf einem Silizium-Substrat. Die Aufnahme wurde unter einem Winkel von 45° gemacht und der Maßstabsbalken hat eine Länge von $5 \mu\text{m}$.

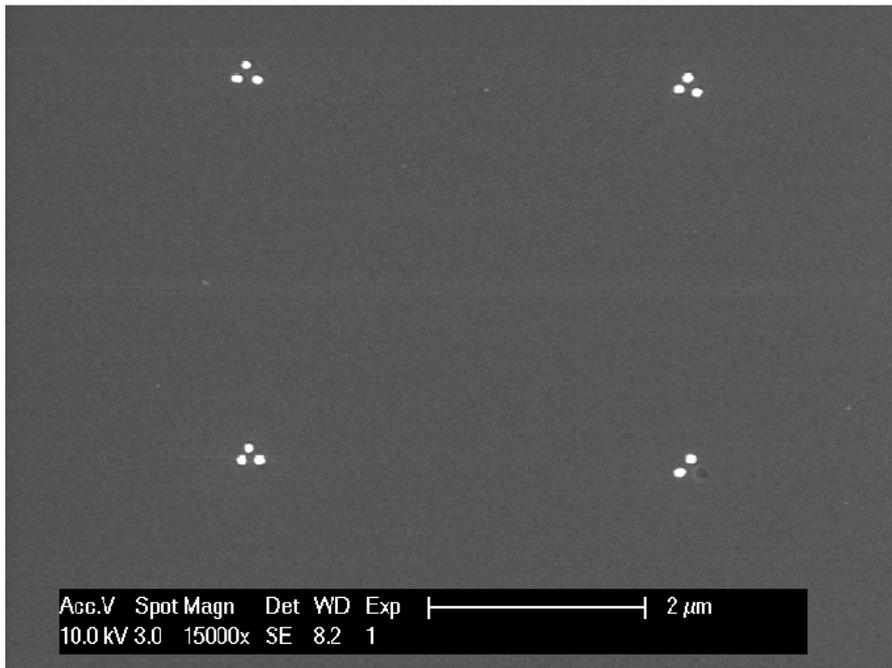
hergestellt werden. Zusätzlich war kein zuverlässiger Klebfilm-Lift-Off der Indium-Schicht möglich.

9.4 KAPILLARE ANORDNUNG AUF SILIZIUM

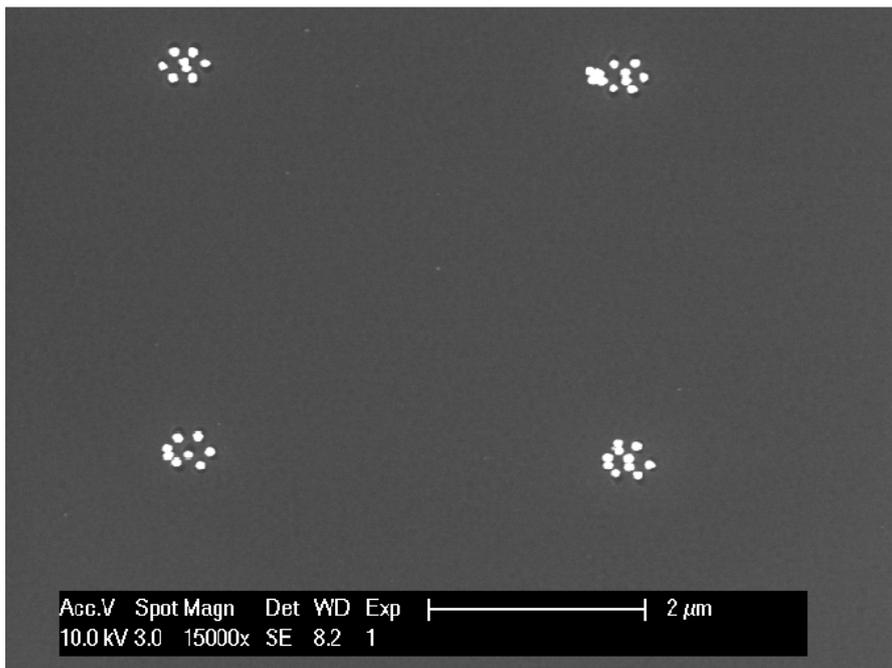
Für die kapillare Anordnung direkt auf Silizium wurden Silizium-Substrate mit PMMA belackt. Danach wurde der Lack mit ESL strukturiert und die Löcher im Lack wurden mittels RIE in das Silizium übertragen. Der Lack wurde mit Aceton entfernt und die Substrate mit Isopropanol ab gespült. Die kapillare Anordnung wurde im gleichen Parameterbereich wie bei den anderen Substraten durchgeführt. Die folgenden REM-Aufnahmen zeigen einige Beispiele der befüllte Lochstrukturen.



Mit Gold-Kolloiden befüllte Dimer-Lochstrukturen in Silizium.

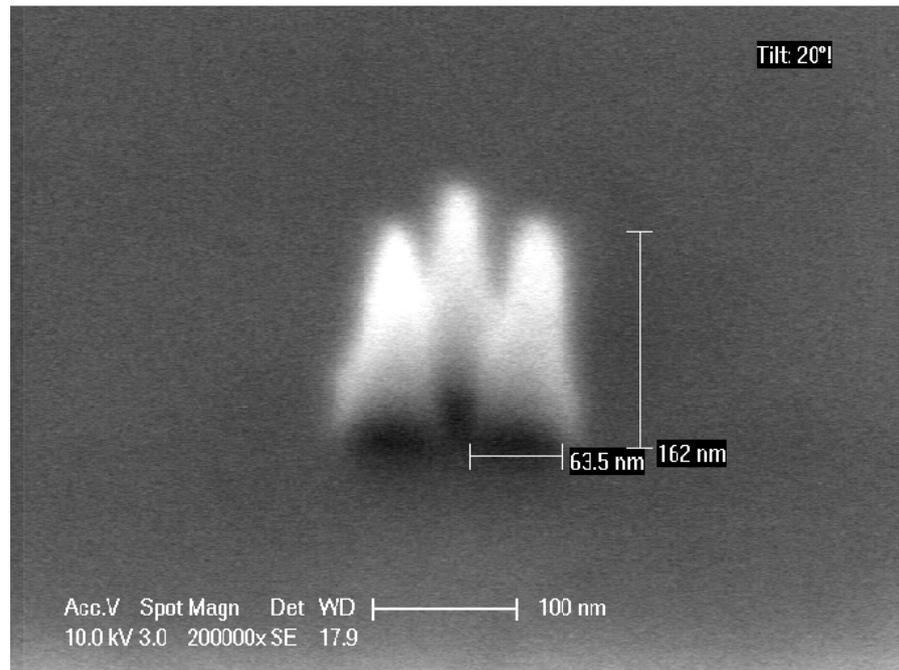


Mit Gold-Kolloiden befüllte Trimer-Lochstrukturen in Silizium.



Mit Gold-Kolloiden befüllte Heptamer-Lochstrukturen in Silizium.

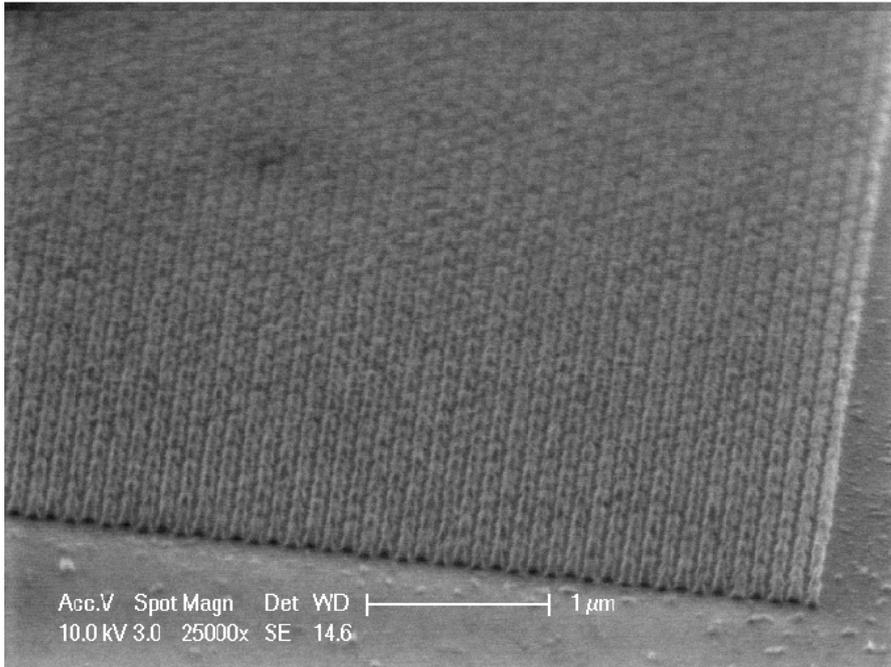
9.5 AM KIT BELICHTETE PROBEN



Trimer aus Nano-Säulen.

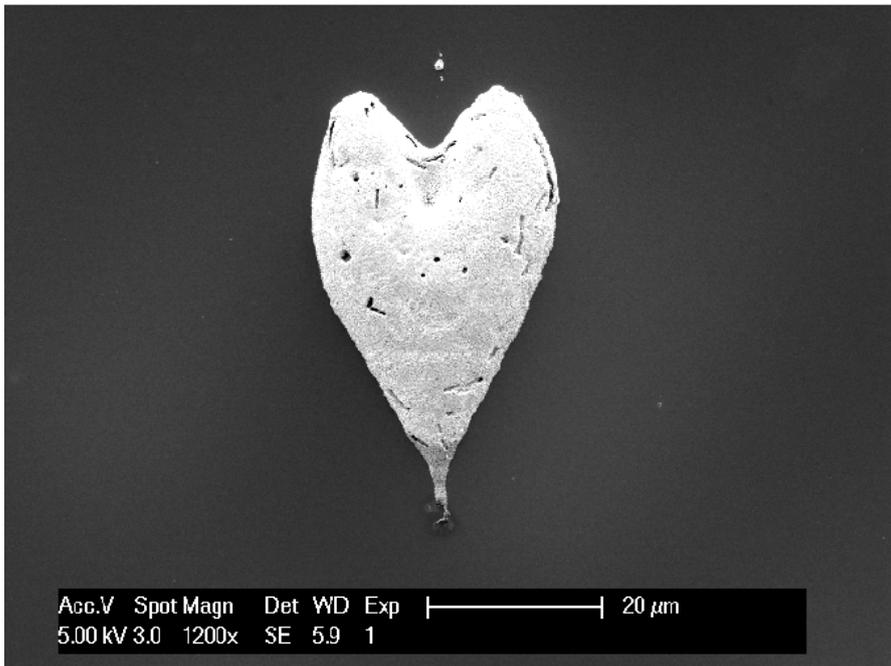


Drei Nano-Säulen in Reihe. Der Maßstabsbalken ist 100 nm lang.

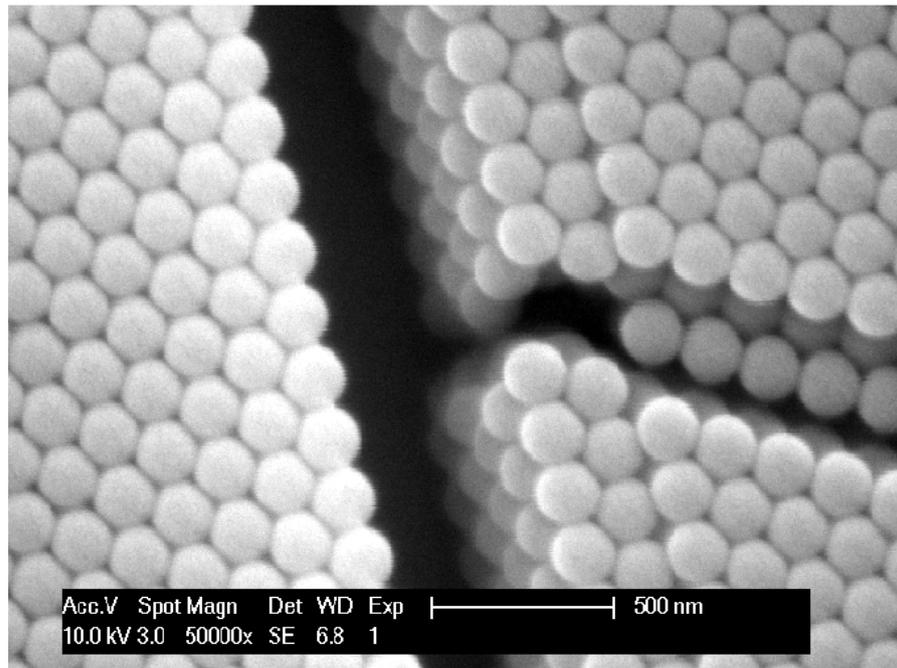


Hexagonales Gitter aus Nano-Säulen.

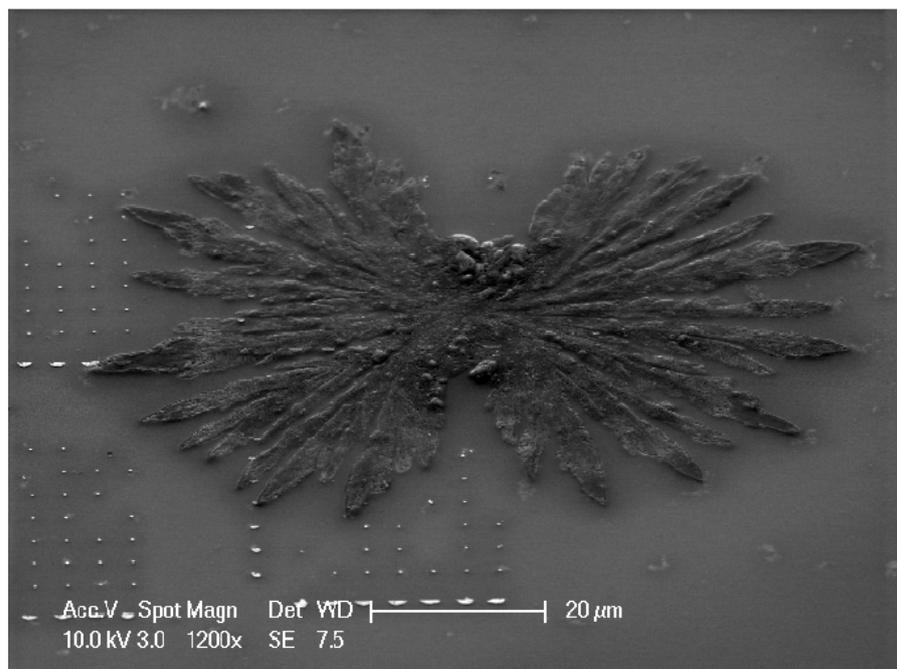
9.6 REM-OUTTAKES



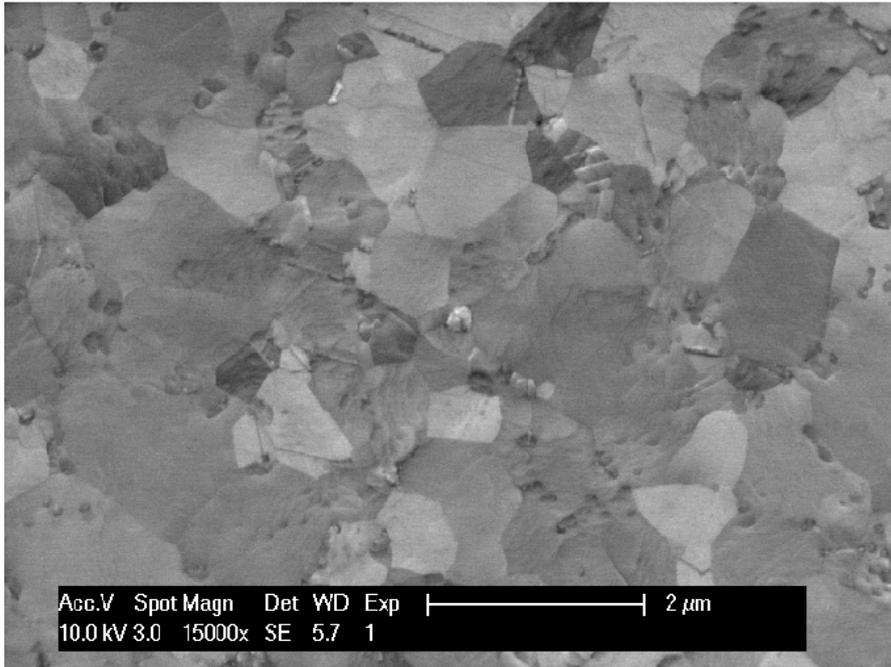
Herz aus 80 nm großen Gold-Kolloiden.



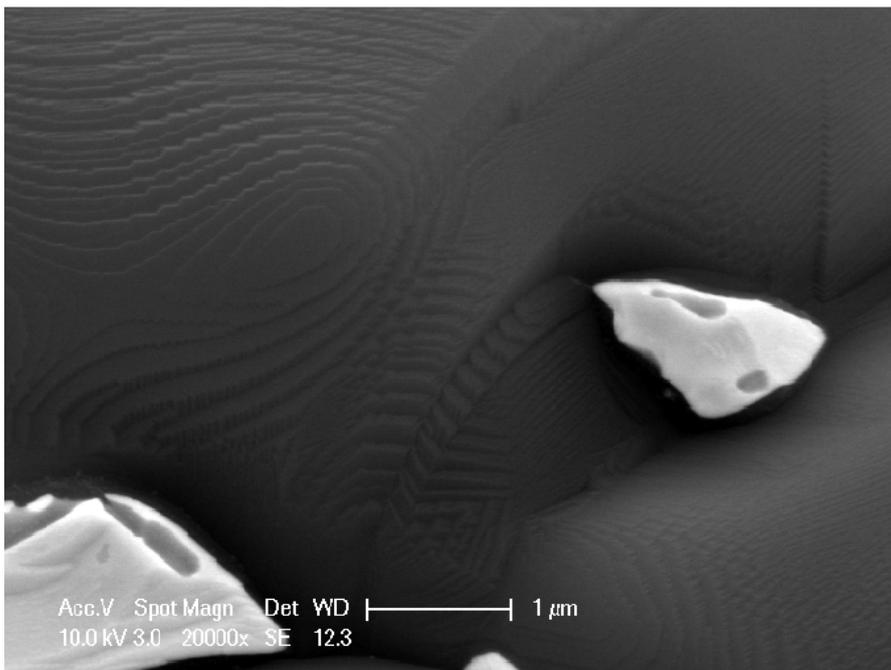
Dichte Kugelpackung von 200 nm großen PS-Kolloiden.



Kristall unbekannter Herkunft, der während einer Sauerstoff-Behandlung in der RIE auf der Probe gewachsen ist.



Goldfilm mit durch RTA vergrößerten Kristalliten.



Strukturen aus Gold (hell) und Silizium (dunkel) auf einer Probe bei der versucht wurde die Nano-Säulen mittels des Elektronenstrahls in der Aufdampfanlage zu schmelzen. Durch zu hohe Temperatur, zu langes Erhitzen oder zu langsames Abkühlen haben sich die Gold-Strukturen und die Siliziumoberfläche stark gewandelt.

LITERATUR

1. Oliphant, T. E. Python for Scientific Computing. *Computing in Science & Engineering* **9**, 10–20 (2007) (siehe S. iii).
2. Hunter, J. D. Matplotlib: A 2D Graphics Environment. *Computing in Science & Engineering* **9**, 90–95 (2007) (siehe S. iii).
3. Lam, S. K., Pitrou, A. & Seibert, S. Numba in *Proceedings of the Second Workshop on the LLVM Compiler Infrastructure in HPC - LLVM '15* (ACM Press, 2015) (siehe S. iii).
4. Thompson, R. & Campbell, A. *A Dictionary of Assyrian Chemistry and Geology* (Oxford, At The Clarendon Press, 1949) (siehe S. 1).
5. Carabineiro, S. *Colloidal gold* 1–23 (Nova Science Pub Inc, Nov. 2012) (siehe S. 1).
6. Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen. *Annalen der Physik* **330**, 377–445 (1908) (siehe S. 1, 11, 48).
7. Sullender, C. *Scholar PlotR* [https : / / csullender . com / scholar/](https://csullender.com/scholar/) (siehe S. 1).
8. Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L. & Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 668–677 (Jan. 2003) (siehe S. 1).
9. Mock, J. J., Smith, D. R. & Schultz, S. Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles. *Nano Letters* **3**, 485–491 (Apr. 2003) (siehe S. 1).
10. Stewart, M. E., Anderton, C. R., Thompson, L. B., Maria, J., Gray, S. K., Rogers, J. A. & Nuzzo, R. G. Nanostructured Plasmonic Sensors. *Chemical Reviews* **108**, 494–521 (Feb. 2008) (siehe S. 2).
11. Leuvering, J. H. W., Thal, P. J., van der Waart, M. & Schuurs, A. H. W. M. Sol Particle Immunoassay (SPIA). *Journal of Immunoassay* **1**, 77–91 (Jan. 1980) (siehe S. 2).
12. Posthuma-Trumpie, G. A., Korf, J. & van Amerongen, A. Lateral flow (immuno)assay: its strengths, weaknesses, opportunities and threats. A literature survey. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **393**, 569–582 (Aug. 2008) (siehe S. 2).
13. Kristensen, A., Yang, J. K. W., Bozhevolnyi, S. I., Link, S., Nordlander, P., Halas, N. J. & Mortensen, N. A. Plasmonic colour generation. *Nature Reviews Materials* **2**, 16088 (Nov. 2016) (siehe S. 2).
14. Dickreuter, S., Gleixner, J., Kolloch, A., Boneberg, J., Scheer, E. & Leiderer, P. Mapping of plasmonic resonances in nanotriangles. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **4**, 588–602 (Sep. 2013) (siehe S. 2).

15. Moskovits, M. Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of Modern Physics* **57**, 783–826 (1. Juli 1985) (siehe S. 2).
16. Punj, D., Regmi, R., Devilez, A., Plauchu, R., Moparthi, S. B., Stout, B., Bonod, N., Rigneault, H. & Wenger, J. Self-Assembled Nanoparticle Dimer Antennas for Plasmonic-Enhanced Single-Molecule Fluorescence Detection at Micromolar Concentrations. *ACS Photonics*, 1099–1107 (21. Juli 2015) (siehe S. 2).
17. Christopher, P., Xin, H. & Linic, S. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nature Chemistry* **3**, 467–472 (Mai 2011) (siehe S. 2).
18. Knight, M. W., Sobhani, H., Nordlander, P. & Halas, N. J. Photodetection with Active Optical Antennas. *Science* **332**, 702–704 (Mai 2011) (siehe S. 2).
19. Stern, J. M., Stanfield, J., Kabbani, W., Hsieh, J.-T. & Cadeddu, J. A. Selective Prostate Cancer Thermal Ablation With Laser Activated Gold Nanoshells. *The Journal of Urology* **179**, 748–753 (Feb. 2008) (siehe S. 2).
20. Nordlander, P., Oubre, C., Prodan, E., Li, K. & Stockman, M. I. Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. *Nano Letters* **4**, 899–903 (Mai 2004) (siehe S. 2, 17).
21. McMahan, J. M., Gray, S. K. & Schatz, G. C. Fundamental behavior of electric field enhancements in the gaps between closely spaced nanostructures. *Physical Review B* **83** (März 2011) (siehe S. 2).
22. Halas, N. J., Lal, S., Chang, W.-S., Link, S. & Nordlander, P. Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures. *Chemical Reviews* **111**, 3913–3961 (8. Juni 2011) (siehe S. 2, 17).
23. Rishton, S. A. Point exposure distribution measurements for proximity correction in electron beam lithography on a sub-100 nm scale. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **5**, 135 (Jan. 1987) (siehe S. 2, 28).
24. Zhu, W., Banaee, M. G., Wang, D., Chu, Y. & Crozier, K. B. Lithographically Fabricated Optical Antennas with Gaps Well Below 10 nm. *Small* **7**, 1761–1766 (4. Juli 2011) (siehe S. 3).
25. Manfrinato, V. R., Zhang, L., Su, D., Duan, H., Hobbs, R. G., Stach, E. A. & Berggren, K. K. Resolution Limits of Electron-Beam Lithography toward the Atomic Scale. *Nano Letters* **13**, 1555–1558 (10. Apr. 2013) (siehe S. 3).
26. Fischbein, M. D. & Drndić, M. Nanogaps by direct lithography for high-resolution imaging and electronic characterization of nanostructures. *Applied Physics Letters* **88**, 063116 (6. Feb. 2006) (siehe S. 3).
27. Lim, D.-K., Jeon, K.-S., Kim, H. M., Nam, J.-M. & Suh, Y. D. Nanogap-engineerable Raman-active nanodumbbells for single-molecule detection. *Nature Materials* **9**, 60–67 (Jan. 2010) (siehe S. 3).

28. Malaquin, L., Kraus, T., Schmid, H., Delamarche, E. & Wolf, H. Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly. *Langmuir* **23**, 11513–11521 (Nov. 2007) (siehe S. 3, 32, 33).
29. Haken, H. *Quantenfeldtheorie des Festkörpers (German Edition)* (B.G. Teubner Stuttgart, 1973) (siehe S. 5, 6, 11).
30. Finazzi, M. & Ciccacci, F. Plasmon-photon interaction in metal nanoparticles: Second-quantization perturbative approach. *Physical Review B* **86** (Juli 2012) (siehe S. 6–16).
31. Nozieres, P. & Pines, D. *Theory Of Quantum Liquids* (Avalon Publishing, 1999) (siehe S. 6).
32. Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics, 2nd Edition* (Wiley, 1975) (siehe S. 7, 8).
33. Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics* **71**, 1253–1266 (Okt. 1999) (siehe S. 7).
34. Lancaster, T. & Blundell, S. J. *Quantum Field Theory for the Gifted Amateur* (Oxford University Press, 2014) (siehe S. 9–11).
35. Madelung, O. *Festkörpertheorie I: Elementare Anregungen (Heidelberger Taschenbücher) (German Edition)* (Springer, 1988) (siehe S. 9).
36. Yee, K. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **14**, 302–307 (Mai 1966) (siehe S. 11).
37. Mueller, N. S., Heeg, S. & Reich, S. Surface-enhanced Raman scattering as a higher-order Raman process. *Physical Review A* **94** (Aug. 2016) (siehe S. 11).
38. Peierls, R. in *Selected Scientific Papers of Sir Rudolf Peierls* 97–120 (CO-PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., Apr. 1997) (siehe S. 12).
39. Sakurai, J. J. (*J. Advanced quantum mechanics* eng. [by] J. J. Sakurai., Bibliography: p. 323–324. Reading, Mass, 1967) (siehe S. 12).
40. Langhammer, C., Kasemo, B. & Zorić, I. Absorption and scattering of light by Pt, Pd, Ag, and Au nanodisks: Absolute cross sections and branching ratios. *The Journal of Chemical Physics* **126**, 194702 (Mai 2007) (siehe S. 14, 21).
41. Muskens, O. L., Bachelier, G., Fatti, N. D., Vallée, F., Brioude, A., Jiang, X. & Pileni, M.-P. Quantitative Absorption Spectroscopy of a Single Gold Nanorod. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 8917–8921 (Mai 2008) (siehe S. 14).
42. Hertel, I. V. & Schulz, C.-P. *Atome, Moleküle und optische Physik 2: Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik (Springer-Lehrbuch) (German Edition)* (Springer Spektrum, 2011) (siehe S. 14, 15).

43. Prodan, E., Radloff, C., Halas, N. J. & Nordlander, P. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science* **302**, 419–422. eprint: <http://science.sciencemag.org/content/302/5644/419.full.pdf> (2003) (siehe S. 16).
44. Yang, S.-C., Kobori, H., He, C.-L., Lin, M.-H., Chen, H.-Y., Li, C., Kanehara, M., Teranishi, T. & Gwo, S. Plasmon Hybridization in Individual Gold Nanocrystal Dimers: Direct Observation of Bright and Dark Modes. *Nano Letters* **10**, 632–637 (10. Feb. 2010) (siehe S. 17).
45. Hohenester, U. & Trügler, A. MNPBEM – A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications* **183**, 370–381 (Feb. 2012) (siehe S. 17, 60).
46. Waxenegger, J., Trügler, A. & Hohenester, U. Plasmonics simulations with the MNPBEM toolbox: Consideration of substrates and layer structures. *Computer Physics Communications* **193**, 138–150 (Aug. 2015) (siehe S. 17, 60).
47. Zuloaga, J. & Nordlander, P. On the Energy Shift between Near-Field and Far-Field Peak Intensities in Localized Plasmon Systems. *Nano Letters* **11**, 1280–1283 (März 2011) (siehe S. 18, 21, 61).
48. Jain, P. K., Huang, W. & El-Sayed, M. A. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation. *Nano Letters* **7**, 2080–2088 (Juli 2007) (siehe S. 19, 63, 72, 78).
49. Jain, P. K. & El-Sayed, M. A. Plasmonic coupling in noble metal nanostructures. *Chemical Physics Letters* **487**, 153–164 (März 2010) (siehe S. 19).
50. Sheikholeslami, S., Jun, Y.-w., Jain, P. K. & Alivisatos, A. P. Coupling of Optical Resonances in a Compositionally Asymmetric Plasmonic Nanoparticle Dimer. *Nano Letters* **10**, 2655–2660 (14. Juli 2010) (siehe S. 19).
51. Aćimović, S. S., Kreuzer, M. P., González, M. U. & Quidant, R. Plasmon Near-Field Coupling in Metal Dimers as a Step toward Single-Molecule Sensing. *ACS Nano* **3**, 1231–1237 (26. Mai 2009) (siehe S. 19, 74, 76).
52. Cha, H., Yoon, J. H. & Yoon, S. Probing Quantum Plasmon Coupling Using Gold Nanoparticle Dimers with Tunable Interparticle Distances Down to the Subnanometer Range. *ACS Nano* **8**, 8554–8563 (26. Aug. 2014) (siehe S. 19, 76, 79).
53. Kadkhodazadeh, S., de Lasson, J. R., Beleggia, M., Kneipp, H., Wagner, J. B. & Kneipp, K. Scaling of the Surface Plasmon Resonance in Gold and Silver Dimers Probed by EELS. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 5478–5485 (13. März 2014) (siehe S. 19).
54. Kessentini, S. *u. a.* Gold Dimer Nanoantenna with Slanted Gap for Tunable LSPR and Improved SERS. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 3209–3219 (13. Feb. 2014) (siehe S. 19).

55. Marhaba, S., Bachelier, G., Bonnet, C., Broyer, M., Cottancin, E., Grillet, N., Lermé, J., Vialle, J.-L. & Pellarin, M. Surface Plasmon Resonance of Single Gold Nanodimers near the Conductive Contact Limit. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 4349–4356 (19. März 2009) (siehe S. 19).
56. Fleischmann, M., Hendra, P. & McQuillan, A. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters* **26**, 163–166 (Mai 1974) (siehe S. 19).
57. Jeanmaire, D. L. & Duynes, R. P. V. Surface Raman spectroelectrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **84**, 1–20 (Nov. 1977) (siehe S. 20).
58. Albrecht, M. G. & Creighton, J. A. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *Journal of the American Chemical Society* **99**, 5215–5217 (Juni 1977) (siehe S. 20).
59. Kneipp, K., Kneipp, H., Manoharan, R., Itzkan, I., Dasari, R. R. & Feld, M. S. Surface-enhanced Raman scattering (SERS)—a new tool for single molecule detection and identification. *Bioimaging* **6**, 104–110 (1998) (siehe S. 20, 21).
60. Merzbacher, E. *Quantum Mechanics* (Wiley, 1998) (siehe S. 21).
61. Boriskina, S. V., Ghasemi, H. & Chen, G. Plasmonic materials for energy: From physics to applications. *Materials Today* **16**, 375–386 (Okt. 2013) (siehe S. 21).
62. Hümmer, T., Noe, J., Hofmann, M. S., Hänsch, T. W., Högele, A. & Hunger, D. Cavity-enhanced Raman microscopy of individual carbon nanotubes. *Nature Communications* **7**, 12155 (Juli 2016) (siehe S. 21).
63. Roelli, P., Galland, C., Piro, N. & Kippenberg, T. J. Molecular cavity optomechanics as a theory of plasmon-enhanced Raman scattering. *Nature Nanotechnology* **11**, 164–169 (Nov. 2015) (siehe S. 21).
64. Zhu, W. & Crozier, K. B. Quantum mechanical limit to plasmonic enhancement as observed by surface-enhanced Raman scattering. *Nature Communications* **5**, 5228 (14. Okt. 2014) (siehe S. 21).
65. Penney, C. M., Goldman, L. M. & Lapp, M. Raman Scattering Cross Sections. *Nature Physical Science* **235**, 110–112 (Feb. 1972) (siehe S. 21).
66. Camden, J. P., Dieringer, J. A., Wang, Y., Masiello, D. J., Marks, L. D., Schatz, G. C. & Van Duyne, R. P. Probing the Structure of Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering Hot Spots. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 12616–12617 (24. Sep. 2008) (siehe S. 21).
67. Haynes, C. L. & Van Duyne, R. P. Plasmon-Sampled Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 7426–7433 (Juli 2003) (siehe S. 22).

68. Le Ru, E. C., Galloway, C. & Etchegoin, P. G. On the connection between optical absorption/extinction and SERS enhancements. *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**, 3083 (2006) (siehe S. 22).
69. Doherty, M. D., Murphy, A., McPhillips, J., Pollard, R. J. & Dawson, P. Wavelength Dependence of Raman Enhancement from Gold Nanorod Arrays: Quantitative Experiment and Modeling of a Hot Spot Dominated System. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 19913–19919 (2. Dez. 2010) (siehe S. 22).
70. Litz, J. P., Camden, J. P. & Masiello, D. J. Spatial, Spectral, and Coherence Mapping of Single-Molecule SERS Active Hot Spots via the Discrete-Dipole Approximation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 1695–1700 (21. Juli 2011) (siehe S. 22).
71. Michaels, A. M., Nirmal, M. & Brus, L. E. Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Individual Rhodamine 6G Molecules on Large Ag Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **121**, 9932–9939 (Nov. 1999) (siehe S. 22, 53, 54, 78).
72. Weber, M. L., Litz, J. P., Masiello, D. J. & Willets, K. A. Super-Resolution Imaging Reveals a Difference between SERS and Luminescence Centroids. *ACS Nano* **6**, 1839–1848 (28. Feb. 2012) (siehe S. 22).
73. Wustholz, K. L., Henry, A.-I., McMahon, J. M., Freeman, R. G., Valley, N., Piotti, M. E., Natan, M. J., Schatz, G. C. & Duyne, R. P. V. Structure-Activity Relationships in Gold Nanoparticle Dimers and Trimers for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 10903–10910 (11. Aug. 2010) (siehe S. 22, 53, 54, 78).
74. Kleinman, S. L., Sharma, B., Blaber, M. G., Henry, A.-I., Valley, N., Freeman, R. G., Natan, M. J., Schatz, G. C. & Van Duyne, R. P. Structure Enhancement Factor Relationships in Single Gold Nanoantennas by Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 301–308 (9. Jan. 2013) (siehe S. 22–24, 53, 54, 78).
75. Chen, Y., Macintyre, D. & Thoms, S. Electron beam lithography process for T- and Γ -shaped gate fabrication using chemically amplified DUV resists and PMMA. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **17**, 2507 (1999) (siehe S. 25).
76. Chen, Y. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review. *Microelectronic Engineering* **135**, 57–72 (März 2015) (siehe S. 25).
77. Fredriksson, H., Alaverdyan, Y., Dmitriev, A., Langhammer, C., Sutherland, D. S., Zäch, M. & Kasemo, B. Hole-Mask Colloidal Lithography. *Advanced Materials* **19**, 4297–4302 (3. Dez. 2007) (siehe S. 25).

78. Kontio, J. M., Husu, H., Simonen, J., Huttunen, M. J., Tommila, J., Pessa, M. & Kauranen, M. Nanoimprint fabrication of gold nanocones with ~10 nm tips for enhanced optical interactions. *Optics Letters* **34**, 1979 (1. Juli 2009) (siehe S. 25).
79. Aya, S., Kise, K., Yabe, H. & Marumoto, K. Validity of Double and Triple Gaussian Functions for Proximity Effect Correction in X-ray Mask Writing. *Japanese Journal of Applied Physics* **35**, 1929–1936 (Part 1, No. 3 15. März 1996) (siehe S. 28, 29).
80. Parikh, M. Corrections to proximity effects in electron beam lithography. I. Theory. *Journal of Applied Physics* **50**, 4371 (1979) (siehe S. 28).
81. Seo, E. & Kim, O. Dose and Shape Modification Proximity Effect Correction for Forward-Scattering Range Scale Features in Electron Beam Lithography. *Japanese Journal of Applied Physics* **39**, 6827–6830 (Part 1, No. 12B 30. Dez. 2000) (siehe S. 28).
82. Bäck, T. & Schwefel, H.-P. An Overview of Evolutionary Algorithms for Parameter Optimization. *Evolutionary Computation* **1**, 1–23 (März 1993) (siehe S. 29).
83. Struthers, J. D. Solubility and Diffusivity of Gold, Iron, and Copper in Silicon. *Journal of Applied Physics* **27**, 1560 (1956) (siehe S. 31, 96).
84. Okamoto, H. & Massalski, T. B. The Au-Si (Gold-Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **4**, 190–198 (Sep. 1983) (siehe S. 31).
85. Chang, P.-H., Berman, G. & Shen, C. C. Transmission electron microscopy of gold-silicon interactions on the backside of silicon wafers. *Journal of Applied Physics* **63**, 1473 (1988) (siehe S. 31).
86. De Vreede, L. J., van den Berg, A. & Eijkel, J. C. T. Nanopore Fabrication by Heating Au Particles on Ceramic Substrates. *Nano Letters* **15**, 727–731 (14. Jan. 2015) (siehe S. 31).
87. Kraus, T., Malaquin, L., Schmid, H., Riess, W., Spencer, N. D. & Wolf, H. Nanoparticle printing with single-particle resolution. *Nature Nanotechnology* **2**, 570–576 (Sep. 2007) (siehe S. 32, 33).
88. Holzner, F., Kuemin, C., Paul, P., Hedrick, J. L., Wolf, H., Spencer, N. D., Duerig, U. & Knoll, A. W. Directed Placement of Gold Nanorods Using a Removable Template for Guided Assembly. *Nano Letters* **11**, 3957–3962 (14. Sep. 2011) (siehe S. 32).
89. Kuemin, C., Stutz, R., Spencer, N. D. & Wolf, H. Precise Placement of Gold Nanorods by Capillary Assembly. *Langmuir* **27**, 6305–6310 (17. Mai 2011) (siehe S. 32).
90. Fan, J. A., Bao, K., Sun, L., Bao, J., Manoharan, V. N., Nordlander, P. & Capasso, F. Plasmonic Mode Engineering with Templated Self-Assembled Nanoclusters. *Nano Letters* **12**, 5318–5324 (10. Okt. 2012) (siehe S. 32).

91. Rey, A., Billardon, G., Lörtscher, E., Moth-Poulsen, K., Stuhr-Hansen, N., Wolf, H., Bjørnholm, T., Stemmer, A. & Riel, H. Deterministic assembly of linear gold nanorod chains as a platform for nanoscale applications. *Nanoscale* **5**, 8680 (2013) (siehe S. 32).
92. Henzie, J., Andrews, S. C., Ling, X. Y., Li, Z. & Yang, P. Oriented assembly of polyhedral plasmonic nanoparticle clusters. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **110**, 6640–6645 (23. Apr. 2013) (siehe S. 32).
93. Ni, S., Klein, M. J. K., Spencer, N. D. & Wolf, H. Cascaded Assembly of Complex Multiparticle Patterns. *Langmuir* **30**, 90–95 (14. Jan. 2014) (siehe S. 32, 34).
94. Ni, S., Klein, M. J., Spencer, N. D. & Wolf, H. Capillary assembly of cross-gradient particle arrays using a microfluidic chip. *Microelectronic Engineering* **141**, 12–16 (Juni 2015) (siehe S. 32, 34).
95. Pinedo Rivera, T., Lecarme, O., Hartmann, J., Rossitto, E., Berton, K. & Peyrade, D. Assisted convective-capillary force assembly of gold colloids in a microfluidic cell: Plasmonic properties of deterministic nanostructures. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **26**, 2513–2519 (Nov. 2008) (siehe S. 34).
96. Gürdal, E. *Selbstanordnung von Nanopartikeln: Fabrikation und optische Eigenschaften* Diplomarbeit (Eberhard Karls Universität Tübingen, 2014) (siehe S. 46).
97. Popp, P. S., Herrmann, J. F., Fritz, E.-C., Ravoo, B. J. & Höppener, C. Impact of the Nanoscale Gap Morphology on the Plasmon Coupling in Asymmetric Nanoparticle Dimer Antennas. *Small* **12**, 1667–1675 (Feb. 2016) (siehe S. 48, 95).
98. Furukawa, Y., Seto, K., Nakajima, K., Itoh, Y., Eguchi, J., Sugiyama, T. & Fujimura, H. Infrared and Raman spectroscopy of organic thin films used for electronic devices. *Vibrational Spectroscopy* **60**, 5–9 (Mai 2012) (siehe S. 50).
99. Habenicht, A., Olapinski, M., Burmeister, F., Leiderer, P. & Boneberg, J. Jumping Nanodroplets. *Science* **309**, 2043–2045. eprint: <http://science.sciencemag.org/content/309/5743/2043.full.pdf> (2005) (siehe S. 56).
100. Link, S., Burda, C., Nikoobakht, B. & El-Sayed, M. How long does it take to melt a gold nanorod? *Chemical Physics Letters* **315**, 12–18 (Dez. 1999) (siehe S. 56).
101. De Abajo, F. J. G. & Howie, A. Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Physical Review B* **65** (März 2002) (siehe S. 60, 61).

102. Myroshnychenko, V., Rodríguez-Fernández, J., Pastoriza-Santos, I., Funston, A. M., Novo, C., Mulvaney, P., Liz-Marzán, L. M. & García de Abajo, F. J. Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews* **37**, 1792 (2008) (siehe S. 61).
103. Huang, Y., Ma, L., Hou, M., Li, J., Xie, Z. & Zhang, Z. Hybridized plasmon modes and near-field enhancement of metallic nanoparticle-dimer on a mirror. *Scientific Reports* **6** (Juli 2016) (siehe S. 61, 62, 78).
104. Green, M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 1305–1310 (Nov. 2008) (siehe S. 65, 67).
105. Malitson, I. H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica. *Journal of the Optical Society of America* **55**, 1205 (Okt. 1965) (siehe S. 65).
106. Curto, A. G., Volpe, G., Taminiau, T. H., Kreuzer, M. P., Quidant, R. & van Hulst, N. F. Unidirectional Emission of a Quantum Dot Coupled to a Nanoantenna. *Science* **329**, 930–933 (Aug. 2010) (siehe S. 67).
107. Su, K.-H., Wei, Q.-H., Zhang, X., Mock, J. J., Smith, D. R. & Schultz, S. Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles. *Nano Letters* **3**, 1087–1090 (Aug. 2003) (siehe S. 72).
108. Rechberger, W., Hohenau, A., Leitner, A., Krenn, J., Lamprecht, B. & Aussenegg, F. Optical properties of two interacting gold nanoparticles. *Optics Communications* **220**, 137–141 (Mai 2003) (siehe S. 72).
109. Lecarme, O., Pinedo-Rivera, T., Berton, K., Berthier, J. & Peyrade, D. Plasmonic coupling in nondipolar gold colloidal dimers. *Applied Physics Letters* **98**, 083122 (2011) (siehe S. 72).
110. Koslowski, B., Boyen, H.-G., Wilderotter, C., Kästle, G., Ziemann, P., Wahrenberg, R. & Oelhafen, P. Oxidation of preferentially (111)-oriented Au films in an oxygen plasma investigated by scanning tunneling microscopy and photoelectron spectroscopy. *Surface Science* **475**, 1–10 (März 2001) (siehe S. 73, 79).
111. Horkans, J., Cahan, B. & Yeager, E. Electrode potential scanning ellipsometric spectroscopy: Study of the formation of the anodic oxide film on noble metals. *Surface Science* **46**, 1–23 (Nov. 1974) (siehe S. 74).
112. Zalyubovskiy, S. J., Bogdanova, M., Deinega, A., Lozovik, Y., Pris, A. D., An, K. H., Hall, W. P. & Potyrailo, R. A. Theoretical limit of localized surface plasmon resonance sensitivity to local refractive index change and its comparison to conventional surface plasmon resonance sensor. *Journal of the Optical Society of America A* **29**, 994 (Mai 2012) (siehe S. 74, 76).
113. Zuloaga, J., Prodan, E. & Nordlander, P. Quantum Description of the Plasmon Resonances of a Nanoparticle Dimer. *Nano Letters* **9**, 887–891 (11. Feb. 2009) (siehe S. 76, 79).

114. Savage, K. J., Hawkeye, M. M., Esteban, R., Borisov, A. G., Aizpurua, J. & Baumberg, J. J. Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics. *Nature* **491**, 574–577 (7. Nov. 2012) (siehe S. 76, 79).
115. Merlein, J., Kahl, M., Zuschlag, A., Sell, A., Halm, A., Boneberg, J., Leiderer, P., Leitenstorfer, A. & Bratschitsch, R. Nanomechanical control of an optical antenna. *Nature Photonics* **2**, 230–233 (Apr. 2008) (siehe S. 76, 79).
116. Sheikholeslami, S. N., Garca-Etxarri, A. & Dionne, J. A. Controlling the Interplay of Electric and Magnetic Modes via Fano-like Plasmon Resonances. *Nano Letters* **11**, 3927–3934 (Sep. 2011) (siehe S. 81).
117. De Giorgi, M., Ramezani, M., Todisco, F., Caputo, D., Halpin, A., Fieramosca, A., Sanvitto, D. & Gomez Rivas, J. Plasmon-exciton polariton condensation evidenced through spatial coherence and interactions. *ArXiv e-prints*. arXiv: 1709 . 04803 (Sep. 2017) (siehe S. 81).
118. Hakala, T. K., Moilanen, A. J., Vakevainen, A. I., Guo, R., Martikainen, J.-P., Daskalakis, K. S., Rekola, H. T., Julku, A. & Torma, P. Bose–Einstein condensation in a plasmonic lattice. *Nature Physics* (Apr. 2018) (siehe S. 81).
119. Zijlstra, P., Chon, J. W. M. & Gu, M. White light scattering spectroscopy and electron microscopy of laser induced melting in single gold nanorods. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 5915 (2009) (siehe S. 81).
120. Werner, D., Furube, A., Okamoto, T. & Hashimoto, S. Femtosecond Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles: In Situ and Pump-Probe Spectroscopy Investigations Revealing Coulomb Explosion. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 8503–8512 (Apr. 2011) (siehe S. 81).
121. Collins, D., Schroder, D. & Sah, C. Gold diffusivities in SiO₂ and Si using the MOS structure. *Applied Physics Letters* **8**, 323–325 (1966) (siehe S. 96).
122. Hickmott, T. W. Dipole layers at the metal-SiO₂ interface. *Journal of Applied Physics* **51**, 4269–4281 (Aug. 1980) (siehe S. 96).
123. Ross, M. B. & Schatz, G. C. Aluminum and Indium Plasmonic Nanoantennas in the Ultraviolet. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 12506–12514 (Mai 2014) (siehe S. 96).
124. Lalisse, A., Tessier, G., Plain, J. & Baffou, G. Quantifying the Efficiency of Plasmonic Materials for Near-Field Enhancement and Photothermal Conversion. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 25518–25528 (Okt. 2015) (siehe S. 96).
125. Chang, Y.-C. & Tseng, C.-B. Surface Plasmon-Enhanced Spontaneous Emission from InGaN/GaN Multiple Quantum Wells by Indium Nanoparticles Fabricated Using Nanosphere Lithography. *Plasmonics* **8**, 1395–1400 (Apr. 2013) (siehe S. 96).

126. indium.com. *Physical Constants of Pure Indium* [http : / /
www . indium . com / metals / indium / physical -
constants/](http://www.indium.com/metals/indium/physical-constants/) (siehe S. 96).

DANKSAGUNG

Zu guter Letzt möchte ich mich bedanken bei ...

... Monika Fleischer für die Betreuung meiner Promotion und dass ich dabei auch eigene Ansätze verfolgen konnte.

... David Wharam für die Begutachtung meiner Dissertation und die netten Gespräche im Kaffee-Raum.

... Dieter P. Kern für seine hilfreichen Tips und für's Mutscheln.

... Annika, Christoph, Jonas, Lars und Timo, die in wechselnder Besetzung das beste Büro am IAP ausgemacht haben.

... meinen Kolleginnen und Kollegen, ob über Physik oder fachfremd, die Gespräche waren immer toll.

... der Physik-Truppe aus dem D-Bau bzw. VG.

... Ralf und Bertram für die Unterstützung bei technischen bzw. chemischen Fragen.

... der Feinmechanik- und der E-Werkstatt für die tolle Zusammenarbeit.

und natürlich bei meiner Familie, ohne wär's nix.