

**Fakultät für Physik und Astronomie**  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Bachelorarbeit  
Im Studiengang Physik  
vorgelegt von  
Johannes Zimmermann  
aus Bad-Mergentheim  
2012



# **Voruntersuchungen zur Nanoantennen-unterstützten in-situ Infrarotspektroskopie in Flüssigkeiten**

Die Bachelorarbeit wurde von Johannes Zimmermann

ausgeführt am

Kirchhoff-Institut für Physik

unter der Betreuung von

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci



## **Voruntersuchungen zur Nanoantennen-unterstützten in-situ Infrarotspektroskopie in Flüssigkeiten**

In dieser Arbeit wurden erste Testmessungen durchgeführt, die der Charakterisierung der Funktionsweise einer Reflexionsdurchflusszelle dienen sollen, welche sich die Wechselwirkung zwischen Goldnanoantennen und anderen Materialien, im Falle resonanter Anregung, zu Nutzen macht. Der Aufbau der Zelle sowie deren Integration in ein Infrarot(IR)-Mikroskop werden beschrieben. Des Weiteren wird die vertikale Auflösung des IR-Mikroskops untersucht, welche sich aus der Geometrie des verwendeten Schwarzschild-Objektives ergibt. Im Folgenden gilt das Augenmerk der Untersuchung verschiedener Messmöglichkeiten, besonders derjenigen, bei der man auf Antennen auf der Rückseite eines *Wafers* fokussiert und in Reflexion misst, das Licht also das Substrat durchläuft bevor und nachdem es mit den Antennen wechselgewirkt hat. Hier wurde in mehreren Experimenten ein klarer Unterschied zu Transmissionsmessungen bzw. zu Messungen mit Antennen auf der Vorderseite nachgewiesen, der sich sowohl in der Ausprägung der Plasmonresonanz als auch in der Kopplung an Signale anderer Materialien äußert. In einem einfachen dielektrischen Modell konnten diese Messungen reproduziert werden. In erster Näherung konnte das System auch analytisch verstanden werden. Mit Hilfe einer Reflexionsdurchflusszelle und einer Transmissionszelle wurde bei Bestrahlung mit infrarotem Licht die Kopplung von Nanoantennen auf der Unterseite eines Substrats an die Signale von Wasser und Methanol betrachtet, wobei eine Fano-artige Wechselwirkung festzustellen war.

## **Preexamination to nanoantenna-assisted in-situ infrared spectroscopy in fluids**

In this work, first measurements were done to characterize the functionality of a reflection-flow-cell, which avails itself of the interaction of gold nanoantennas with other materials in case of resonant excitation. The structure of the cell and its installation into an infrared(IR)-microscope will be described. Also the vertical resolution of the IR-Microscope will be analyzed, which is a consequence of the properties of the Schwarzschild objective. This study discusses different measurement possibilities. One highlight is the measurement of the reflection of antennas, which are on the bottom side of a wafer, so that the light has to pass the substrate before and after it interacts with the antennas. In various experiments, a clear difference to transmission measurements and to measurements with antennas on the top side of a wafer was observed. This difference expresses itself in the characteristic of the plasmon resonance as well as in the coupling to signals of other materials. In a simple dielectric model the measurements could be reproduced. Also the system could be understood analytically in first-order approximation. By the use of a reflection-flow-cell and a transmission-cell this study shows the coupling of nanoantennas on the bottom side of a substrate to the signals of water and methanol during irradiation with infrared light. Here, a Fano-like interaction could be detected.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Optische Eigenschaften von Festkörpern . . . . .	3
2.1.1. Die dielektrische Funktion . . . . .	4
2.1.2. Die Telegraphengleichung . . . . .	5
2.1.3. Wechselwirkung von Licht mit Metallen . . . . .	7
2.1.4. Plasmon-Polariton . . . . .	9
2.1.5. Brechungsgesetz und Fresnel' schen Formeln . . . . .	10
2.2. Eigenschaften von Nanoantennen . . . . .	13
2.2.1. Die ideale Antenne . . . . .	15
2.2.2. Die reale Antenne . . . . .	16
2.2.3. Fano-Resonanz . . . . .	17
<b>3. Experimentelle Grundlagen</b>	<b>19</b>
3.1. Messprinzip . . . . .	19
3.1.1. Infrarot-Mikroskop . . . . .	19
3.1.2. FTIR- Spektroskopie . . . . .	20
3.1.3. Relative Messung . . . . .	20
3.1.4. Lage der Nanoantennen und Messtypen . . . . .	22
3.2. Proben . . . . .	23
3.3. Umgebungsmedien . . . . .	26
3.4. Simulationen mit Scout . . . . .	28
3.5. Durchflusszelle . . . . .	29
3.5.1. Aufbau . . . . .	29
3.5.2. Betrieb . . . . .	31
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>35</b>
4.1. Fokusabhängigkeit . . . . .	35
4.2. Messungen ohne Antennen . . . . .	39
4.3. Antennen auf Substraten . . . . .	41
4.3.1. Messungen mit verschiedenen Proben . . . . .	41

## *Inhaltsverzeichnis*

4.3.2. Simulationen . . . . .	44
4.3.3. Analytisches Modell . . . . .	48
4.3.4. SiO <sub>2</sub> -Anregung . . . . .	51
4.4. Wechselwirkung von Antennen mit Flüssigkeiten . . . . .	52
4.4.1. Transmissionsmessungen . . . . .	52
4.4.2. Reflexionsmessungen mit der Durchflusszelle . . . . .	55
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>59</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>60</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>65</b>
A.1. Simulationsparameter . . . . .	65
A.1.1. Wasser . . . . .	65
A.1.2. Methanol . . . . .	65
A.2. Pläne der Durchflusszelle . . . . .	65
A.3. Resonanzfrequenzen der Arrays auf S08 . . . . .	65
A.4. Vollständige Messung in der Durchflusszelle . . . . .	71
A.4.1. Wasser . . . . .	71
A.4.2. Methanol . . . . .	71



# 1. Einleitung

Die Infrarot-Spektroskopie bietet eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten in der modernen Wissenschaft. Hierbei liegt der Schwerpunkt vor allem in der Untersuchung von Molekülen, deren Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich liegen. Es ergeben sich so für viele Stoffe charakteristische Absorptionsspektren, was eine schnelle Analyse von Materialien oder chemischen Prozessen begünstigt. Des Weiteren ist infrarotes Licht nur von geringer Energie, was erlaubt auch komplexere Moleküle, wie Proteine, zu analysieren, ohne dass Atombindungen aufgebrochen werden und die Molekülstruktur verändert wird. Ein Faktor, der diesen Vorgang jedoch beeinträchtigt, ist der geringe Streuquerschnitt<sup>1</sup> von Molekülen im infraroten Spektralbereich. Um Stoffe zu spektroskopieren, die nur in einer geringen Konzentration vorliegen sind deshalb entsprechend große Intensitäten notwendig. Um diese zu erreichen, kann man sich das Prinzip der oberflächenverstärkten Infrarot-Spektroskopie (SEIRA<sup>2</sup>) zu nutze machen, bei der an metallischen Oberflächen das elektromagnetische Feld gegenüber dem elektromagnetischen Feld der einfallenden Strahlung um ein Vielfaches verstärkt wird. Dieser Effekt tritt besonders bei der resonanten Anregung metallischer Nanopartikel, sogenannter Nanoantennen in Erscheinung.

Eine Anforderung die in vielen Experimenten gestellt wird, ist es *in situ* zu messen. Dies bedeutet, man will während eines chemischen Prozesses Veränderungen an Molekülen wahrnehmen und die Dynamik seines Systems messen. Um die Veränderung einer speziellen Stoffmenge über einen gewissen Zeitraum zu detektieren, muss der Stoff in einem konstanten Maße an den Antennen vorbei geleitet werden. Des Weiteren ist es ersichtlich, dass viele Experimente, besonders aus Medizin und Pharmazie, die Messung von Molekülen in einer wässrigen Lösung voraussetzen. Ein Punkt, der in diesem Zusammenhang zum Tragen kommt, ist die geringe Eindringtiefe von infraroter Strahlung in Wasser. Dies macht es nahezu unmöglich Lösungen in Transmission zu spektroskopieren, sondern bedingt zwangsläufig, dass das reflektierte Spektrum seines Materials gemessen werden muss.

---

<sup>1</sup>Dieser liegt bei Molekülen gegenüber infrarotem Licht zwischen circa  $10^{-20}\text{cm}^2$  und  $10^{-30}\text{cm}^2$ .

<sup>2</sup>Surface Enhanced Infrared Absorption.

## 1. Einleitung

Bei der Konstruktion einer Reflexionsdurchflusszelle wurden die oben beschriebenen Anforderungen berücksichtigt. In dieser Arbeit werden erste Testmessungen durchgeführt, die einer Charakterisierung der Zelle dienen. Dies beinhaltet zunächst eine genaue Untersuchung der Messgeometrie, wie sie der Aufbau der Zelle zur Folge hat. In diesen Bereich fällt zum Beispiel die Fokusabhängigkeit des verwendeten Messgeräts, sowie die Messung mit Antennen auf der Vorder- und Rückseite von verschiedenen Substraten. Des Weiteren wird die Wechselwirkung von Antennen mit Flüssigkeiten, welche durch die Zelle geleitet werden können, untersucht. Anhand eines analytischen Modells werden die Messergebnisse besser erklärt und diese durch Computersimulationen reproduzierbar gemacht.

Kapitel 2 ist eine Einführung in die theoretischen Sachverhalte, welche grundlegend für das Verständnis dieser Arbeit sind.

In Kapitel 3 wird der experimentelle Aufbau beschrieben. Hierunter fallen die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Stoffe, sowie eine Beschreibung der verwendeten Messinstrumente und Apparaturen. Der Aufbau und die Funktion der Reflexionsdurchflusszelle werden beschrieben. Außerdem wird auf die Prinzipien der Computersimulationen eingegangen.

Kapitel 4 beschreibt die Messergebnisse und deren Interpretation. Des Weiteren werden theoretische Überlegungen vorgestellt und Computersimulationen der Experimente gezeigt.

Kapitel 5 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen erläutert werden, die für das Verständnis, der durchgeführten Experimente von Nöten sind. Zunächst ist es wichtig allgemein die optischen Eigenschaften von Festkörpern zu behandeln. Hierzu gehören grundlegende Dinge wie die dielektrische Funktion, das Plasmon-Polariton aber auch die Fresnel' schen Formeln, welche das Reflexions- und Transmissionsvermögen an Grenzschichten beschreiben. Des Weiteren soll spezieller auf die Wechselwirkung von Nanoantennen mit elektromagnetischer Strahlung eingegangen werden. Hier ist es wichtig deren Verhalten im Resonanzfall zu verstehen und was der Unterschied zwischen einer realen und einer idealen Antenne ist.

### 2.1. Optische Eigenschaften von Festkörpern

Zunächst soll ein Überblick über die Wechselwirkung von Licht mit Materie verschafft werden. In unserem Fall werden wir Licht als eine elektromagnetische Welle behandeln, also nicht als Lichtteilchen<sup>1</sup>. Eine elektromagnetische Welle breitet sich in die Richtung des Wellenvektors  $\vec{k}$  aus. Orthogonal zu dieser Richtung besteht die Welle aus einem oszillierenden elektrischen Feld und, dazu ebenfalls wieder orthogonal, einem oszillierenden magnetischen Feld. Es ist also hinreichend die Wechselwirkung von E- und B-Feldern mit Materie zu beschreiben. Diese Wechselwirkungen werden vor allem durch die elektrische Permittivität  $\epsilon$  und die magnetische Permeabilität  $\mu$  bestimmt welche Materialeigenschaften des wechselwirkenden Festkörpers sind. Die magnetische Permeabilität nimmt im Falle nicht magnetischer Materialien, welche ausschließlich in dieser Arbeit untersucht werden, den Wert 1 an. Es bleibt die elektrische Permittivität  $\epsilon$  welche im restlichen Teil dieses Abschnittes noch genauer untersucht wird.

---

<sup>1</sup>Photon

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1.1. Die dielektrische Funktion

Trifft eine elektromagnetische Welle auf einen Festkörper so wirkt ein elektrisches Feld und es kommt zu Ladungsverschiebungen. Handelt es sich bei dem Festkörper um einen Isolator<sup>2</sup> so kommt es zu einer Polarisation  $\vec{P}$ . Diese ist wie folgt definiert:

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E} \quad (2.1.1)$$

wobei  $\epsilon_0$  die Permittivität des Vakuums<sup>3</sup> beschreibt,  $\vec{E}$  das elektrische Feld bezeichnet und  $\epsilon$  die dielektrizitäts Konstante oder die dielektrische Funktion, wie sie auch genannt wird, ist.  $\epsilon$  ist im Allgemeinen ein Tensor. Für die meisten Fälle sind die Tensoreigenschaften allerdings nicht von Bedeutung, so dass, um Gleichungen übersichtlicher zu halten,  $\epsilon$  als Skalar behandelt wird [15].

$\epsilon$  hängt von der Frequenz des Lichts  $\omega$  ab und ist im Allgemeinen eine komplexe Funktion, weshalb gilt:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega). \quad (2.1.2)$$

Über  $\epsilon(\omega)$  kann man nun die komplexe Brechzahl einführen:

$$N = \sqrt{\epsilon(\omega)} = n + i\kappa. \quad (2.1.3)$$

$n$  stellt hier den Brechungsindex dar und  $\kappa$  beschreibt den Extinktionskoeffizienten. Es ergeben sich somit für  $\epsilon_1(\omega)$  und  $\epsilon_2(\omega)$  folgende Werte:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - \kappa^2, \quad (2.1.4)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n\kappa. \quad (2.1.5)$$

Mit Hilfe der Fresnel'schen Formeln, auf die ich in Abschnitt 2.1.5 noch genauer eingehen möchte, lässt sich ein Zusammenhang, zwischen Reflexi-

---

<sup>2</sup> $\mu = 1$ ; Leitfähigkeit  $\sigma = 0$  [10]

<sup>3</sup>Auch elektrische Feldkonstante genannt.

## 2.1. Optische Eigenschaften von Festkörpern

onsvermögen an Grenzschichten und den jeweiligen  $n$  und  $\kappa$  herstellen. Experimentell lässt sich so über Messung der Reflektivität die dielektrische Funktion bestimmen [15], bzw. lassen sich bei Kenntnis der dielektrischen Funktion Simulationen von Reflexions- und Transmissionsspektren erstellen. Der Weg von einem gemessenen Reflexionsspektrum zu der entsprechenden dielektrischen Funktion ist sehr aufwändig und nur unter der Verwendung komplizierter mathematischer Methoden wie der Kramers-Kronig-Relation möglich.

### 2.1.2. Die Telegraphengleichung

Um weitere Eigenschaften von Licht in Materie herzuleiten, kann man sich grundlegender Aspekte der Elektrodynamik bedienen. Für die dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$ , sowie die magnetische Feldstärke  $\vec{B}$  gilt:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_\infty \vec{E}, \quad (2.1.6)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}. \quad (2.1.7)$$

Hier bezeichnet  $\epsilon_\infty$ , die Hintergrundpolarisierbarkeit,  $\vec{H}$  die magnetische Erregung und  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante. Für Isolatoren gilt, wie bereits erwähnt  $\mu = 1$ .

Das Ohm'sche Gesetz stellt einen Zusammenhang zwischen der Stromdichte  $\vec{j}$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und dem wirkenden elektrischen Feld  $\vec{E}$  her. Es lautet:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (2.1.8)$$

Von weiterer fundamentaler Bedeutung sind die Maxwell Gleichungen:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.1.9)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.1.10)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.1.11)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.1.12)$$

Bildet man nun die Rotation von Gleichung 2.1.11 und setzt in die Gleichungen 2.1.6, 2.1.7, 2.1.8, 2.1.9, und 2.1.12 ein, so kann man die Telegraphengleichung herleiten:

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \left( \epsilon_\infty \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\epsilon_0} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = 0 \quad (2.1.13)$$

Hierbei wurde die Relation  $c^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0}$  verwendet, mit  $c$  der Vakuumlichtgeschwindigkeit.

Diese partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung stellt eine speziellere Form der Wellengleichung<sup>4</sup> dar. Zur Lösung verwendet man den Ansatz

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}. \quad (2.1.14)$$

Hierzu ergibt sich die Dispersionsrelation:

$$|\vec{k}|^2 = \epsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (2.1.15)$$

wobei zuvor eine weitere Form der dielektrischen Funktion geschickt gewählt wurde:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + i \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega}. \quad (2.1.16)$$

Unter Verwendung der dielektrischen Funktion aus Abschnitt 2.1.3 kommt

---

<sup>4</sup>  $\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0$

## 2.1. Optische Eigenschaften von Festkörpern

man somit auf folgende Wellengleichung:

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 e^{i(n\frac{\omega}{c}x - \omega t)} e^{-\kappa\frac{\omega}{c}x}. \quad (2.1.17)$$

Diese Gleichung beschreibt die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in Materie. Der erste Term stellt eine ebene Welle dar deren Gruppengeschwindigkeit um den Faktor  $\frac{1}{n}$  gedämpft ist. Hierzu betrachtet man den Wellenvektor, welcher mit Gleichung 2.1.15 wie folgt lautet:  $k = n\frac{\omega}{c}$ . Man sieht, dass nun für die Gruppengeschwindigkeit gilt:  $v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{c}{n}$ .

Der zweite Term gibt den Amplitudenabfall durch Energieverlust im Material an. Es handelt sich um einen exponentiellen Abfall, welcher durch den Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  bestimmt wird. Hieraus ergibt sich die Eindringtiefe, welche definiert ist als die Strecke, ab der die Amplitude auf  $\frac{1}{e}$  abgefallen ist:

$$\delta_{\text{skin}} = \frac{c}{\omega\kappa}. \quad (2.1.18)$$

Eng mit diesem Sachverhalt verknüpft ist das Lambert-Beer'sche Gesetz [6]:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (2.1.19)$$

Wegen  $I \propto E^2$  folgt aus Gleichung 2.1.17 für den Koeffizienten  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{2}{\delta_{\text{skin}}} = \frac{2\kappa\omega}{c}. \quad (2.1.20)$$

Man definiert sich so leicht die Absorbanz eines Stoffes:

$$A(\omega) = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I(x)} \right) = \alpha x. \quad (2.1.21)$$

### 2.1.3. Wechselwirkung von Licht mit Metallen

Eine einfache Möglichkeit, sich das Leitungsverhalten von Metallen zu veranschaulichen, liefert das Drude-Modell. Diese, auf Paul Drude aus dem Jahre 1900 zurückgehende Theorie, nimmt Elektronen im Leitungsband von metallischen Festkörpern als freie Teilchen an, welche durch die kinetische Gas-

## 2. Theoretische Grundlagen

theorie beschrieben werden können. Diese Teilchen bewegen sich mit der thermischen Geschwindigkeit<sup>5</sup>  $v_{\text{th}}$  und stoßen mit den Atomrümpfen. Diese Prozesse werden durch eine mittlere Stoßzeit  $\tau$  und die Driftgeschwindigkeit  $v_{\text{d}}$  beschrieben. Befinden sich die Elektronen in einem elektrischen Feld so erhält man klassisch die Bewegungsgleichung:

$$m \frac{dv}{dt} = -e\vec{E} - m \frac{v_{\text{d}}}{\tau}. \quad (2.1.22)$$

Es ist zu erwähnen, dass aufgrund quantenmechanischer Betrachtungen das Modell korrigiert werden muss. So muss man für die Elektronenmasse  $m$  die effektive Masse  $m_{\text{eff}}$  einsetzen. Außerdem bewegen sich die Elektronen nicht mit der thermischen Geschwindigkeit  $v_{\text{th}}$ , sondern mit der Fermigeschwindigkeit  $v_{\text{f}}$ . Diese Korrekturen wurden später von Arnold Sommerfeld erkannt. Das Modell, wie es durch Gleichung 2.1.22 beschrieben wird, bleibt jedoch bestehen.

Nimmt man ein oszillierendes Wechselfeld  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$  an und wählt den Ansatz  $v = \vec{r}' = \vec{A} e^{-i\omega t}$ , kann man über das Ohm'sche Gesetz, siehe Gleichung 2.1.8, schließlich die dynamische Leitfähigkeit herleiten:

$$\sigma(\omega) = \epsilon_0 \frac{\omega_{\text{P}}^2}{\omega \tau} \frac{1}{1 - i \frac{\omega}{\omega_{\text{P}}}} \quad (2.1.23)$$

Die Plasmafrequenz  $\omega_{\text{P}} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{\text{eff}}}}$  gibt für Metalle eine Grenzfrequenz an, ab der Strahlung in diese eindringen kann. Die Eindringtiefe wurde bereits in Gleichung 2.1.18 definiert, außerdem gilt  $\omega_{\text{P}} = \frac{1}{\tau}$ . Licht mit einer Wellenlänge kleiner als  $\omega_{\text{P}}$  befindet sich in einem sogenannten "verbotenen" Frequenzbereich und kann in das Metall nicht eindringen. Für genauere Überlegungen zu diesem Thema, besonders für eine Herleitung von Gleichung 2.1.23 siehe [15, 2].

Aus Gleichung 2.1.23 und 2.1.16 ergibt sich letztendlich die dielektrische Funktion im Drude-Modell:

$$\epsilon_{\omega} = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_{\text{P}}^2}{\omega^2 - i\omega\omega_{\text{P}}}. \quad (2.1.24)$$

---

<sup>5</sup> $v_{\text{th}} = \frac{3}{2}kT$



Die Real- und Imaginärteile hierzu lauten:

$$\epsilon_{1\omega} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 - \omega_\tau^2} \quad \text{und} \quad \epsilon_{2\omega} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_P^2 \omega_\tau}{\omega^2 - \omega \omega_\tau^2}. \quad (2.1.25)$$

#### 2.1.4. Plasmon-Polariton

In diesem Abschnitt sollen wichtige Begriffe geklärt werden, die für das Verständnis der Anregung von Nanoantennen und weiteren, in dieser Arbeit verwendeten Materialien, durch elektromagnetische Strahlung, wichtig sind.

In Metallen können die Leitungsbandelektronen als freie, von einander unabhängige Teilchen angenommen werden. Im Drude-Modell werden sie als freies Elektronengas beschrieben. Allgemein wird eine Schwingung dieses Gases als Plasmon bezeichnet. Plasmonen können durch einfallende elektromagnetische Strahlung angeregt werden. Hierbei muss man Unterscheidungen treffen, was die räumliche Ausdehnung der Schwingungen im Material angeht.

Sind Elektronen im Inneren des Festkörpers beteiligt, so spricht man von einem **Volumenplasmon**. Um dies etwas zu quantifizieren geht man von der dielektrischen Funktion im Drude-Modell, siehe Gleichung 2.1.25, aus und setzt die Dämpfung  $\omega_\tau = 0$  und die Hintergrundpolarisierbarkeit  $\epsilon_\infty = 1$ :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad (2.1.26)$$

Man erhält mit Gleichung 2.1.15 folgende Dispersionsrelation für elektromagnetische Wellen in Metallen:

$$k(\omega) = \frac{\sqrt{\omega^2 - \omega_P^2}}{c}. \quad (2.1.27)$$

Diese ist in Abbildung 2.1.1 dargestellt. Nun wird auch klarer warum Licht nur ab einer gewissen Wellenlänge in Metalle eindringen kann. Diese Anregung nennt man **Volumenplasmon-Polariton**. Unterhalb der Plasmafrequenz wird das Licht reflektiert.

Es besteht theoretisch noch die Möglichkeit auf longitudinale Schwingungen des Elektronengases im Volumen eines Festkörpers. Diese Schwingungen können aber nicht an elektromagnetische Wellen koppeln, da hier die Ladungsauslenkung ausschließlich in transversale Richtung erfolgt.

## 2. Theoretische Grundlagen

Ein Plasmon kann auch nur auf die Oberfläche beziehungsweise auf die Grenzschicht zwischen zwei Materialien begrenzt sein. In diesem Fall spricht man von einem **Oberflächenplasmon-Polariton**. Aus den Maxwellgleichungen kann man für diese Art der Anregung wieder eine Dispersionsrelation herleiten [29, 7]:

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_{\text{P}}^2}{2\omega^2 - \omega_{\text{P}}^2}}. \quad (2.1.28)$$

Diese Dispersionsrelation ist ebenfalls in Abbildung 2.1.1 dargestellt. Man sieht, dass durch das Oberflächenplasmon-Polariton auch Anregungen unterhalb der Plasmafrequenz möglich sind. Durch den grünen Pfeil wird der Impuls gekennzeichnet, welcher dem Oberflächenplasmon fehlt um an ein Photon zu koppeln. Dieser Impuls kann im Nahfeld einer Antenne geliefert werden, sodass eine Anregung möglich ist.

Es ist zu erwähnen, dass Polaritonen nicht nur in Metallen existieren. In polaren Dielektrika sind die Elektronen, im Gegensatz zu Metallen nicht frei, sondern durch Ionenbindungen<sup>6</sup> lokalisiert. Dies hat zum einen zur Folge, dass sich auch transversale Schwingungen ausbreiten können, zum anderen, dass durch eine Ladungsverschiebung das Gitter verzerrt wird, beziehungsweise durch eine Gitterverzerrung eine Ladungsverschiebung erzeugt wird. Ein Polariton geht deshalb immer mit einem Phonon<sup>7</sup> einher und umgekehrt. Man spricht von einem **Phonon-Polariton**. Genauere Rechnungen zu diesem Thema [15] führen zu ähnlichen Dispersionskurven wie bei Metallen [2]. Es existiert wieder ein verbotener Frequenzbereich, über welchem Volumenphonon-Polariton Anregungen möglich sind. Für Frequenzen darunter sind Oberflächenphonon-Polariton Anregungen möglich.

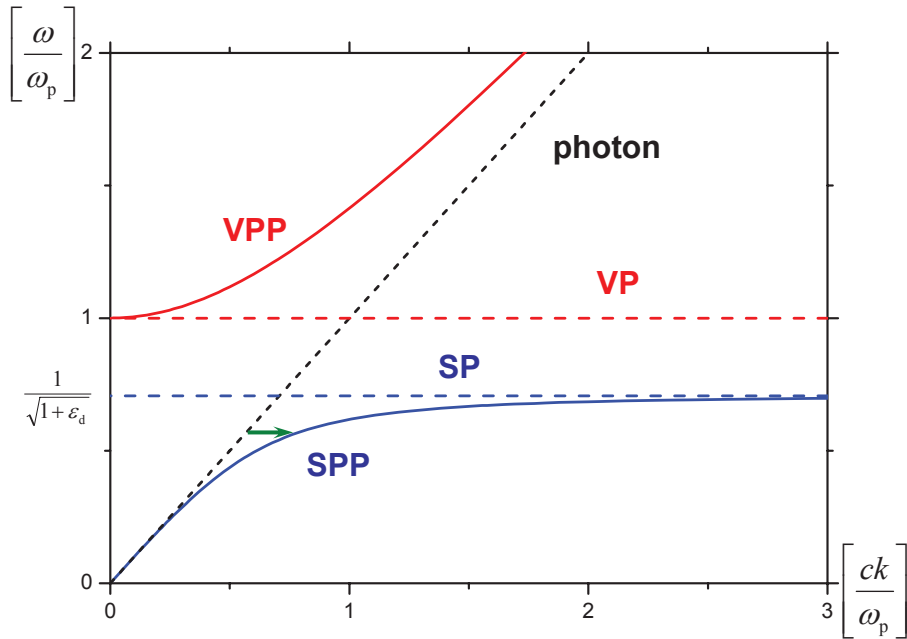
### 2.1.5. Brechungsgesetz und Fresnel' schen Formeln

Trifft ein Lichtstrahl aus einem Medium mit dem Brechungsindex  $n_1$  unter einem Winkel  $\phi_1$  auf ein Medium mit dem Brechungsindex  $n_2$  so kommt es zur Lichtbrechung, das heißt der transmittierte Strahl ändert seinen Winkel zum Lot. Dieser Vorgang wird durch das Snellius' sche Brechungsgesetz

---

<sup>6</sup>z. B. bei NaCl

<sup>7</sup>quantisierte Gitterschwingung



**Abbildung 2.1.1.:** Darstellung der Dispersionkurve eines Volumenplasmon-Polaritons (VPP) und der eines Oberflächenplasmon-Polaritons (SPP). Außerdem sind die Frequenzen eines Volumenplasmons (VP) und eines Oberflächenplasmons (SP), eingezeichnet. Alle Kurven sind auf die Plasmfrequenz  $\omega_p$  normiert.  $\epsilon_d$  bezeichnet die dielektrische Funktion des Dielektrikums. Zudem ist noch die Lichtgerade [4] und der zur Anregung fehlende Impuls eingezeichnet (grüner Pfeil). Graphik aus [36] entnommen.

## 2. Theoretische Grundlagen

beschrieben:

$$\frac{\sin(\phi_1)}{\sin(\phi_2)} = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.1.29)$$

Für den reflektierten Strahl gilt hingegen Einfallswinkel = Ausfallswinkel. Die genaue Herleitung lässt sich in Standardwerken finden, z. B. [10].

Neben den Strahlrichtungen hängen sowohl die Intensitätsverhältnisse vom reflektiertem als auch vom transmittiertem Strahl von optischen Eigenschaften der beteiligten Materialien ab, aber auch von der Polarisation des Lichtes, sowie dem Einfallswinkel. Zusammenfassend wird dieser Sachverhalt durch die Fresnel'schen Formeln beschrieben.

Ist das Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisiert und trifft unter dem Winkel  $\phi$  auf die Grenzschicht so gilt:

$$\left(\frac{E_{0t}}{E_{0e}}\right)_s = t_s = \frac{2n_1 \cos(\phi)}{n_1 \cos(\phi) + \frac{\mu_1}{\mu_2} \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2(\phi)}} \quad (2.1.30)$$

$$\left(\frac{E_{0r}}{E_{0e}}\right)_s = r_s = \frac{n_1 \cos(\phi) - \frac{\mu_1}{\mu_2} \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2(\phi)}}{n_1 \cos(\phi) + \frac{\mu_1}{\mu_2} \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2(\phi)}} \quad (2.1.31)$$

Ist das Licht parallel zur Einfallsebene polarisiert gilt hingegen:

$$\left(\frac{E_{0t}}{E_{0e}}\right)_p = t_p = \frac{2n_1 n_2 \cos(\phi)}{n_2^2 \frac{\mu_1}{\mu_2} \cos(\phi) + n_1 \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2(\phi)}} \quad (2.1.32)$$

$$\left(\frac{E_{0r}}{E_{0e}}\right)_p = r_p = \frac{n_2^2 \frac{\mu_1}{\mu_2} \cos(\phi) - n_1 \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2(\phi)}}{n_2^2 \frac{\mu_1}{\mu_2} \cos(\phi) + n_1 \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2(\phi)}} \quad (2.1.33)$$

Hier bezeichnen  $t_i$  und  $r_i$  Faktoren, welche ein Maß für die Amplitude der reflektierten beziehungsweise transmittierten Lichtwelle sind. Setzen wir die magnetischen Permeabilitäten wieder auf 1, vereinfachen sich die Formeln wie folgt:

Senkrechte Polarisierung:

$$\left(\frac{E_{0t}}{E_{0e}}\right)_s = t_s = \frac{2n_1 \cos(\phi_1)}{n_1 \cos(\phi_1) + n_2 \cos(\phi_2)} \quad (2.1.34)$$

$$\left(\frac{E_{0r}}{E_{0e}}\right)_s = r_s = \frac{n_1 \cos(\phi_1) - n_2 \cos(\phi_2)}{n_1 \cos(\phi_1) + n_2 \cos(\phi_2)} \quad (2.1.35)$$

Parallele Polarisierung:

$$\left(\frac{E_{0t}}{E_{0e}}\right)_p = t_p = \frac{2n_1 \cos(\phi_1)}{n_2 \cos(\phi_1) + n_1 \cos(\phi_2)} \quad (2.1.36)$$

$$\left(\frac{E_{0r}}{E_{0e}}\right)_p = r_p = \frac{n_2 \cos(\phi_1) - n_1 \cos(\phi_2)}{n_2 \cos(\phi_1) + n_1 \cos(\phi_2)} \quad (2.1.37)$$

$\phi_1$  bezeichnet den Winkel des Einfallstrahls zum Lot.  $\phi_2$  den des ausfallenden Strahls. Für die Herleitung wird wieder auf ein Standardwerk verwiesen [10].

## 2.2. Eigenschaften von Nanoantennen

Während im vorherigen Abschnitt allgemein auf optische Eigenschaften von Festkörpern eingegangen wurde, sollen in diesem Teil die Überlegungen auf Nanoantennen spezifiziert werden. Unsere Vorgänge finden nicht mehr in einem unendlich ausgedehnten Festkörper oder an Grenzschichten dieser statt, sondern sind nun auf die räumliche Ausdehnung von Nanoantennen beschränkt. Man spricht deshalb auch von **lokalisierten Plasmonen**. Die Geometrie der Nanoantennen hat einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung von Plasmon-Polaritonen. Besonders wenn die Abmessungen der Antennen in etwa der Wellenlänge des anregenden Lichts entsprechen ändert sich die Dispersionsrelation in diesem Frequenzbereich entscheidend.

Der Effekt, den man sich in dieser Arbeit zu Nutzen machen will, ist die Feldverstärkung der Nanoantennen. Die Antennen wechselwirken mit einfallender elektromagnetischer Strahlung, wodurch es zu einer Verstärkung der Intensität kommt, um bis zu einem Faktor von 40. Da die dielektrische

## 2. Theoretische Grundlagen

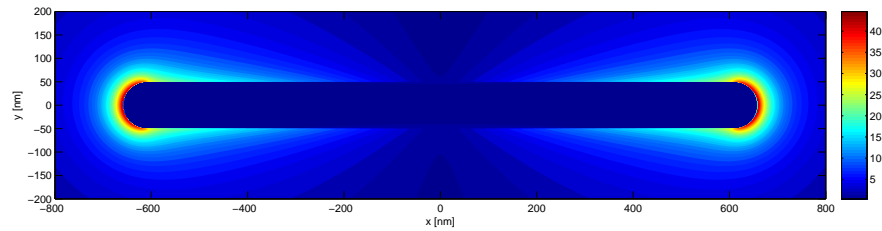


Abbildung 2.2.1.: Nahfeld einer Nanoantenne im Resonanzfall [25].

Funktion von Metallen im Infraroten einen großen negativen Realteil besitzt, können die elektromagnetischen Wellen nicht tief eindringen und die Feldverstärkung ist hauptsächlich auf das Nahfeld der Antennen beschränkt. Aufgrund der länglichen, Geometrie der Nanoantennen tritt diese Feldverstärkung besonders an den Enden der Antennen auf, was man auch als den *lightning rod* Effekt bezeichnet. Dieser entsteht dadurch, dass die Feldlinien eines elektrischen Feldes auf Leitern immer senkrecht stehen. An spitzzulauenden Stellen, wie sie annäherungsweise an den Enden von Nanoantennen vorkommen, muss es somit zwangsweise eine große Dichte an Feldlinien geben. Für detailliertere Ausführungen zu diesem Effekt siehe [21]. Diese Stellen sind zur Spektroskopie von Molekülen, wegen des stark erhöhten E-Feldes besonders gut geeignet. Wichtige Anwendungen dieses Effekts sind SEIRA<sup>8</sup> [30, 20, 8] oder SERS<sup>9</sup> [11, 26].

In Abbildung 2.2.1 ist die Nahfeldverstärkung einer Nanoantenne mit der Länge  $L \approx 1,3 \mu\text{m}$  und der Dicke  $D = 100 \text{ nm}$ , im Resonanzfall abgebildet [25]. Die roten Bereiche zeigen eine besonders starke Verstärkung, normiert auf die Intensität des einfallenden Lichts.

In dieser Arbeit setzt man sich zum Ziel, sich den Effekt der Feldverstärkung zu Nutze zu machen und die Wechselwirkung von Nanoantennen mit anderen Materialien zu untersuchen. Durch die hohe Feldintensität in der unmittelbaren Umgebung einer Antenne können Molekülschwingungen in angrenzenden Medien angeregt werden. Es ist allerdings auch möglich, wie wir im Folgenden sehen werden, dass Stoffe in der Umgebung von Antennen deren Verhalten verändern können.

---

<sup>8</sup>Surface Enhanched Infrared Absorption

<sup>9</sup>Surface Enhanched Raman Scattering

### 2.2.1. Die ideale Antenne

Die wichtigste Eigenschaft von Antennen ist die, dass sie in der Lage sind von elektromagnetischer Strahlung resonant angeregt zu werden, wenn sie sich in einem bestimmten Frequenzbereich befinden. Es ist also zunächst von Bedeutung eine Bedingung für die Resonanzfrequenz herzuleiten. Die einfachste Möglichkeit hierfür besteht darin eine ideale Antenne als aufgebogenen Schwingkreis zu betrachten. Für eine ideale Antenne mit der Länge  $L$ , der Dicke  $D$  und der Höhe  $H$  gilt dann  $L \gg D, H$ . Außerdem setzen wir  $\epsilon_1(\omega) = -\infty$  und  $\epsilon_2(\omega) = 0$ . Dies hat zur Folge, dass die Eindringtiefe  $\delta_{\text{skin}} = 0$  wird, das Licht also nicht in die Antennen eindringen kann. Die beiden Enden der Antenne stellen dann die Platten eines Kondensators dar und besitzen eine Kapazität  $C$ . Der Draht zwischen den Enden besitzt eine Induktivität  $L_{\text{Ind}}$ . Die allgemeine Resonanzbedingung eines ungedämpften Schwingkreises [7] lautet:

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_{\text{Ind}}C}}. \quad (2.2.1)$$

Elektromagnetische Strahlung, die auf eine Antenne trifft erzeugt in dieser einen Wechselstrom, dessen Frequenz von der Wellenlänge des Lichts abhängt. Resonanz tritt im ungedämpften<sup>10</sup> Fall dann auf, wenn die Anregungsfrequenz den Eigenfrequenzen der Antenne entspricht. Zieht man in Betracht, dass an den Ende der Antenne, Knotenpunkte liegen müssen, da hier der Strom zwangsweise null ist, ergibt dies, dass die Länge  $L$  der Antenne ein ganzzahliges Vielfaches  $j$  der halben Wellenlänge des anregenden Lichts sein muss:

$$L = \frac{\lambda}{2n}j \quad j \in \mathbb{N} \quad (2.2.2)$$

$\lambda$  ist die Wellenlänge des anregenden Lichts. Der Quotient  $n = \sqrt{\epsilon}$  resultiert aus dem Brechungsindex des umliegenden Mediums, welcher die Kapazität der Antenne ändert.

Eine Antenne besitzt also  $j$  Resonanzfrequenzen, wobei nur die ungeraden Moden an elektromagnetische Strahlung koppeln können. Die geraden Moden bewirken, eine symmetrische Ladungsverteilung. Sie besitzen deshalb kein Dipolmoment. In Abbildung 2.2.2 wird dies verdeutlicht.

---

<sup>10</sup>idealen

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.2.2.:** Ladungsverteilung für die erste Mode (links) und Ladungsverteilung für die zweite Mode (rechts) einer Antennenschwingung. Graphik aus [14] entnommen.

### 2.2.2. Die reale Antenne

In einigen Experimenten ([5, 18, 22, 23, 12]) konnte gezeigt werden, dass in der Realität die Resonanzfrequenz von Nanoantennen nicht mit den im letzten Abschnitt vorausgesagten Werten übereinstimmen. Grund dafür ist, dass die meisten Näherungen, der idealen Antennen in der Realität nicht zutreffen. Zum Beispiel besitzen Nanoantennen keinen vernachlässigbaren Durchmesser. Ebenso muss man in Betracht ziehen, dass die elektromagnetischen Wellen eine gewisse Eindringtiefe  $\delta_{\text{skin}}$  besitzen und die Antennen keinen idealen Leiter darstellen. Bei den Antennen, die in dieser Arbeit verwendet wurden handelt es sich um längliche Goldstreifen, welche sich auf der Oberfläche eines Substrats befinden. Sie sind deshalb von zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes umgeben. An der Unterseite vom Substrat und an der Oberseite vom Umgebungsmedium. Man kann ungefähr annehmen, dass die Antennen zu gleichen Teilen von beiden Medien bedeckt sind. Um den Einfluss beider Materialien zu berücksichtigen führt man den effektiven Brechungsindex ein:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \quad (2.2.3)$$

$\varepsilon_{1/2}$  sind die Brechungsindizes der jeweiligen Medien [23].

Ein Ansatz die Aspekte einer realen Antenne in seine Rechnung mit einzu beziehen und die Resonanzwellenlänge richtig zu berechnen wurde von Lukas Novotny gemacht [27]. Er stellte eine analytische Näherung auf, welche für zylinderförmige Antennen mit einem Radius  $R$  gilt. Sie berücksichtigt, dass die elektromagnetische Welle eine Eindringtiefe besitzt und dass das Umgebungsmedium die Resonanz beeinflusst. Die Näherung lässt sich in einer



relativ einfachen Gleichung darstellen:

$$\lambda_{\text{eff}} = a_1 + a_2 \left[ \frac{\lambda}{\lambda_{\text{P}}} \right] \quad (2.2.4)$$

$a_{1/2}$  sind Koeffizienten, welche die Geometrie der Antenne beschreiben und von den dielektrischen Eigenschaften der Materialien abhängen.  $\lambda_{\text{P}}$  ist die Plasmawellenlänge<sup>11</sup> des Antennen Materials.  $\lambda_{\text{eff}}$  ist dann die neue Resonanzwellenlänge einer Antenne, unter der Berücksichtigung oben genannter Faktoren.

### 2.2.3. Fano-Resonanz

Die experimentellen Umstände dieser Arbeit lassen ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Resonanzen zu. In dünnen Filmen, welche das Substrat überdecken, können zum Beispiel Phonon-Polaritonen entstehen. Ebenso besitzen die Umgebungsmedien selbst eine charakteristische dielektrische Funktion, wodurch es zu weiteren Absorptionsbanden kommen kann, welche mit den Antennenresonanzen koppeln. Solche Überlagerungen lassen sich durch die Fanoresonanz [9] beschreiben. Diese liefert eine Theorie für die Superposition eines diskreten Zustandes mit einem Kontinuum. In unserem Fall kann man die schmalbandige Molekülschwingung eines Absorbats<sup>12</sup> als diskreten Zustand auffassen, während die relativ breitbandige Plasmonresonanz der Antennen ein Kontinuum darstellt.

Das Profil einer Fano-Resonanz lässt sich mit folgender Formel beschreiben [9]:

$$T(q, \omega) = \frac{[2(\omega - \omega_0) + q\Gamma]^2}{4(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (2.2.5)$$

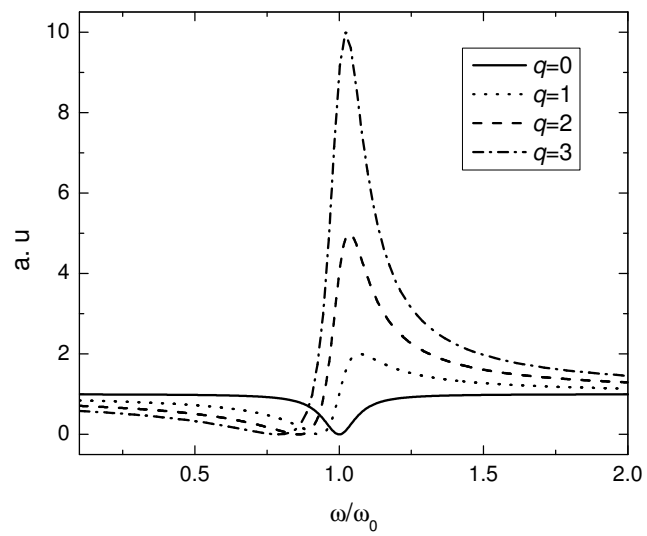
$\omega_0$  ist die spektrale Position der Resonanz und  $\Gamma$  die Halbwertsbreite der Kurve.  $q$  ist die Kopplungsstärke zwischen dem diskreten und dem kontinuierlichen Zustand. Sie hängt von der Phasenverschiebung zwischen den beiden Zuständen ab und bestimmt die Asymmetrie. Für eine starke Kopplung der Zustände gilt  $q = 0$ , für eine Schwache gilt  $q = \pm\infty$ . In Abbildung 2.2.3 sind Profile von Gleichung 2.2.5 für verschiedene Kopplungsstärken aufgetragen.

---

<sup>11</sup> $\lambda_{\text{P}} = \frac{c}{\omega_{\text{P}}}$

<sup>12</sup>Umgebungsmedium

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.2.3.:** Fanprofil für verschiedene Kopplungsstärken. Auf der y-Achse ist die nicht normierte Amplitude  $T(q, \omega)$  aufgetragen [24].

# 3. Experimentelle Grundlagen

Die Grundlage aller Experimente in dieser Arbeit ist die Infrarot-Spektroskopie. Das Messprinzip und die Funktionsweise des verwendeten Infrarot-Mikroskops sollen im Folgenden erklärt werden. Außerdem gilt das Augenmerk den verschiedenen Proben und Stoffen welche in den Versuchen zum Einsatz gekommen sind. Ein weiterer zentraler Punkt ist der Aufbau und der Betrieb der Durchflusszelle, sowie der Einbau dieser in das Infrarot-Mikroskop. Da es sich hierbei um eine neue und zuvor noch nicht verwendete Methode handelt, soll in diesem Abschnitt besonders darauf eingegangen werden.

## 3.1. Messprinzip

Zu Beginn ist zu erwähnen, dass alle in dieser Arbeit verwendeten Spektren in der Einheit Wellenzahlen angegeben sind. Wellenzahlen geben an wie viele Wellenlängen einer Frequenz auf eine Längeneinheit passen. Der hier verwendete Maßstab ist  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.1. Infrarot-Mikroskop

Alle Messungen wurden mit dem *Hyperion 1000* IR-Mikroskop, das an ein *Tensor 27* FTIR<sup>1</sup>-Spektrometer angeschlossen ist, gemacht. Beide Geräte wurden von der Firma *Bruker* hergestellt. Das Gerät erzeugt ein Schwarzkörperspektrum im infraroten Bereich<sup>2</sup>, welches mit Hilfe eines Objektivs sehr genau auf einen Punkt auf der Probe fokussiert werden kann. So erreicht man eine Auflösung, die nötig ist um die *Antennenarrays* auf den Proben, siehe Abschnitt 3.2, einzeln vermessen zu können. Das Gerät erlaubt zudem den Einbau eines Polarisators in den Strahlengang, um das Licht parallel zu den Antennen zu polarisieren. Des Weiteren kann man mit dem Mikroskop in Transmission als auch in Reflexion messen. Bei der Transmissionsmessung wird die Probe durchleuchtet und man detektiert Licht welches die Probe

---

<sup>1</sup>Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie, siehe Abschnitt 3.1.2.

<sup>2</sup>In unserem Fall entspricht das einem Bereich zwischen ca. 500-8000 Wellenzahlen.

### 3. Experimentelle Grundlagen

durchdrungen hat. Bei der Reflexionsmessung wird nur Licht aufgenommen, welches von der Probe in Richtung des Strahlengangs zurück gestreut wurde.

Aus der Fokussierung ergibt sich zwangsweise, dass das Licht nicht senkrecht auf die Probe trifft, sondern in einem gewissen Raumwinkelbereich. Dies wirkt sich auf die Absorptions- und Transmissionskoeffizienten der Probe aus, siehe Abschnitt 2.1.5. In Abbildung 3.1.1 ist der Aufbau des Schwarzschildobjektives dargestellt, was den schrägen Lichteinfall durch die Fokussierung verdeutlichen soll.

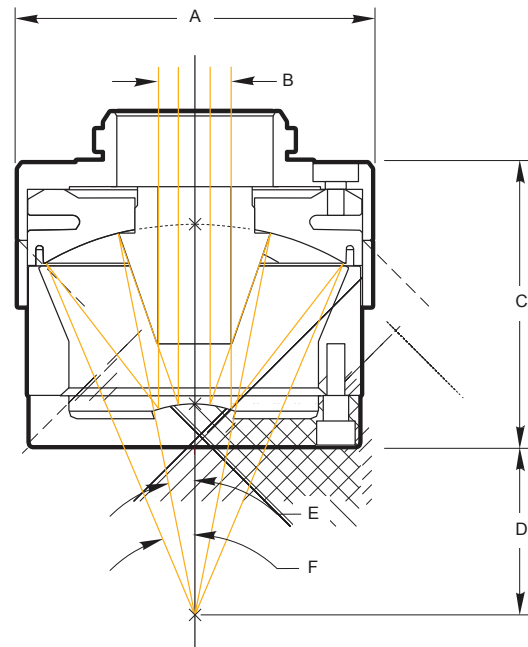
#### 3.1.2. FTIR- Spektroskopie

FTIR steht für Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie. Bevor der Lichtstrahl auf die Probe trifft, durchläuft er ein Michelson-Interferometer. Dieses besteht aus einem Strahlteiler, welcher den Strahl auf zwei Spiegel lenkt. Diese reflektieren das Licht zum Strahlteiler zurück, wo die Strahlen überlagern und auf die Probe treffen. Da einer der Spiegel beweglich ist, kann man einen Gangunterschied zwischen den Teilstrahlen einstellen, wodurch es zu Interferenzen kommt, nachdem sich die Strahlen überlagern. Je nach Verschiebung des Spiegels, kommt es so zu Interferenzen zwischen verschiedenen Wellenlängen und man erhält ein Interferogramm, welches die Intensität in Abhängigkeit zur Spiegelverschiebung angibt. Durch Fourier-Transformation erhält man die Intensitätsverteilung im Frequenzraum, also das Spektrum. Für eine theoretische Beschreibung siehe [24, 19, 13]. Das Prinzip eines FTIR-Mikroskops ist in Abbildung 3.1.2 abgebildet.

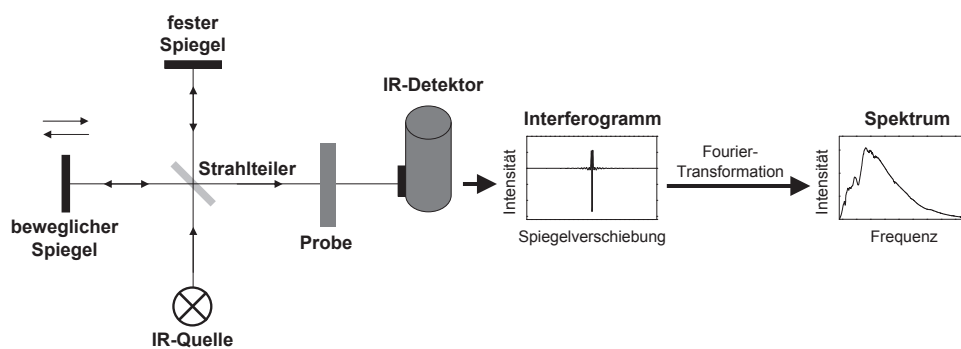
Die Messmethode hat den Vorteil, dass man das Spektrum nicht kontinuierlich für jede Wellenlänge durchfahren muss, sondern eine Momentaufnahme aller Frequenzen gleichzeitig macht. Die Messzeit wird somit viel kürzer, was sich positiv auf das Signal-Rausch-Verhältnis auswirkt. Ebenso erhält man im Vergleich zu anderen Messtechniken ein höheres Auflösungsvermögen.

#### 3.1.3. Relative Messung

Bei allen Messung ist in erster Linie von Interesse, welche Veränderungen die Nanoantennen auf der Probe und Flüssigkeiten in der Durchflusszelle im Infrarotspektrum hervorrufen. Nimmt man ein Einkanalspektrum auf, so enthält dieses noch zusätzliche Informationen über die Strahlquelle, den Strahlengang, das Substrat, und den Detektor, welche für uns nicht von Interesse sind. Besonders Absorptionsbanden von Wasserdampf und CO<sub>2</sub> sind im Infraroten stark vorhanden und stören die Messsignale. Um diese Effekte auszublenden teilt man das gemessene Spektrum durch eine Referenz, welche

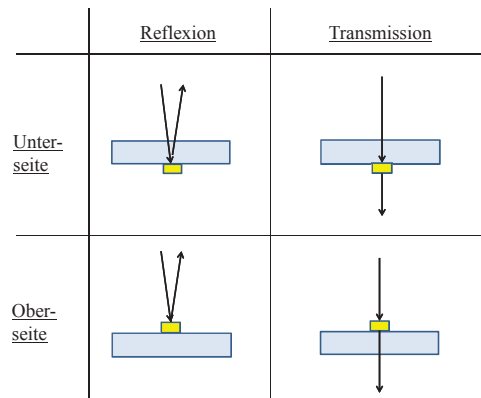


**Abbildung 3.1.1.:** Schematische Darstellung des (Schwarzschild-)Objektives, wie es im Mikroskop verwendet wird. Abmessungen: 49,3 mm (A), 5,3 mm (B), 33,5 mm (C), 10,4 mm (D). Winkel: 10,3° (E), 30° (F). Graphik entnommen aus [32].



**Abbildung 3.1.2.:** Messprinzip eines FTIR-Messgeräts [19].

### 3. Experimentelle Grundlagen



**Abbildung 3.1.3.:** Schematische Darstellung der verschiedenen Messmöglichkeiten.

im Folgenden auch als *Background* bezeichnet wird. Das Referenzspektrum wird in der Regel auf dem Substrat neben den Antennen aufgenommen.

$$I_{\text{rel}} = \frac{I_{\text{Antennen}}}{I_{\text{Background}}} \quad (3.1.1)$$

Somit sieht man im Spektrum  $I_{\text{rel}}$  nur die Intensitätsänderungen, welche durch die Antennen hervorgerufen werden. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass die durch die Antennen im Spektrum hervorgerufenen Effekte viel deutlicher zu erkennen sind.

#### 3.1.4. Lage der Nanoantennen und Messtypen

Die Proben bestehen aus einem Substrat, auf dem auf einer Seite die Nanoantennen aufgedampft wurden. Mehr dazu im Abschnitt 3.2. Das verwendete IR-Mikroskop erlaubt, wie in Abschnitt 3.1.1 erwähnt, die Messung in Reflexion und Transmission. Die Probe kann im Mikroskop so positioniert werden, dass die Antennen einmal auf der Oberseite und einmal auf der Unterseite liegen. Hieraus ergeben sich insgesamt vier Möglichkeiten eine Messung durchzuführen, die in Abbildung 3.1.3 dargestellt sind.

Besonders interessant ist der Fall bei dem in Reflexion gemessen wird und die Antennen auf der Unterseite der Probe liegen, da nach diesem Prinzip die Durchflusszelle funktioniert.

## 3.2. Proben

Die Nanoantennen befinden sich auf einem Substrat<sup>3</sup>, auf welches sie in einem lithographischen Verfahren aufgedampft wurden. Da man ein möglichst starkes Signal durch die Antennenresonanz erhalten will, handelt es sich nicht um einzelne Antennen, sondern um sogenannten *Antennenarrays*. Dies sind Bereiche auf dem Substrat in denen möglichst viele, identische Antennen dicht aufgedampft wurden. Es ist zu beachten, dass die Antennen jedoch nicht beliebig eng gepackt werden können, da sie sonst miteinander interagieren, was das Resonanzsignal abschwächt [35]. Hierauf wurde bei der Herstellung der Antennen geachtet. Die Arrays wurden zusätzlich auf dem Substrat markiert, sodass man diese unter dem Mikroskop genau fokussieren konnte.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist das Substrat auf dem sich die Antennen befinden. Hier werden Materialien bevorzugt, welche im spektroskopierten Wellenlängenbereich einen möglichst kontinuierlichen Brechungsindex haben, damit das Antennensignal nicht gestört wird. Für die Messungen in dieser Arbeit wurden drei Proben verwendet, welche aus unterschiedlichen Substraten bestehen. Bei den verwendeten Materialien handelt es sich um Calciumfluorid, was im Folgenden mit  $\text{CaF}_2$  abgekürzt wird, Silizium (Si) beziehungsweise Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ). Die Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten der Materialien sind in Abbildung 3.2.1 abgebildet.

### S08

Die Antennen befinden sich auf einem  $\text{CaF}_2$ -Kristall. Dieser besitzt im Infraroten einen relativ kontinuierlichen Brechungsindex. Auf der Probe befinden sich zwei Felder<sup>4</sup>. Die Felder sind identisch. Jedes beinhaltet zwölf *Arrays* von denen jedes Antennen einer anderen Länge enthält. Die Antennen sind zwischen 500 nm und 2550 nm lang, siehe Tabelle 3.1. Jede Antennen ist circa 60 nm hoch und 60 nm breit. Sie haben innerhalb der *Arrays*, entlang der langen Achse, siehe  $dx$  in Abbildung 3.2.2, einen Abstand von 50 nm und einen Abstand von 5000 nm senkrecht dazu, siehe  $dy$  in Abbildung 3.2.2.

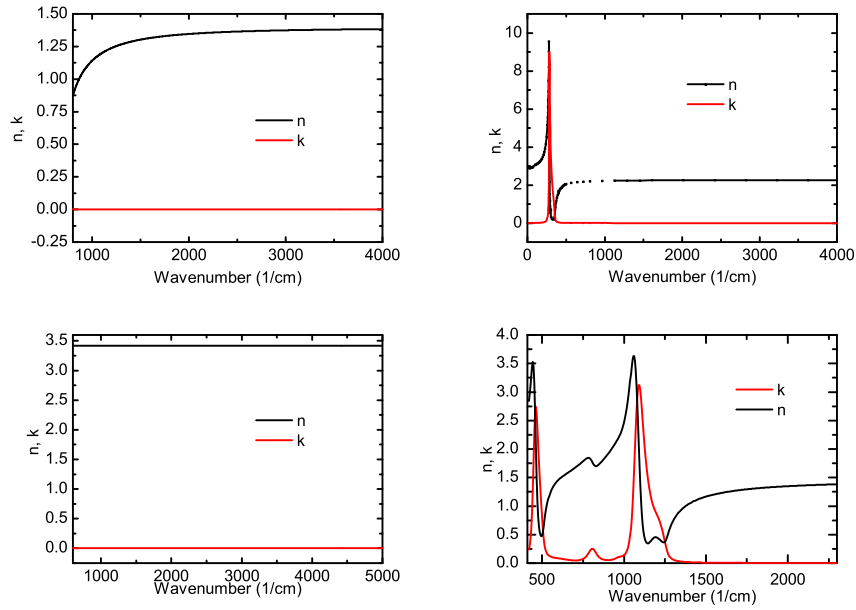
### ZnS07

Hier befinden sich die Antennen auf einem Substrat aus Zinksulfid. Dieses besitzt einen Brechungsindex von circa 2,2. Auf ZnS07 befinden sich 16 *Ar-*

<sup>3</sup>Im Folgenden wird das Substrat auf dem die Antennen aufgebracht sind auch mit dem englischen Wort *Wafer* bezeichnet.

<sup>4</sup>Diese sind durch die Buchstaben "A" und "B" gekennzeichnet

### 3. Experimentelle Grundlagen

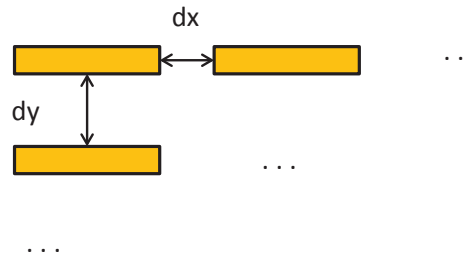


**Abbildung 3.2.1.:** Darstellung der Brechungsindizes  $n$  und der Extinktionskoeffizienten  $k$ , der Materialien aus welchen die *Wafer* bestehen. **Oben links:**  $\text{CaF}_2$  [16]. **Oben rechts:**  $\text{ZnS}$  [28]. **Unten links:** Silizium [33]. **Unten rechts:** Siliziumdioxid [34].

Array	Antennenlänge (nm)
A1/B1	2550
A2/B2	2310
A3/B3	2110
A4/B4	1940
A5/B5	1790
A6/B6	1670
A7/B7	1560
A8/B8	1460
A9/B9	1380
A10/B10	1300
A11/B11	790
A12/B12	500

**Tabelle 3.1.:** Zuordnung der verwendeten Antennenwellenlängen zu den jeweiligen *Arrays* auf S08. Mit A und B sind die beiden identischen *Arrayfelder* auf der Probe gekennzeichnet.





**Abbildung 3.2.2.:** Lage der Nanoantennen relativ zueinander, innerhalb eines *Arrays*.

*rays* wobei nur 13 verschiedene Antennenlängen verwendet wurden. Entlang der langen Achse haben die Antennen einen Abstand von 60 nm, entlang der kurzen Achse einen von 5000 nm. Die *Arrays* sind nicht wie bei S08 zweimal in identischen Feldern aufgetragen. In Tabelle 3.2 sind die verwendeten Antennenlängen auf Probe ZnS07 aufgelistet. Da die *Arrays* auf der Probe nicht beschriftet sind, ist eine genaue Zuordnung der *Arrays* zu den Antennenlängen nicht möglich.

## D04

Hier handelt es sich nur um ein einziges *Array* auf einem *Siliziumwafer*. Durch den Kontakt mit Luft entsteht eine Siliziumdioxidschicht auf dem Substrat, in der ein Phonon-Polariton entstehen kann. Die Antennen haben eine Länge von 1500 nm. Sie sind 100 nm hoch und 100 nm breit. Entlang ihrer langen Achse haben sie einen Abstand von 1000 nm und senkrecht dazu 5000 nm. Für mehr Informationen siehe [2].

### 3. Experimentelle Grundlagen

Antennenlängen auf ZnS07 (nm)
3000
2500
2000
1700
1500
1000
800
700
650
600
550
500
450

**Tabelle 3.2.:** Verwendeten Antennenlängen auf Probe ZnS07.

### 3.3. Umgebungsmedien

Obwohl es Ziel ist mit der Durchflusszelle später Proteine oder andere komplexe Materialien zu untersuchen, wurde sich in dieser Arbeit auf möglichst einfache Flüssigkeiten beschränkt. Zunächst ist zu erwähnen, dass alle Messungen, die ohne die Zelle durchgeführt wurden nicht im Vakuum stattfanden, sondern in Luft. Das Mikroskop wird zwar kontinuierlich mit getrockneter Luft gespült, Absorptionsbanden durch Wasserdampf und CO<sub>2</sub> lassen sich jedoch trotzdem nicht vollständig vermeiden.

Mit der Durchflusszelle wurden Messungen durchgeführt, bei denen sich Luft, destilliertes Wasser und reines Methanol in der Zelle befanden. Bei beiden Flüssigkeiten kommt es aufgrund von Molekülschwingungen, welche durch Licht angeregt werden können, zu charakteristischen Absorptionsspektren, siehe Abbildung 3.3.1.

Bei Methanol<sup>5</sup> wurde eine Flüssigkeit gewählt bei der sich ebenfalls Molekülschwingungen beobachten lassen, das Absorptionsspektrum aber, im Vergleich zu anderen Alkoholen<sup>6</sup>, relativ übersichtlich bleibt.

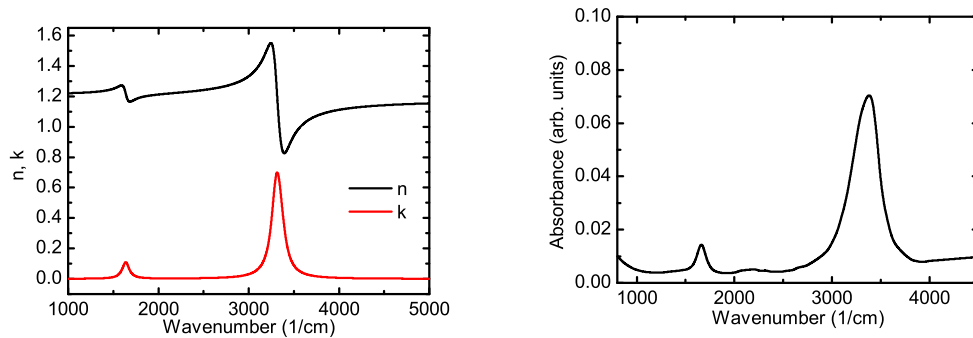
Um später die Messungen mit der Durchflusszelle genauer analysieren zu können wurden für Wasser und Methanol relative Absorbanzspektren aufgenommen. Hierzu wurde eine Transmissionszelle mit der jeweiligen Flüssigkeit

---

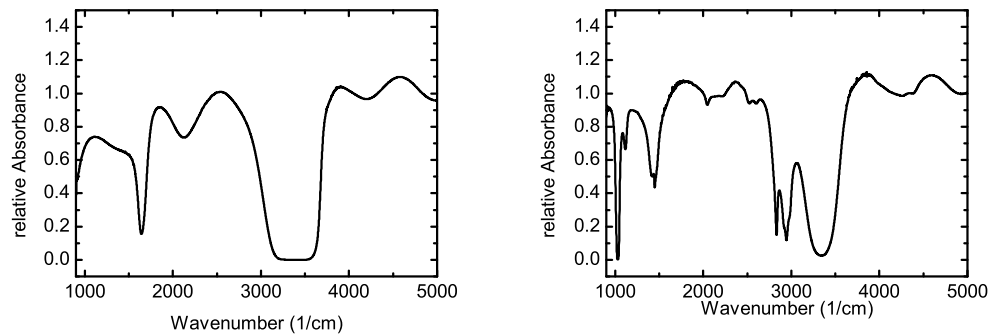
<sup>5</sup>CH<sub>4</sub>O

<sup>6</sup>CH-Kette mit OH-Gruppe an einem Ende.

### 3.3. Umgebungsmedien



**Abbildung 3.3.1.:** Links: Brechungsindex und Extinktionskoeffizient von Wasser modelliert anhand von Abbildung 3.3.2. Die schwarze Kurve beschreibt den Realteil, die rote den Imaginärteil. Rechts: Simulierte Absorbanz 2.1.21 einer 100 nm dicken Wasserschicht.



**Abbildung 3.3.2.:** Links: gemessenes, relatives Absorbanzspektrum von Wasser. Rechts: gemessenes, relatives Absorbanzspektrum von Methanol.

befüllt und die relative Transmission bestimmt, siehe Abbildung 3.3.2. Als Referenz wurde die Transmission in Luft durch die Zelle verwendet. Als Messgerät wurde das *Tensor 27* Infrarot-Spektrometer der Firma *Bruker* benutzt. Bei den Flüssigkeiten handelt es sich um exakt dieselben, aus demselben Gefäß, wie sie auch in der Zelle verwendet wurden.

In beiden Schichten sind Interferenzen durch Dünnschichtreflexionen zu sehen. Dies sind die “Wellenlinien” bei Stellen an denen keine Absorption durch die Flüssigkeit auftritt (z.B. im Bereich 4000-5000 Wellenzahlen, bei beiden Spektren). Die Transmissionszelle besteht aus zwei  $\text{CaF}_2$ -Platten zwischen die die Flüssigkeit gefüllt wird. Zwischen den Platten kommt es zu Reflexionen und so zu einer Phasenverschiebung in Abhängigkeit vom Abstand der

### 3. Experimentelle Grundlagen

Molekülschwingung	Spektrale Position (1/cm)
O-H (Valenzschwingung)	3299
O-H (Deformationsschwingung)	1636

**Tabelle 3.3.:** Absorptionsbanden von Wasser. Referenzen aus [31]. Für mehr Informationen zu Molekülschwingungen siehe [17].

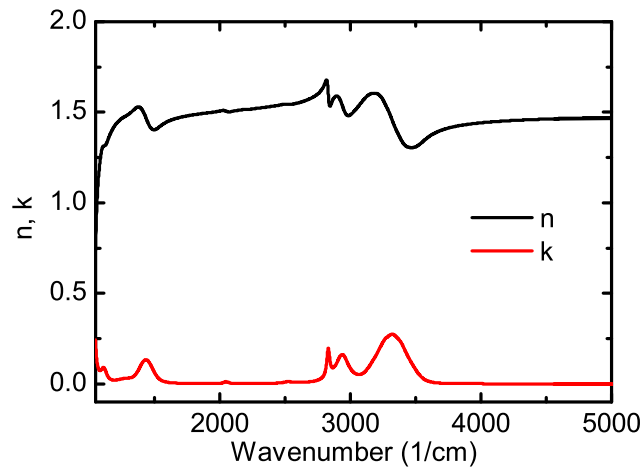
Molekülschwingung	Spektrale Position (1/cm)
O-H	3343
C-H	2944
C-H	2832
k. A.	1434
C-O	1030

**Tabelle 3.4.:** Absorptionsbanden von Methanol. Referenzen aus [31].

Platten. Die Überlagerung der reflektierten und transmittierten Wellen sorgt für das obige Muster. Anhand des gemessenen Methanolspektrums aus Abbildung 3.3.2 wurde der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient von Methanol und Wasser simuliert, siehe Abbildung 3.3.2. Die Lage der Absorptionsbanden, die aus diesen Simulationen ermittelt wurden, gilt als Referenz für weitere Messungen in dieser Arbeit. In den Tabellen 3.3 und 3.4, sind die spektralen Positionen der wichtigsten Schwingungsbanden von Wasser und Methanol aufgelistet. Wenn möglich wurde den Banden eine Schwingung zugeordnet. Für die genauen Fitparameter der Spektren aus Abbildung 3.3.1 und 3.3.3, siehe im Anhang Abschnitt A.1.

## 3.4. Simulationen mit Scout

Mit dem Computerprogramm *Scout* lassen sich dielektrische Funktionen beliebiger Materialien simulieren. Absorptionsbanden oder Antennensignale können durch harmonische Oszillatoren simuliert werden, deren Resonanzfrequenz der jeweiligen Frequenz des zu simulierenden Signals entspricht. Anhand der dielektrischen Funktion kann Scout dann Brechungsindex und Extinktionskoeffizient ermitteln und so Reflexions- und Absorptionsspektren berechnen. Für die dielektrische Funktion eines harmonischen Oszillators wird



**Abbildung 3.3.3.:** Brechungsindex und Extinktionskoeffizient von Methanol, wie sie anhand von Abbildung 3.3.2 simuliert wurden.

von *Scout* folgende Gleichung verwendet:

$$N^2 = \epsilon(\omega) = \epsilon_0 + \frac{\Omega_P^2}{\Omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3.4.1)$$

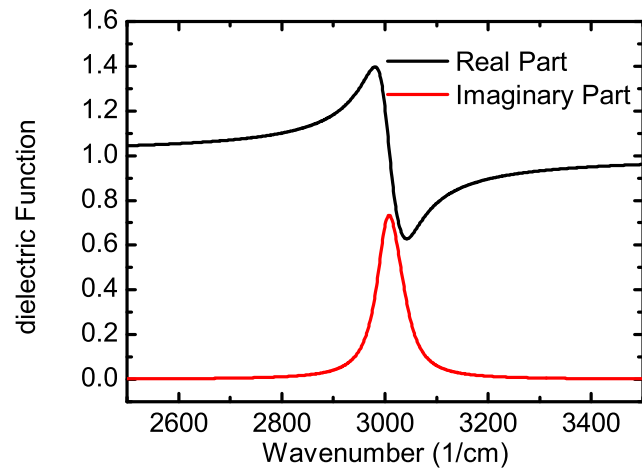
$\epsilon_0$  ist der dielektrische Hintergrund,  $\Omega_0$  die Resonanzfrequenz des Oszillators,  $\Omega_P$  seine Stärke und  $\gamma$  die Dämpfung. Diese Parameter können variiert werden. Durch das Einfügen mehrerer Oszillatoren in sein Modell kann man so die dielektrischen Eigenschaften eines beliebigen Materials imitieren. Als Beispiel ist in Abbildung 3.4.1 die dielektrische Funktion eines harmonischen Oszillators mit einer Stärke von 500 und einer Dämpfung von 50, bei einer Resonanzfrequenz von 3000 Wellenzahlen abgebildet.

## 3.5. Durchflusszelle

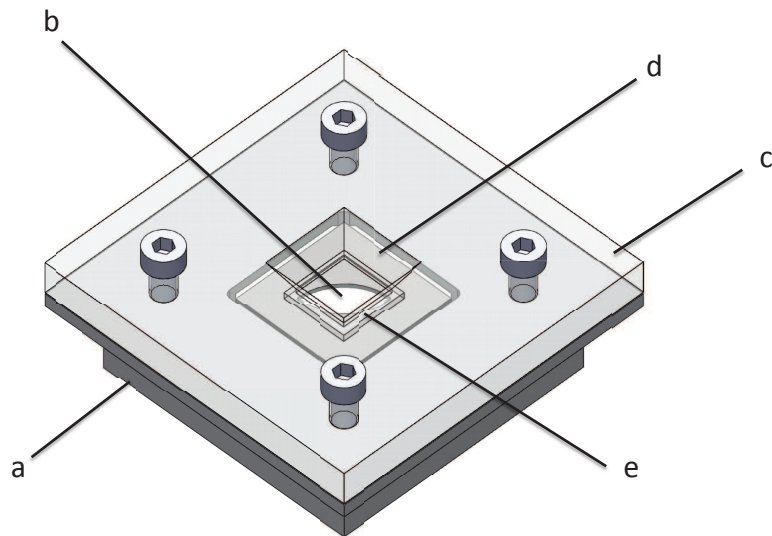
### 3.5.1. Aufbau

In Abbildung 3.5.1 ist die Flusszelle schematisch dargestellt. Sie besteht aus einer Aluminiumhalterung, welche dafür sorgt, dass die einzelnen Komponenten stabil mit einander verbunden werden können. Die Halterung ist in der Horizontalen 50 mm × 50 mm groß und entspricht somit den Maßen eines

### 3. Experimentelle Grundlagen



**Abbildung 3.4.1.:** Dielektrische Funktion eines harmonischen Oszillators. Der Graph wurde mit *Scout* erstellt.



**Abbildung 3.5.1.:** Schematische Darstellung der Durchflusszelle[16]. a): Aluminium Halterung. b): Teflonblock mit Löchern. c): Plexiglasdeckel. d): Vitondichtung. e): *Wafer* mit Antennen.

Objektträgers wie er in das Infrarot-Mikroskop eingelegt werden kann. In die Aluminiumhalterung ist ein Teflonblock eingelassen, durch den vertikal zwei parallele Löcher gebohrt wurden. Durch diese Löcher kann eine Flüssigkeit an- und abgepumpt werden. Teflon wurde als Material gewählt, da es möglichst wenig Haftung bietet und so, die Zelle weniger schnell verschmutzt und leichter gereinigt werden kann. Auf der Oberseite liegt eine Vitondichtung<sup>7</sup> auf, welche die beiden Löcher ellipsenförmig umschließt. Auf diese Dichtung kann die Probe S08 mit Nanoantennen auf der Unterseite aufgelegt werden, sodass ein Volumen abgegrenzt wird in dem die Flüssigkeit fließt. Aus den Abmessungen der Vitondichtung, siehe Anhang A.2, ergibt sich aus einfachen geometrischen Überlegungen ein Volumen von  $9,8 \text{ mm}^3$ . Ein Deckel aus Plexiglas wird mit vier Schrauben auf der Aluminiumhalterung montiert, sodass Dichtung und *Wafer* auf einander gedrückt werden und nicht verrutschen.

Für detailliertere Pläne zur Konstruktion der Zelle siehe Anhang A.2.

#### 3.5.2. Betrieb

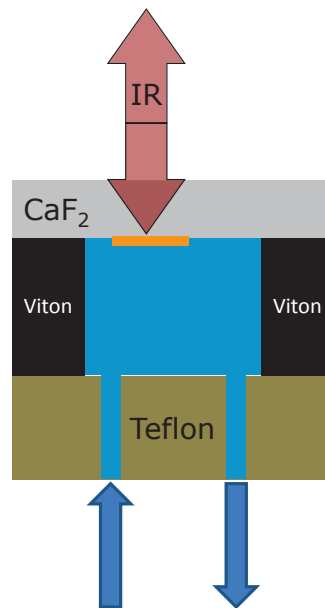
Wie im vorherigen Abschnitt bereits erwähnt wurde die Flusszelle so konzipiert, dass sie in den Objekthalter des IR-Mikroskops eingelegt werden kann. Es ist dann einfach das Objektiv auf den *Wafer* beziehungsweise die Antennen zu fokussieren. Der einzige Umbau der vorab nötig ist, ist es aus Platzgründen den Kondensator [32] unter dem Proben Tisch auszubauen.

Um Flüssigkeiten in die Zelle zu leiten wurden von unten Gewinde in die Löcher im Teflonblock gebohrt. Mit Hilfe spezieller Schrauben konnten so Kunststoffschläuche an der Zelle befestigt werden. Die Wahl des Durchmessers der Schläuche hängt ab vom gewünschten Volumenfluss. Da in dieser Arbeit allerdings nur der Fall vermessen wurde bei dem Flüssigkeiten in der Zelle ruhen, also nicht gepumpt wird, möchte ich dies nicht weiter diskutieren. Es wurde des Weiteren die Schlauchpumpe *Reglo Digital ISM 597* der Firma *Ismatec* verwendet um Flüssigkeiten durch die Zelle zu befördern. Die Pumpe arbeitet in dem sie mit einem Rad, auf dem Rollen sitzen, einen Schlauch mechanisch verformt, wodurch ein Druckgradient entsteht. Das Gerät bietet eine Vielzahl an Einstellmöglichkeiten, was Fördervolumen und Pumpzeit angeht und ist besonders gut dafür geeignet über längere Zeit einen sehr geringen, aber konstanten Volumenfluss zu gewährleisten, wie er für die Durchflusszelle von Nöten ist. Außerdem kann die Pumpe sowohl Saugen als auch Pumpen. In dieser Arbeit wurde sie jedoch lediglich dafür benutzt die Zelle zu befüllen und dann abgeschaltet. Hierzu wurde der Schlauch durch

---

<sup>7</sup>Kunstkautschuk.

### 3. Experimentelle Grundlagen



**Abbildung 3.5.2.:** Funktionsweise der Durchflusszelle. Die Antennen (orange) liegen auf der Unterseite des *Wafers* und sind in direktem Kontakt mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Von Oben wird Licht auf die Antennen fokussiert und die Reflektion gemessen [16].



### 3.5. Durchflusszelle

ein Loch aus dem Glaskasten geleitet. Ein Gefäß mit der Flüssigkeit konnte im Kasten aufgestellt werden um den Weg zur Zelle möglichst kurz zu halten. Eine Zuflussöffnung der Durchflusszelle wurde dann mit der Flüssigkeit verbunden, die andere mit der Pumpe, welche dann die Flüssigkeit durch die Zelle saugte.

Es ist zu erwähnen, dass der Betrieb und das Messen mit der Durchflusszelle in jederlei Hinsicht reibungslos verlief und keinerlei Komplikationen auftraten. Es kam lediglich hin und wieder vor, dass beim Ansaugen Luftblasen in der Zelle festgingen. Diese kann man aber durch mehrmaliges Ändern der Flussrichtung oder drehen der Zelle absaugen.



## 4. Ergebnisse und Diskussion

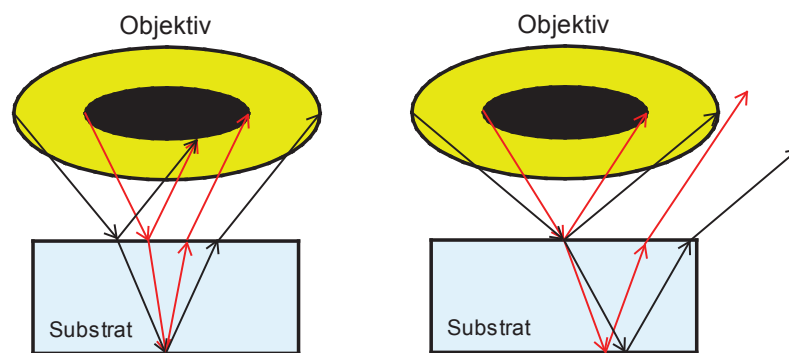
### 4.1. Fokusabhängigkeit

Das Infrarot-Mikroskop bietet nicht nur ein großes horizontales Auflösungsvermögen, wie es notwendig ist, um die einzelnen *Arrays* auf den Proben zu treffen, sondern soll auch ein möglichst gutes Auflösungsvermögen in der Vertikalen garantieren. Bei Messungen mit der Durchflusszelle ist für uns nur das Reflexionsvermögen an der Unterseite des *Wafers*, wo die Antennen liegen interessant. Wir wollen also nur Licht detektieren, das an der Grenzschicht zwischen unserer Probe und dem Medium in der Zelle reflektiert wird.

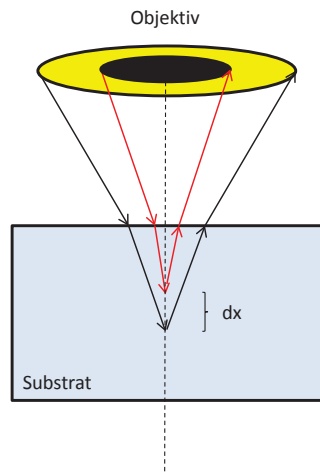
Um zu untersuchen wie gut die vertikale Fokussierung in unserem Aufbau ist, wurde ein einfaches Experiment durchgeführt. Die Zelle wurde in das Mikroskop eingelegt und es wurde auf den Teflonblock fokussiert. Dann wurde der Fokuspunkt immer um 50  $\mu\text{m}$  nach oben verschoben. Für jeden Fokus wurde ein Einkanalspektrum in Reflexion aufgenommen. Von den Einkanalspektren wurden die Integrale über den gesamten Bereich des Spektrums berechnet und gegen die Fokusverschiebung aufgetragen, siehe Abbildung 4.1.3. Man erhält somit ein Maß dafür, wie viel Licht bei verschiedenen Fokuseinstellungen eingefangen wird. Als Probe in der Zelle wurde ein einfacher  $\text{CaF}_2$ -*Wafer* ohne Antennen verwendet. Das Experiment wurde einmal mit Wasser und einmal mit Luft in der Zelle durchgeführt. Betrachtet man sich die Messung mit Luft, so sieht man, dass bei Fokussierung auf eine Grenzschicht mehr Licht registriert wird als wenn man den Fokus zwischen die Schichten legt. Dies zeigt, dass kaum Licht eingefangen wird, welches nicht in der Fokusebene reflektiert wird. Wäre dies nicht der Fall müsste man auch zwischen den Grenzschichten noch Licht messen, welches an diesen gestreut wird. Ist die Zelle mit Wasser gefüllt, sieht das Ergebnis etwas anders aus. Das Maximum bei Reflexion an der Unterseite ist viel geringer als bei Luft, was darauf zurückzuführen ist, dass die Differenz zwischen den Brechungsindizes von  $\text{CaF}_2$  und Wasser nicht so groß ist wie bei  $\text{CaF}_2$  und Luft, siehe Abschnitt 2.1.5. Fokussiert man weiter nach unten wird die Absorption von Wasser so groß, dass die Reflexion am Teflon nicht mehr messbar ist.

Die Funktionsweise des Schwarzschildobjektives, wie es in Abschnitt 3.1.1

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.1.1.:** Bei Reflexion sollten im ideal Fall reflektierte Strahlen die aus Grenzschichten oberhalb der Fokusebene stammen, zu weit nach innen gestreut werden, sodass sie in den Bereich fallen in dem nicht mehr detektiert wird. Strahlen, die unterhalb der Fokusebene reflektiert werden, sollten am Objekt vorbei gestreut werden.



**Abbildung 4.1.2.:** Durch unterschiedlich große Einfallswinkel werden die Strahlen unterschiedlich stark gebrochen, wodurch der Fokuspunkt verschmiert.

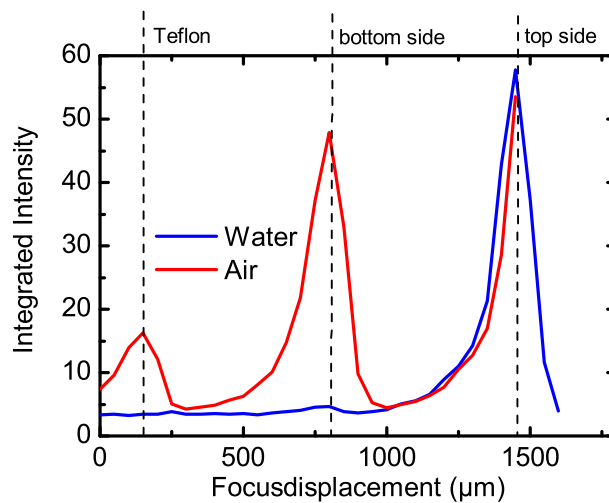
beschrieben wurde, sollte dafür sorgen, dass nur Licht aus der Fokusebene wieder ins Objektiv zurück gestreut wird, wo es detektiert werden kann. In Abbildung 4.1.1 ist dies graphisch dargestellt. Man sieht, dass Strahlen die unter- oder oberhalb der Fokusebene reflektiert werden, entweder am Objektiv vorbei oder in den inneren Bereich fallen in dem nicht detektiert wird. Somit sollte gewährleistet sein, dass man in dem gemessenen Spektrum kein Licht aus anderen Grenzschichten sieht. Ein weiterer Punkt, der in diesem Zusammenhang eine Rolle spielt ist in Abbildung 4.1.2 dargestellt. Durch die unterschiedlichen Einfallswinkel, werden die Strahlen unterschiedlich stark gebrochen. Fokussiert man also auf einen Punkt hinter einer Grenzschicht, wie man es in der Durchflusszelle tun würde, so ist der Fokuspunkt in der Vertikalen verschmiert. Die Aufweitung des Fokus lässt sich aus der Halbwertsbreite der *Peaks* abschätzen. In Tabelle 4.1 sind die Halbwertsbreiten für drei *Peaks*, die sinnvoll zu vermessen waren, eingetragen. Der Fehler ergibt sich als abgeschätzter Ablesefehler. Man sieht, dass die Fokusaufweitung kleiner ist als der Abstand zwischen den Grenzschichten. Dieser Effekt wird die Messungen also nicht negativ beeinträchtigen.

In Abbildung 4.1.4 sind die Einkanalspektren dargestellt, welche sich ergeben, wenn man auf die einzelnen Grenzschichten in der Zelle fokussiert. Dies ist einmal für Luft und einmal für Wasser in der Zelle abgebildet. Die großen

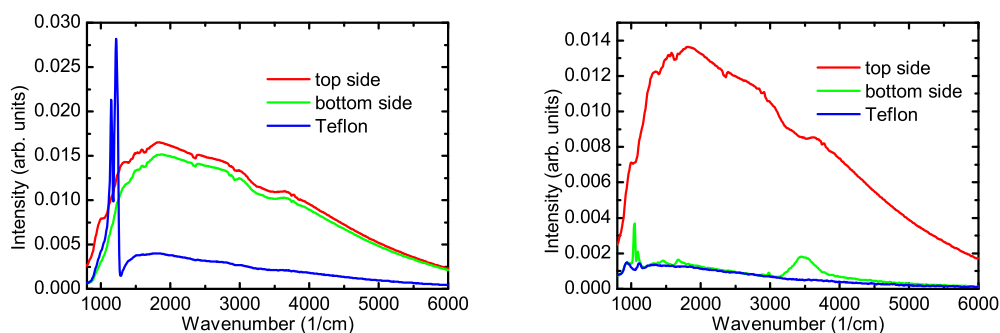
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Fokuspunkt, Medium	Halbwertsbreite
Unterseite, Luft	$(148 \pm 7) \mu\text{m}$
Teflon, Luft	$(183 \pm 7) \mu\text{m}$
Oberseite, Wasser	$(144 \pm 7) \mu\text{m}$

**Tabelle 4.1.:** Halbwertsbreite der *Peaks* aus Abbildung 4.1.3.



**Abbildung 4.1.3.:** Integrierte Reflexion gegen die Fokusverschiebung. Durch die gestrichelten Linien werden die einzelnen Grenzschichten des Substrats und der Beginn des Teflonblocks, siehe Abschnitt 3.5.1 gekennzeichnet. Bei der roten Kurve befand sich Luft in der Zelle, also zwischen dem Teflonblock und der Unterseite des Substrats, bei der blauen war die Zelle mit Wasser gefüllt.



**Abbildung 4.1.4.:** Links: Einkanalspektren für Fokussierung auf Oberseite, Unterseite und Teflonblock. Es befand sich Luft in der Zelle. Rechts: Ebenfalls Einkanalspektren für unterschiedliche Fokussierungen, allerdings mit Wasser in der Zelle.

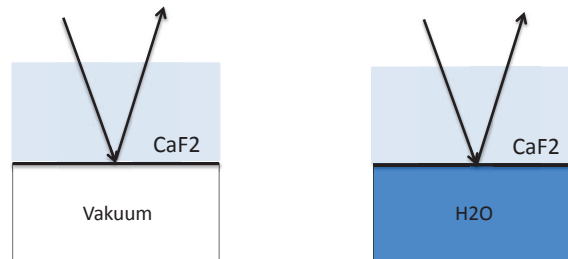
*Peaks* bei circa 1300 Wellenzahlen sind Absorptionsbanden von Teflon. Bei der Fokussierung auf die Unterseite mit Wasser sind die Wasserbanden bei 3299 und 1636 Wellenzahlen zu sehen. Mehr dazu in Abschnitt 4.2. Man sieht auch bei circa 1000 Banden, die denen von Teflon ähneln. Ein genauerer Vergleich zeigt jedoch, dass es sich nicht um dieselben Banden handeln kann, da die spektralen Lagen nicht übereinstimmen. Es handelt sich hierbei höchstwahrscheinlich um ein Artefakt oder Verschmutzung des *Wafers*.

Die Messergebnisse in diesem Abschnitt sind von fundamentaler Bedeutung für weitere Messungen und Simulationen in dieser Arbeit. Es wurde gezeigt, dass man näherungsweise annehmen kann, dass bei Fokussierung auf eine Grenzschicht, auch nur reflektiertes Licht aus dieser gemessen wird. Entscheidend ist auch, dass bei späteren Messungen in der Regel noch durch einen *Background* geteilt wird, was Reflexionen aus anderen Schichten relativieren würde. Für Simulationen gilt, dass es hinreichend ist nur die Grenzschichten zu simulieren, an denen die Wechselwirkungen stattfinden, die man untersuchen will, man also nicht auch noch Reflexionen ober- oder unterhalb der Fokusebene mit einbeziehen muss, da diese nur einen äußerst geringen Anteil im Spektrum liefern.

## 4.2. Messungen ohne Antennen

Bevor Nanoantennen in die Experimente miteinbezogen werden, soll zunächst die Reflexion an der Unterseite eines  $\text{CaF}_2$ -*Wafers* untersucht werden, um festzustellen, ob es überhaupt möglich ist auf diese Art und Weise etwas zu

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



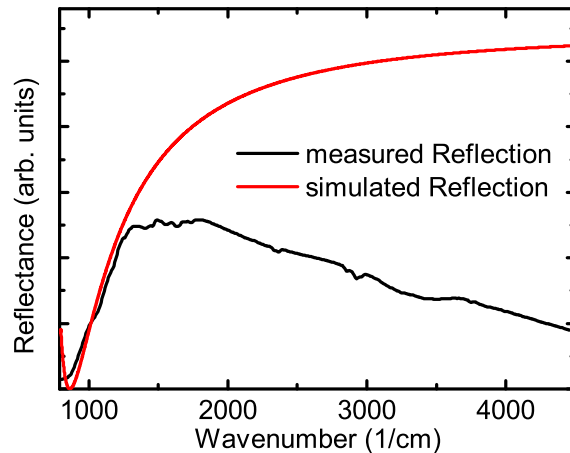
**Abbildung 4.2.1.:** Schematische Darstellung der Messungen beziehungsweise der Simulationen.

messen und ob es Sinn macht eine Durchflusszelle in dieser Messgeometrie zu betreiben. Außerdem werden Messungen ohne Antennen später als Referenzen benutzt. Es wurde einmal die Reflexion an der Unterseite eines *Wafers*, mit Wasser und mit Luft in der Durchflusszelle, gemessen. Zudem wurden Simulationen der Messung mit *Scout* erstellt. In Abbildung 4.2.1 ist das Messbeziehungsweise Simulationsprinzip schematisch dargestellt.

Abbildung 4.2.2 zeigt das gemessene und das simulierte Spektrum für eine  $\text{CaF}_2$ /Luft- Grenzschicht. Für die Simulation wurde die dielektrische Funktion aus Abbildung 3.2.1 verwendet. Der große Unterschied der beiden Spektren liegt vor allem darin, dass bei der Simulation von einem konstanten Einfallsspektrum ausgegangen wird, das Mikroskop aber ein Schwarzkörperspektrum verwendet, welches nicht im gesamten spektralen Bereich die gleiche Intensität hat. Es werden hier nur Einkanalspektren gezeigt, da die Messung einer sinnvollen Referenz nicht möglich ist. Man müsste hierfür als *Background* die Reflexion an einem perfekten Spiegel messen, zum Beispiel indem man die Unterseite des *Wafers* mit Gold bedampft. In Abbildung 4.2.3 ist die gleiche Simulation beziehungsweise Messung für eine  $\text{CaF}_2$ /Wasser-Grenzschicht dargestellt. Es ist zu sehen, dass es möglich ist Wasserbanden an der Unterseite von Substraten zu messen. Für die Simulation wurde die dielektrische Funktion aus Abbildung 3.3.1 benutzt. Auffallend ist allerdings, dass die *Peaks* von Messung und Simulation leicht verschoben sind.

Es ist wichtig, dass Absorptionsbanden eines bestimmten Mediums hier gut zu erkennen sind, da die Konstruktion einer Durchflusszelle sonst sinnlos wäre. Außerdem sind die Messungen wichtig um die *Background* Messungen





**Abbildung 4.2.2.:** Reflexion an einer Grenzschicht zwischen  $\text{CaF}_2$  und Luft. Einmal als Simulation und einmal in der Zelle gemessen.

zu verstehen, mit denen die Spektren in Abschnitt 4.4.2 verrechnet wurden.

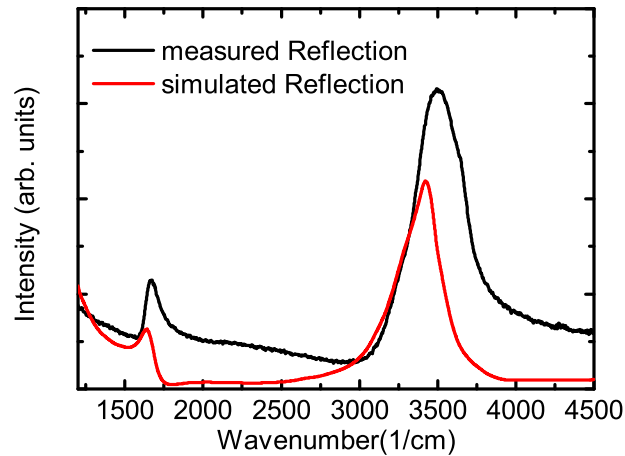
## 4.3. Antennen auf Substraten

Wie in Abschnitt 2.2 erklärt kann es zwischen Nanoantennen und Licht zu einer resonanten Wechselwirkung kommen. Im Folgenden soll die Auswirkung der Messgeometrie auf Proben aus verschiedenen Substraten untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk liegt auch darauf, ob es einen Unterschied gibt, ob sich die Antennen auf der Oberseite oder Unterseite eines *Wafers* befinden, wenn die jeweilige Seite angeregt wird.

### 4.3.1. Messungen mit verschiedenen Proben

In Abbildung 4.3.1 sind Messungen dargestellt, bei denen verschiedene Proben untersucht wurden. Hierbei wurde auf ein *Array* einer bestimmten Antennenlänge auf dem jeweiligen Substrat fokussiert. Anschließend wurde gemäß den vier Messmöglichkeiten, wie sie in Abschnitt 3.1.4 erklärt wurden, gemessen. Als *Background* wurde eine Messung auf dem jeweiligen Substrat ohne Antennen verwendet. Bei den drei Proben handelte es sich um S08, ZnS07 und D04, siehe Abschnitt 3.2. In allen Spektren ist die resonante Anregung der Antennen zu erkennen. Sehr auffällig ist, dass es in allen drei Spektren

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



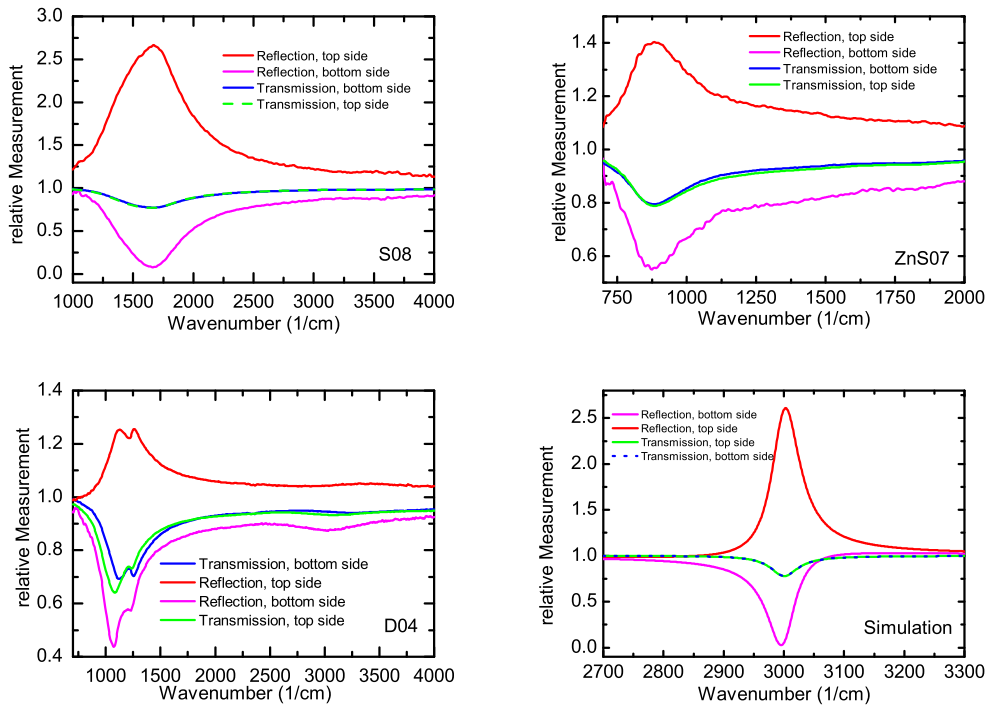
**Abbildung 4.2.3.:** Reflexion an einer Grenzschicht zwischen  $\text{CaF}_2$  und Wasser. Man sieht, dass die Maxima der beiden großen *Peaks* leicht verschoben sind.

bei Messungen auf der Unterseite, sowie der Transmissionsmessung auf der Oberseite zu einer Abschwächung der Intensität durch die Resonanz der Antennen kommt. Misst man jedoch auf der Oberseite in Reflexion so zeigt der *Peak* nach oben, das heißt die resonante Antenne streut mehr Licht zurück. Für die Proben S08 und ZnS07 verlaufen die beiden Transmissionskurven nahezu identisch. Bei Reflexion zeigen die Kurven nicht nur in unterschiedliche Richtungen, sondern weisen auch eine unterschiedlich starke Intensitätsänderung auf.

Bei den Messungen auf Probe D04 koppeln die Antennen an das Phonon-Polariton, der natürlichen  $\text{SiO}_2$ -Schicht, die das Substrat überdeckt. Der Kurvenverlauf ist deshalb etwas anders als bei den anderen Proben. Dass einzig bei der Reflexion auf der Oberseite die Kurve größer als 1 ist trifft aber auch hier zu. In Abschnitt 4.3.4 wird noch genauer auf die Anregung der Probe D04 eingegangen werden.

Eine Ursachen für den unterschiedlichen Kurvenverlauf bei den verschiedenen Messtypen zu finden ist nicht ganz einfach und konnte in dieser Bachelorarbeit auch nicht vollständig geklärt werden. Auffällig ist, dass einzig bei der Reflexion auf der Oberseite der Messstrahl das Substrat nicht durchläuft. Ein möglicher Grund könnte also darin bestehen, dass der Strahl im Substrat abgeschwächt oder abgelenkt wird. Tatsächlich kann es im Substrat zu einer Intensitätsabschwächung gemäß Gleichung 2.1.19 kommen. Ebenfalls sind Dünnschichtreflexionen und eine Ablenkung der Strahlen durch Brechung

### 4.3. Antennen auf Substraten



**Abbildung 4.3.1.:** Für verschiedene Proben wurden Transmissions- und Reflexionsspektren, auf Ober- sowie Unterseite aufgenommen. Sofern sich mehrere Antennenlängen auf der Probe befanden, wurde ein repräsentatives Spektrum einer Antennenlänge ausgewählt und abgebildet. Es handelt sich um relative Messungen. Als Referenz wurde hierzu eine Messung auf dem jeweiligen Substrat verwendet, bei der keine Antennen getroffen wurden. **Oben links:** Probe S08. Es sind Spektren von Array A9 abgebildet, hierauf befinden sich Antennen der Länge 1380 nm. **Oben rechts:** Probe ZnS07. Es ist Array Nr.1 abgebildet. **Unten links:** Probe D04. Die Antennen haben eine Länge von 1500 nm. **Unten rechts:** Simulation von Antennen auf einem  $\text{CaF}_2$ -Substrat.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

an den Grenzschichten möglich. Allerdings stünde dies im Widerspruch dazu, warum das Signal bei Transmission auf der Unterseite abgeschwächt und nicht verstärkt wird, da auch hier der Strahl zwischen Antennen und Detektor das Substrat nicht mehr durchläuft. Ein weiterer Punkt ist auch die Abstrahlcharakteristik von Antennen auf Substraten. Diese strahlt nicht symmetrisch ab, sondern besitzt unterschiedliche Intensitäten in unterschiedliche Raumrichtungen [1, 3]. Ebenfalls nicht auszuschließen sind Interferenzen aufgrund von Phasenverschiebungen bei Reflexion an optisch dichteren Medien, siehe Abschnitt 2.1.5. Der am Substrat auf der Unterseite reflektierte Strahl ist dann gegenüber dem auf der Oberseite reflektierten um  $180^\circ$  Phasenverschoben, wobei die von den Antennen zurückgeworfenen Signale keinen Phasenunterschied zwischen Oberseite und Unterseite aufweisen dürften. Bei Reflexion ohne Antennen auf der Unterseite könnte so der am Substrat reflektierte Strahl mit dem Antennensignal interferieren. Diese Interferenz würde auf der Oberseite nicht stattfinden. Bildet man jedoch eine Analogie zwischen Antennenresonanz und Resonanz beim harmonischen Oszillator, so sind Anregungs- und Resonanzsignal um  $90^\circ$  Phasenverschoben, was wiederum für eine gleiche Phasendifferenz der Signale von Substrat und Antennen, auf Ober- und Unterseite sorgen sollte.

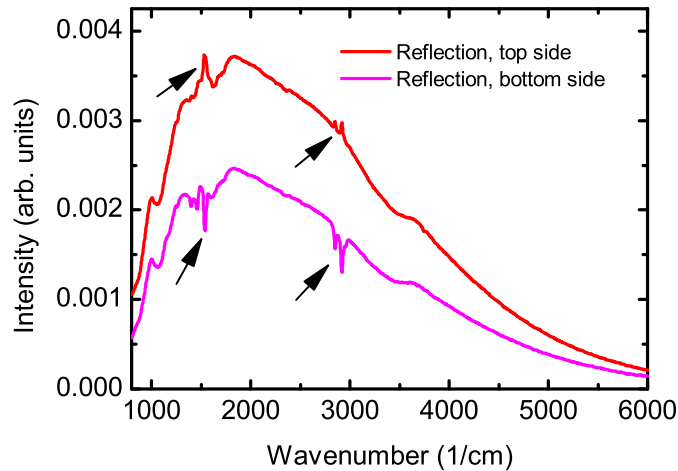
Im folgenden Abschnitt soll anhand von Simulationen ein einfaches theoretisches Model geliefert werden, basierend auf den Fresnel'schen Formeln, welches zumindest die unterschiedlichen Spektren bei einer Reflexionsmessung erklären kann.

### 4.3.2. Simulationen

Ziel ist es die Messungen aus Abschnitt 4.3.1 mit Hilfe einer einfachen Simulationssoftware wie *Scout* nach zu bilden. Hierzu ist es notwendig ein Modell zu finden, mit dem man Nanoantennen auf einem Substrat simulieren kann. In den folgenden Simulationen werden die Antennen als ein dünner Film<sup>1</sup> auf der Probe beschrieben. Der Film besitzt einen dielektrischen Hintergrund von 1, was dem Umgebungsmedium Vakuum oder näherungsweise Luft entspricht. Bei einer bestimmten Frequenz, in unserem Fall 3000 Wellenzahlen, ist ein harmonischer Oszillator im Modell integriert. Dieser simuliert die Absorptionsbanden eines Mediums beziehungsweise das Resonanzsignal einer Nanoantenne, bei dieser Frequenz. Das Modell sorgt also dafür, dass Licht, welches in der Nähe der Frequenz des harmonischen Oszillators ist, mit diesem wechselwirkt. Licht dessen Frequenz weiter von der Resonanzfrequenz

---

<sup>1</sup>Dicke = 100 nm

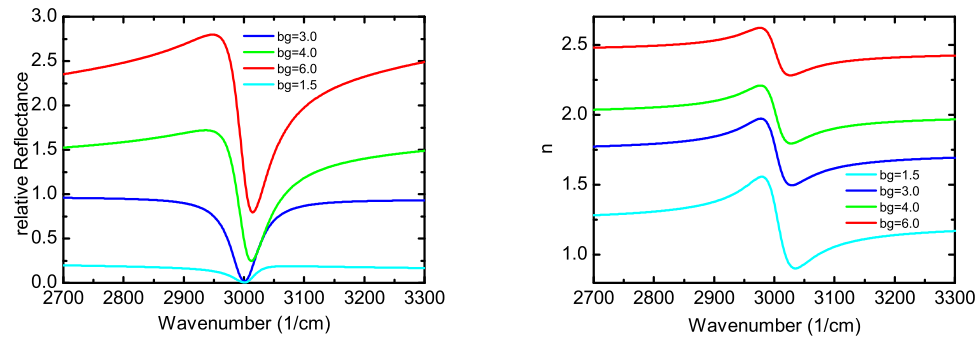


**Abbildung 4.3.2.:** Einkanalspektren der Reflexion auf der Unter- beziehungsweise Oberseite eines ZnS Substrats mit Kohlenwasserstoffen auf der Oberfläche (ohne Antennen). Man sieht, dass die Vibrationsbanden der CH-Bindungen ein ähnliches Verhalten wie Antennen aufweisen (Pfeile).

entfernt ist, nimmt nur ein Material mit dem dielektrischen Background 1 war. Dies entspricht genau dem Umgebungsmedium und es kommt an der Grenzschicht zu keiner Reflexion. Das Licht trifft dann auf das Substrat, welches durch die dielektrischen Funktionen aus Abschnitt 3.2 simuliert werden kann und wird an diesem reflektiert oder transmittiert.

Experimentell wird das oben beschriebene Modell untermauert, indem man Einkanalspektren einer ZnS Oberfläche mit Kohlenwasserstoff betrachtet [16]. In Abbildung 4.3.2 sind zwei solcher Spektren abgebildet. Beide zeigen die Reflexion, einmal auf der Unterseite und einmal auf der Oberseite des Substrats. Kohlenwasserstoffe zeigen charakteristische Vibrationsbanden, welche in der Abbildung durch die Pfeile gekennzeichnet sind. Es ist zu erkennen, dass die Partikel das gleiche Verhalten wie Antennen aufweisen, das heißt bei der Reflexion auf der Oberseite kommt es zu einer Erhöhung der gemessenen Intensität, bei Reflexion auf der Unterseite zu einer Erniedrigung. Dieser experimentelle Befund lieferte den Anstoß dafür Nanoantennen als dünnen Film mit Oszillator auf der Oberfläche eines Substrats zu simulieren.

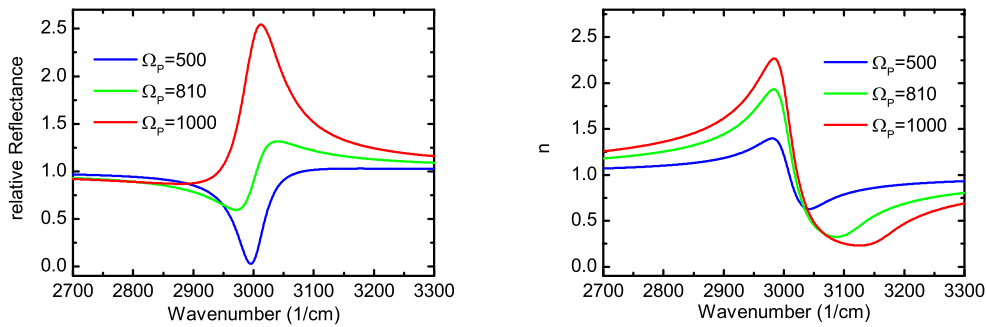
#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.3.3.:** Links: Relative Reflexion bei Variation des dielektrischen Hintergrunds. Rechts: Brechungsindex des Modells bei entsprechender Variation des dielektrischen Hintergrunds.

#### Simulation der Messungen

Abbildung 4.3.5 zeigt noch einmal das Simulationsprinzip. Das System besteht aus drei Materialien: Vakuum, dem oben beschriebenen Modell und einem Substrat aus  $\text{CaF}_2$ . Es werden Transmissionsspektren und Reflexionsspektren simuliert. Abbildung 4.3.5 zeigt ein Modell bei dem die Antennen auf der Oberseite des Substrats liegen würden. Für eine Simulation der Antennen auf der Unterseite wurde Vakuum mit  $\text{CaF}_2$  vertauscht. Es ist zu erwähnen, dass aufgrund des Schwarzschildobjektives und der Fresnel'schen Formeln die Simulationen für verschiedene Einfallswinkel und Lichtpolarisationen, relativ zur Einfallsebene, durchgeführt werden müssen. Da sich aber herausgestellt hat, dass dies keinen qualitativen Einfluss auf die Spektren hat, sondern die *Peaks* nur in ihrer Höhe ändert, sind Simulationen für senkrechten Lichteinfall dargestellt. Als *Background* wurde eine Simulation ohne das Antennenmodell verwendet. In Abbildung 4.3.1 ist neben den gemessenen Spektren auch ein simuliertes Spektrum abgebildet. Man sieht, dass die Messergebnisse qualitativ sehr gut durch das gewählte Modell wiedergegeben werden können. Auch hier verlaufen die Transmissionsspektren identisch, wohingegen sich die Reflexionsspektren unterscheiden, genau wie in den Experimenten. Auffallend ist eine Verschiebung der Maxima zwischen Reflexion auf der Oberseite und auf der Unterseite, was in der Simulation deutlicher zum Vorschein kommt, als in den Messungen.



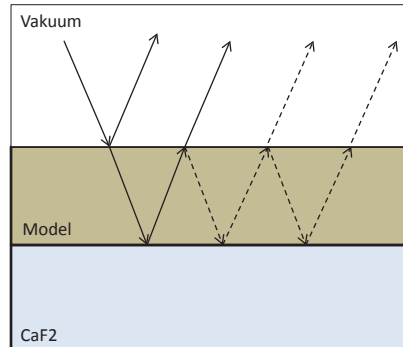
**Abbildung 4.3.4.:** Links: Relative Reflexion bei Änderung der Oszillatorstärke. Bei einem Wert von circa 810 kehren sich die *Peaks* um. Rechts: Brechungsindizes bei entsprechender Änderung.

### Variation der Simulationsparameter

Der harmonische Oszillator im Modell wird durch Gleichung 3.4.1 beschrieben. Als frei wählbare Parameter ergeben sich hieraus, die Stärke des Oszillators, der dielektrische Hintergrund, die Dämpfung, sowie die Resonanzfrequenz. Um zu untersuchen, welche Simulationsparameter wirklich einen qualitativen Einfluss auf die Spektren haben, und welche diese nur ihrer Quantität beeinflussen, wurden verschiedene Simulationen erstellt, bei denen die Werte des harmonischen Oszillators variiert wurden. Die Resonanzfrequenz hat keinen Einfluss, da in der Simulation ein konstantes Spektrum verwendet wird. Es bleiben der dielektrische Hintergrund, die Dämpfung und die Stärke des Oszillators. In Abbildung 4.3.3 ist der Brechungsindex und die relative Reflexion an der Unterseite dargestellt. Der dielektrische Hintergrund wurde geändert, wobei die Oszillatorstärke auf einem konstanten Wert von 500 gehalten wurde. Die Dämpfung betrug 50. Man sieht, dass für verschiedene Hintergründe sich nur das insgesamt reflektierte Licht und die Größe der *Peaks* ändern. Der Ausschlag zeigt aber immer nach unten. Die Variation der Dämpfung äußerte sich ebenfalls lediglich in einer Änderung der Höhe der *Peaks*, brachte aber keine qualitative Veränderung des Spektrums mit sich.

In Abbildung 4.3.4 wurde der dielektrische Hintergrund konstant auf 1 gehalten und die Oszillatorstärke verändert. Man sieht, dass es bei der Reflexion an der Unterseite einen Grenzwert gibt, bei dem der *Peak* umschlägt. Bei einer Reflexion an der Oberseite ist dieses Verhalten nicht zu beobachten.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.3.5.:** Darstellung des Simulationsprinzips für die Reflexion an einem dünnen Film auf der Oberfläche eines Substrats. Die gestrichelten Pfeile stellen Reflexionen höherer Ordnungen dar. Diese werden im analytischen Modell nicht berücksichtigt.

### 4.3.3. Analytisches Modell

Da die Oszillatorstärke wesentlich den Brechungsindex des Modells für Licht in der Nähe der Resonanzfrequenz des Oszillators beeinflusst, kann man dieses Verhalten erklären indem man mit den Fresnel'schen Formeln, siehe Abschnitt 2.1.5, das Reflexionsvermögen ausrechnet, für die beiden Fälle bei denen das Antennenmodell auf der Unterseite oder auf der Oberseite des Substrats liegt. Im Folgenden soll  $a$  den Brechungsindex des Vakuums beschreiben.  $b$  gibt den Brechungsindex des Modells an. Für diesen gilt:

$$b(\omega) = \begin{cases} > 1 & \omega = \omega_{\text{res}} \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (4.3.1)$$

$c$  beschreibt den konstanten Brechungsindex des Substrats.

Befindet sich der harmonische Oszillator auf der Oberseite des Substrats so wird eine elektromagnetische Welle, deren Frequenz der Resonanzfrequenz des Oszillators entspricht am Antennenmodell zu einem Anteil reflektiert und zu einem Anteil transmittiert. Der transmittierte Strahl wird dann an der



### 4.3. Antennen auf Substraten

Grenzschicht zum Substrat wieder reflektiert und zu einem gewissen Anteil an der Grenzschicht Modell/Vakuum transmittiert. Höhere Ordnungen, das heißt weitere Reflexionen an Grenzschichten werden in der folgenden Rechnung nicht beachtet, siehe Abbildung 4.3.5. Aus den Fresnel'schen Formeln, siehe Abschnitt 2.1.5, kann man nun den gesamt Reflexionsfaktor der beiden Grenzschichten, der sich im Grenzfall  $\phi \rightarrow 0$  für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht ergibt, berechnen:

$$r_{\text{ges}} = r_{a/b} + t_{a/b} \cdot r_{b/c} \cdot t_{b/a} \quad (4.3.2)$$

$$= \frac{a-b}{a+b} + \frac{2a}{a+b} \cdot \frac{b-c}{b+c} \cdot \frac{2b}{a+b}. \quad (4.3.3)$$

Damit es zu einer Erhöhung der Intensität kommt muss die Amplitude des Lichtstrahls, der am Schichtmodell reflektiert wird größer sein als die Amplitude des *Backgrounds*, das heißt größer als die des Strahles der an der Grenzschicht Vakuum/CaF2 reflektiert wird:

$$\frac{a-b}{a+b} + \frac{2a}{a+b} \cdot \frac{b-c}{b+c} \cdot \frac{2b}{a+b} \geq \frac{a-c}{a+c}. \quad (4.3.4)$$

Setzt man den Brechungsindex von Vakuum  $a$  ohne Beschränkung der Allgemeinheit gleich eins, kann man die Formel wie folgt umschreiben:

$$\frac{(b-1)(c-b)^2}{(b+1)^2(c+1)(b+c)} \geq 0. \quad (4.3.5)$$

Da  $b$  im Resonanzfall einen größeren Brechungsindex als das Vakuum haben muss und der Brechungsindex immer einen Wert größer 0 hat, ist diese Ungleichung für alle Werte von  $b$  und  $c$  erfüllt. Dies erklärt, warum bei Reflexion auf der Oberseite, der *Peak* immer größer 1, also größer als das *Backgroundsignal* ist.

Eine ähnliche Rechnung kann man natürlich auch für die Reflexion durchführen, bei der sich der harmonische Oszillator auf der Unterseite des Substrats befindet. Die elektromagnetische Welle kommt nun aus dem Substrat und trifft auf das Modell. Wieder wird nur die erste Näherung betrachtet und man erhält als gesamt Reflexionsfaktor:

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

$$r_{\text{ges}} = r_{c/b} + t_{c/b} \cdot r_{b/a} \cdot t_{b/c} \quad (4.3.6)$$

$$= \frac{c-b}{c+b} + \frac{2c}{c+b} \cdot \frac{b-a}{b+a} \cdot \frac{2b}{b+c}. \quad (4.3.7)$$

Damit der *Peak* nach unten zeigt muss die Amplitude des am Schichtmodell reflektierte Strahls kleiner sein als die eines an einer  $\text{CaF}_2$ /Vakuum-Grenzschicht reflektierten Strahls:

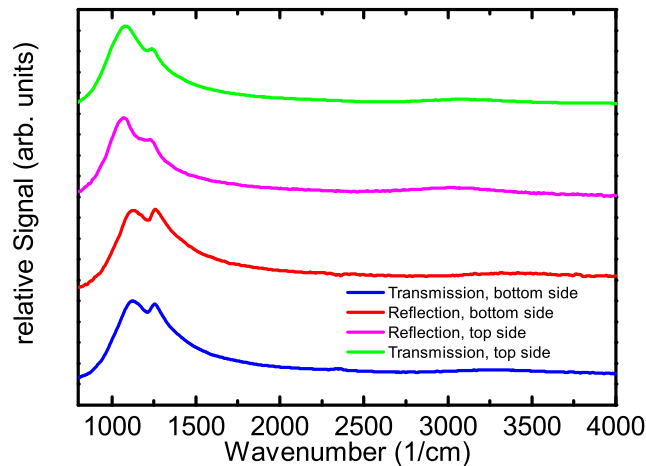
$$\frac{c-b}{c+b} + \frac{2c}{c+b} \cdot \frac{b-a}{b+a} \cdot \frac{2b}{b+c} \leq \frac{c-a}{c+a}. \quad (4.3.8)$$

Der Brechungsindex des Vakuums wird wieder gleich eins gesetzt. Umstellen ergibt:

$$\frac{c(b-1)^2(b-c)}{(b+1)(c+1)(b+c)^2} \geq 0. \quad (4.3.9)$$

Man sieht nun, dass es auf das Verhältnis von  $b$  zu  $c$  ankommt, ob die Gleichung erfüllt ist oder nicht. Dies kann erklären, warum der *Peak* bei Reflexion an der Unterseite eines *Wafers* ab einer bestimmten Oszillatorstärke seinen Ausschlag ändert, nämlich genau dann, wenn der Oszillator stark genug ist, damit  $b(\omega_{\text{res}})$  größer oder kleiner als  $c$  wird. Es ist zu erwähnen, dass die Rechnung hier nur für den Grenzfall  $\phi \rightarrow 0$  der senkrechten Polarisation durchgeführt ist. Der gleiche Grenzfall, im Falle der parallelen Polarisation, liefert jedoch exakt das gleiche Ergebnis wie in Gleichung 4.3.5 und 4.3.9. Außerdem wird in diesem Modell nur von den Amplituden des elektrischen Feldes der Lichtwelle ausgegangen, nicht von der Intensität, welche proportional zum Quadrat der Amplitude ist.

Das Modell eines dünnen Films mit harmonischem Oszillator gibt die Messergebnisse sehr gut wieder. Im analytischen Modell wird in erster Linie von den Fresneffaktoren ausgegangen. Es besagt, dass es bei Reflexion auf der Unterseite, je nach Brechungsindex der Medien, den Fall gibt, bei dem der Reflexionsfaktor an einer  $\text{CaF}_2$ /Vakuum-Grenzschicht größer ist und den Fall bei dem der gesamte Reflexionsfaktor an einem  $\text{CaF}_2$ /Antennenmodell/Vakuum-Schichtmodell größer ist. Bei Reflexion auf der Oberseite ist hingegen immer der Reflexionsfaktor des Schichtmodells größer. Könnte man dies auf reale Antennen übertragen, so könnten man es so interpretieren, dass



**Abbildung 4.3.6.:** Es handelt sich um die gleiche Messung wie in Abb.: 4.3.1. Die Spektren wurden zum besseren Vergleich normiert und übereinander gestapelt dargestellt.

das Signal der Antennen schwächer ist als das reflektierte Licht an einer  $\text{CaF}_2$ /Vakuum-Grenzschicht, wodurch Messungen auf einem *Antennenarray* weniger Intensität liefern als *Backgroundmessungen*. Dies legt die Theorie nahe, dass der Ausschlag der Antennensignale allein von den Brechungsindizes des Substrats und des Umgebungsmediums abhängt. Ob diese Aussage möglich ist kann man anhand der durchgeführten Untersuchungen nicht sagen, zumal das analytische Modell keine höheren Ordnungen berücksichtigt. Es sind mit Sicherheit noch weitere Experimente und Überlegungen zu diesem Thema notwendig, bis man das Verhalten der Antennen klären kann.

#### 4.3.4. $\text{SiO}_2$ -Anregung

In diesem Abschnitt soll genauer auf die Messung mit Probe D04 aus Abschnitt 4.3.1 eingegangen werden. Wie bereits erwähnt, besteht D04 aus einem Silizium-*Wafer* auf dem sich ein *Antennenarray* befindet. Durch Oxidation mit Sauerstoff aus der Luft ist die Probe mit einer dünnen  $\text{SiO}_2$ -Schicht überzogen. In dieser kann ein Phonon-Polariton angeregt werden. Das Signal des Phonon-Polaritons befindet sich im spektralen Bereich der Antennenresonanz und koppelt an diese, was im Spektrum als zusätzlicher *Peak* auf dem Antennensignal zu sehen ist.

In Abbildung 4.3.6 ist die Messung aus Abschnitt 4.3.1 dargestellt. Die

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Kurven wurden normiert und sind übereinander gestapelt dargestellt. Nun lassen sich die die Kurven besser mit einander vergleichen. Am auffälligsten ist die unterschiedliche Ausprägung des Phonon-Polariton-Signals. Bei der Reflexion mit Antennen auf der Oberseite und bei der Transmission mit Antennen auf der Unterseite durchläuft das Licht, nachdem es mit den Antennen wechselgewirkt hat nicht mehr das Substrat, siehe Abbildung 3.1.3. In beiden Fällen sieht die Kopplung des Phonon-Polaritons an das Antennensignal ähnlich aus. Bei den anderen beiden Fällen, der Reflexionsmessung mit Antennen auf der Unterseite und der Transmissionsmessung mit Antennen auf der Oberseite, ähneln sich die Spektren auch, unterscheiden sich aber deutlich von den ersteren beiden Fällen. Hier durchläuft das Licht das Substrat, nachdem es mit den Antennen interagiert hat.

Diese Messungen demonstrieren die unterschiedliche Abstrahlcharakteristik der Antennen in Substrate hinein und von diesen weg. Man misst also je nach Messtyp verschiedene Signale. Diese Erkenntnis ist wichtig, da sie zeigt, dass Messungen in der Durchflusszelle nicht ohne Weiteres mit ähnlichen Messungen, die auf der Oberseite eines Substrats gemacht wurden, verglichen werden können.

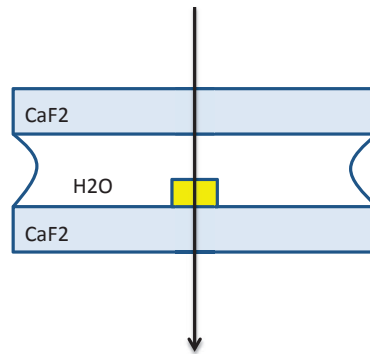
### 4.4. Wechselwirkung von Antennen mit Flüssigkeiten

Während in den vorherigen Abschnitten in erster Linie Experimente durchgeführt wurden, die einer Charakterisierung des Messprinzips dienten und für ein tieferes Verständnis der Vorgänge bei den einzelnen Messtypen sorgen sollten, wird in diesem Abschnitt konkret auf Messungen mit Flüssigkeiten in der Durchflusszelle eingegangen. Hierfür wurde zunächst versucht eine einfach Messgeometrie für eine Transmissionsmessung zu bauen, um deren Vor- und Nachteile zu demonstrieren. Anschließend werden Messungen diskutiert, die mit der Durchflusszelle durchgeführt wurden, welche zentraler Punkt dieser Arbeit ist.

#### 4.4.1. Transmissionsmessungen

Eine Transmissionszelle konnte mit einfachen Mitteln nachgebaut werden. Die Probe S08 wurde so platziert, dass ihre Antennen auf der Oberseite lagen. Mit einer Pipette wurde dann ein Tropfen Wasser auf den *Wafer* gegeben. Anschließend wurde ein  $\text{CaF}_2$ -*Wafer* ohne Antennen auf die Probe gelegt, wodurch sich das Wasser gleichmäßig verteilte und sich ein dünner

#### 4.4. Wechselwirkung von Antennen mit Flüssigkeiten



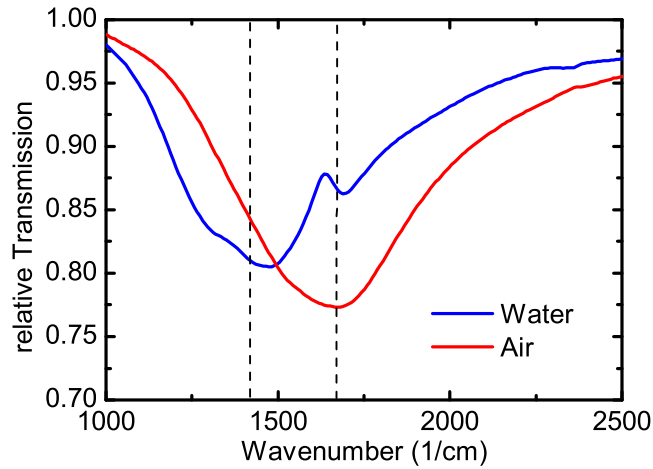
**Abbildung 4.4.1.:** Schematische Darstellung des Messprinzips. Auf die Antennen, welche hier als gelbes Rechteck dargestellt sind, wurde ein Wassertropfen gegeben. Dann wurde ein  $\text{CaF}_2$ -Wafer aufgelegt, wodurch sich ein Wasserfilm zwischen Probe (S08) und Wafer ausbildete.

Wasserfilm zwischen den *Wafers* ausbildete, siehe Abbildung 4.4.1. Die beiden *Wafer* wurden so im Mikroskop platziert und in Transmission gemessen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 4.4.2 dargestellt.

Die rote Kurve wurde Abbildung 4.3.1 entnommen. Sie zeigt die Transmissionsmessung mit Antennen auf der Oberseite von *Array* A9 auf Probe S08. Die blaue Kurve zeigt die Messung mit der oben beschriebenen Messgeometrie. Man sieht die Fano-artige Kopplung der Wasserbande bei 1636 Wellenzahlen an das Antennensignal. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist eine Verschiebung der Kurven, welche durch die gestrichelten Linien dargestellt ist. Anhand des Graphen kann man eine Verschiebung von  $253 \pm 31$  Wellenzahlen ermitteln. Der Fehler ergibt sich als Ablesefehler. Diese resultiert aus den unterschiedlichen Umgebungsmedien, welche den effektiven Brechungsindex ändern, siehe Abschnitt 2.2.2, Gleichung 2.2.3. Für die Grenzschicht Wasser/ $\text{CaF}_2$  ergibt sich ein effektiver Brechungsindex von 1,31. Für eine Luft/ $\text{CaF}_2$ -Grenzschicht einer von 1,2, was eine Brechzahldifferenz der beiden Geometrien von 0,11 zur Folge hat. Aus Gleichung 2.2.2 ergibt sich die Resonanzwellenlänge in Wellenzahlen als:

$$W_{\text{res}} = \frac{1}{\lambda_{\text{res}}} = \frac{1}{L2n} \quad (4.4.1)$$

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.4.2.:** Es ist die relative Transmission einer Messung auf *Array* A9 von Probe S08 dargestellt. Die rote Kurve beschreibt eine Messung bei der die Antenne auf der Oberseite des Substrats liegen und von Luft umgeben sind, siehe Abb.: 4.3.1. Die blaue Kurve entstammt einer Messung mit Wasser wie sie in Abb.: 4.4.1 beschrieben ist. Es ist eine Fano-artige Kopplung der Molekülschwingung von Wasser an das Antennensignal zu erkennen. Ebenfalls sieht man gut, anhand der gestrichelten Linien, wie die Maxima der Antennensignale durch das Umgebungsmedium verschoben werden.

Aus dem Differential der Gleichung folgt die spektrale Verschiebung  $\Delta W_{\text{res}}$  für eine Änderung des Brechungsindex  $\Delta n$ :

$$\Delta W_{\text{res}} = -\frac{\Delta n}{L2n^2} \quad (4.4.2)$$

Setzt man den passenden Wert für die Antennenlänge ein, siehe Tabelle 3.1, so erhält man eine Verschiebung von 276 Wellenzahlen. Dies stimmt mit der experimentell bestimmten Verschiebung der Kurven innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Die Transmissionszelle liefert brauchbare Spektren, allerdings ist sie eher unpraktikabel. Das größte Problem war, dass der Wasserfilm zwischen den *Wafers* nach wenigen Minuten verdampft war, wodurch längere Messungen nicht durchgeführt werden konnten. Außerdem änderte sich durch das Verdampfen der Abstand der *Wafer* zu einander, weshalb sich der Fokus ständig verschob. Es wurde versucht mit einer Gummidichtung das Wasser zwischen

#### 4.4. Wechselwirkung von Antennen mit Flüssigkeiten

den *Wafers* einzuschließen, allerdings erreicht man so schnell Dicken, bei denen gar kein Signal mehr in Transmission messbar ist, da Wasser das Licht vollständig absorbiert. Eine Transmissionsdurchflusszelle zu konstruieren, die einen so kleinen Abstand zwischen den *Wafers* beibehält und in das Mikroskop einbaubar ist, wird äußerst schwierig sein. Im folgenden Abschnitt wird daher eine Durchflusszelle mit Reflexionsgeometrie untersucht.

##### 4.4.2. Reflexionsmessungen mit der Durchflusszelle

Im Folgenden werden zwei Messungen diskutiert, die mit der Durchflusszelle und einer Flüssigkeit gemacht wurden. Es wurde die Probe S08 in die Zelle eingebaut. Um die Abbildungen nicht zu unübersichtlich zu machen werden nur Spektren von jeweils drei der zwölf repräsentativen *Antennenarrays* gezeigt. Für die vollständigen Spektren siehe im Anhang Abschnitt A.4. Eine Übersicht über die Lage der Resonanzfrequenzen aller *Antennenarrays* auf S08 findet man ebenfalls im Anhang in Abschnitt A.3.

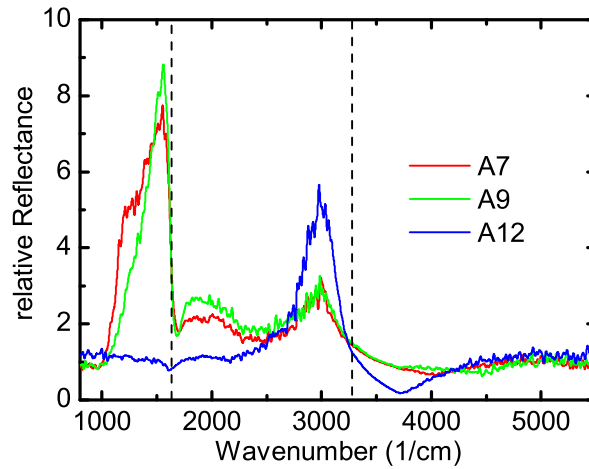
Die Messungen mit Luft in der Zelle entsprechen, wegen den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1, denen welche in Abbildung 4.3.1 oben links, pink dargestellt sind.

##### Wasser

Abbildung 4.4.3 zeigt die Spektren der *Antennenarrays* A7, A9 und A12 mit Wasser in der Zelle. A7 und A9 haben ihre Resonanzfrequenz im Bereich der ersten Wasserbande bei 1636 Wellenzahlen. Man sieht, dass es hier zu einer Fano-artigen Kopplung an das Antennensignal kommt. Die Resonanzfrequenz von A12 liegt im Bereich der zweiten Wasserbande bei 3299 Wellenzahlen. Durch die gestrichelten Linien werden die experimentell bestimmten Lagen der Absorptionsbanden von Wasser gekennzeichnet. Das Signal bei 1636 Wellenzahlen, zeigt eine starke Flanke, was vielversprechend ist im Hinblick auf die Sensitivität der Messung.

Insgesamt ist das Spektrum verrauschter als das Spektrum der Transmissionszelle, da die Signale kleiner sind, siehe Abbildung 4.1.3. Erwähnenswert ist, dass man sehr viel größere relative Reflexionen misst, als bei vergleichbaren Messungen mit der Probe in Luft. Dies liegt daran, dass der *Background* sehr klein ist, da an einer  $\text{CaF}_2$ /Wasser-Grenzschicht weniger Licht reflektiert wird als an einer  $\text{CaF}_2$ /Luft-Grenzschicht. Äußerst beachtenswert ist, dass die *Peaks* nun auch nach oben zeigen. Ein Zusammenhang zwischen den Verhältnissen der Brechungsindizes und der Lage der *Peaks* stützt die Theorie aus Abschnitt 4.3.2. Tatsächlich ist der Brechungsindex von Wasser in weiten

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

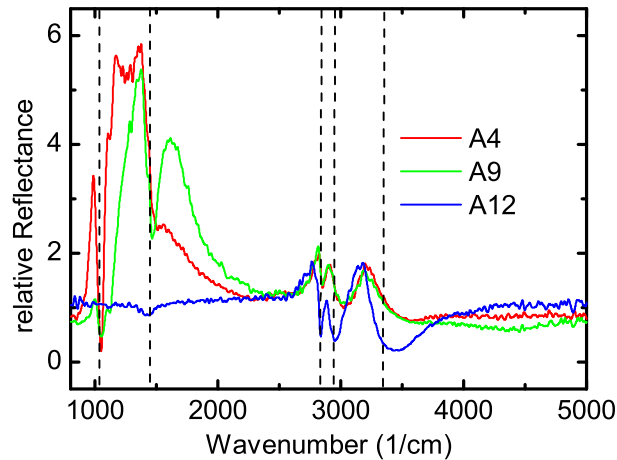


**Abbildung 4.4.3.:** Relative Reflexion mit Wasser und Probe S08 in der Durchflusszelle. Es sind die drei repräsentativen Spektren der *Arrays* A7, A9 und A12 abgebildet. Man sieht bei 1636 und 3299 (gestrichelte Linien) Wellenzahlen eine fanoartige Kopplung der Wasserbanden an die Antennensignale.

Teilen des Spektrums größer als der von  $\text{CaF}_2$ , was in Abbildung 3.2.1 und 3.3.1 im Kapitel 3 gezeigt wird. Man sieht dass ab circa 3400 Wellenzahlen der Brechungsindex von  $\text{CaF}_2$  größer als der von Wasser wird. Im gemessenen Spektrum sieht man besonders in der Kurve von A12, dass auch hier das Spektrum kleiner als eins wird. Es ist also nicht eindeutig zuzusagen, ob dieser Ausschlag nach unten von einer Fano-artigen Kopplung der beteiligten Signale oder von der Änderung der Brechungsindizes herrührt. Denkbar wäre auch, dass das Verhältnis der Brechungsindizes die Kopplungskonstante der Fanoresonanz beeinflusst, was zu unterschiedlichen Fanoprofilen führt. Diese Vermutung ist naheliegend, da die Brechungsindizes einen maßgeblichen Einfluss auf die Phasenverschiebung zwischen Antennensignal und *Background*, sowie dem Signal der Wasserbanden haben (Phasensprung an optisch dichtem Medium, Laufzeitunterschiede). Anhand der Messdaten lässt sich dies allerdings nicht näher begründen und läge auch nicht mehr im Rahmen dieser Bachelorarbeit.

Für zukünftige Messungen könnte man die Brechzahlabhängigkeit für seine Zwecke nutzen. So wäre es möglich bestimmte Substrate oder Flüssigkeiten zu wählen, sodass eine möglichst hohe Sensitivität erreicht wird.





**Abbildung 4.4.4.:** Relative Reflexion mit Methanol und Probe S08 in der Durchflusszelle. Es sind die drei repräsentativen Spektren der *Arrays* A4, A9 und A12 abgebildet. Die gestrichelten Linien zeigen Absorptionsbanden von Methanol.

### Methanol

In Abbildung 4.4.4 ist die gleiche Messung wie oben dargestellt, nur dass nun die Zelle mit Methanol befüllt worden ist. Die gestrichelten Linien markieren die Absorptionsbanden, die in Abschnitt 3.3 bestimmt worden, siehe Tabelle 3.4. Es sind die Spektren der *Arrays* A4, A9 und A12 abgebildet. Diese sind ausgewählt worden, da jedes *Array* seine Resonanzfrequenz in einem anderen charakteristischen Abschnitt des Methanolspektrums hat. So sieht man in den Kurven von A4 und A9, bei 1030 beziehungsweise 1434 Wellenzahlen, eine Fano-artige Kopplung der Antennenresonanzen an Absorptionsbanden von Methanol. Im Bereich zwischen circa 2700 und 3500 Wellenzahlen besitzt Methanol mehrere Absorptionsbanden. Diese überlagern sich mit dem Signal von A12. Es ist zu erkennen wie jede Bande im Spektrum wieder auftaucht. Allerdings sieht man auch in diesem Bereich, wie die relative Reflexion kleiner wird. Ein Effekt, der wieder mit einer Änderung des Brechungsindex in Verbindung gebracht werden kann.



## 5. Zusammenfassung

Anhand der durchgeführten Experimente und theoretischen Überlegungen konnten wichtige Erkenntnisse über die Durchflusszelle gesammelt werden. Es wurde bestätigt, dass die vertikale Fokussierung des IR-Mikroskops so gut ist, dass keine Reflexionen an Grenzschichten fern der Fokusebene in den Messungen sowie in den Simulationen berücksichtigt werden müssen. Eine Charakterisierung verschiedener Messgeometrien wurde vorgenommen. Hier wurde gezeigt, dass sich Nanoantennen auf Substraten mit verschiedenen Brechungsindizes qualitativ gleichverhalten. Dies wurde durch Simulationen bestätigt. Interessant ist auch die Kopplung an das Phonon-Polariton einer dünnen Schicht, welche anders verläuft, je nachdem ob sich die Antennen auf der Vorder- oder Rückseite des *Wafers* befinden. In einem einfachen analytischen Modell konnte man auf einen Zusammenhang zwischen den Brechzahlen der beteiligten Medien und den Ausschlägen der Antennensignale schließen. Dennoch bleiben an dieser Stelle einige Fragen offen. So ist nicht geklärt welcher Zusammenhang zu der Abstrahlcharakteristik der Antennen auf Substraten besteht. Ebenfalls bleibt offen, inwiefern das verwendete Modell, in dem Antennen als harmonischer Oszillator beschrieben werden, anwendbar ist und wann es an seine Grenzen stößt.

Durch die Messung in Transmissionsgeometrie konnte die Kopplung einer Wasserabsorptionsbande an ein Antennensignal nachgewiesen werden. Auch wurde die Verschiebung der Antennenresonanz durch eine Änderung des Umgebungsmediums gezeigt. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass festgestellt wurde, dass es schwierig ist wegen der geringen Eindringtiefe von IR-Licht in Wasser eine funktionierende Transmissionsdurchflusszelle zu entwickeln und man deshalb den Schwerpunkt auf die Optimierung der Reflexionsdurchflusszelle legen sollte. In dieser wurde die Kopplung von mehreren Antennenresonanzen an die Absorptionsbanden von Wasser und Methanol untersucht. Hier war eindeutig eine Wechselwirkung zu erkennen, welche sich in der Ausbildung eines Fano-artigen Signals äußerte. Man sieht, dass die Kopplung der Signale auch hier anders verläuft als bei einer Transmissionsmessung, da es sich um eine andere Messgeometrie handelt. Die steilen Flanken der Fanoresonanzen bei Messung in der Reflexionszelle zeigen die Möglichkeit eine hohe Sensitivität erreichen zu können, um in Zukunft auch komplexere Moleküle

## 5. Zusammenfassung

erfolgreich spektroskopieren zu können.

# Literaturverzeichnis

- [1] Private Kommunikation Anton Hasenkampf.
- [2] Joerg Bochterle. Temperaturabhängigkeit der infrarot-optischen eigenschaften von gold-nanostreifen. Master's thesis, Universität heidelberg, Kirchhoffinstitut für Physik, 2010.
- [3] E.R. Brown. Radiation properties of a planar antenna on a photonic-crystal substrate. *The Optical Society*, 4:404–407, 1993.
- [4] Rajarshi Roy Chandrasekhar Roychoudhuri. *The Nature of Light: What is a Photon?* Optics and Photonics News, 2008.
- [5] K. B. Crozier, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, and C. F. Quate. Optical antennas: Resonators for local field enhancement. *Journal of Applied Physics*, 94(7):4632–4642, 2003.
- [6] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper (Springer-Lehrbuch)*. Springer, 2002.
- [7] W. Demtroeder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik (Springer-Lehrbuch) (German Edition)*. Springer, 2 edition, 2002.
- [8] D. Enders and A. Pucci. Surface enhanced infrared absorption of octadecanethiol on wet-chemically prepared au nanoparticle films. *Applied Physics Letters*, 88(18):184104, 2006.
- [9] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, 124(6):1866–1878, December 1961.
- [10] Torsten Fliessbach. *Elektrodynamik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 5. aufl. edition, 2008.
- [11] J. Grand, M. Lamy de la Chapelle, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, A. Vial, , and P. Royer. Role of localized surface plasmons in surface-enhanced raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays. *Phys. Rev. B*, 72(3):033407–, July 2005.

- [12] Johan Grand, Pierre-Michel Adam, Anne-Sophie Grimault, Alexandre Vial, Marc Lamy de la Chapelle, Jean-Louis Bijeon, Sergei Kostcheev, and Pascal Royer. Optical extinction spectroscopy of oblate, prolate and ellipsoid shaped gold nanoparticles: Experiments and theory. *Plasmonics*, 1(2):135–140, December 2006.
- [13] Helmut Günzler and Herbert Michael Heise. *IR-Spektroskopie*. VCH, Weinheim [u.a.], 3., neubearb. aufl. edition, 1996.
- [14] Christian Huck. Kleine lücken zwischen nanoantennen. Master’s thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Fakultät für Physik und Astronomie, 2012.
- [15] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, München ; Wien, 2007.
- [16] Private Kommunikation Joerg Bochterle.
- [17] Kurt Dehnicke Johann Weidlein, Ulrich Müller. *Schwingungsspektroskopie: eine Einführung*. Thieme, 1988.
- [18] M. Klevenz, F. Neubrech, R. Lovrincic, M. Jalochowski, and A. Pucci. Infrared resonances of self-assembled pb nanorods. *Applied Physics Letters*, 92(13):133116, 2008.
- [19] Markus Klevenz. *Infrarot-Spektroskopie und Dampfdruckmessungen an Siliziummonoxid, Siliziumdioxid und Forsterit*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2009.
- [20] C. L. Leverette, S. A. Jacobs, S. Shanmukh, S. B. Chaney, R. A. Dluhy, and Y.-P. Zhao. Aligned silver nanorod arrays as substrates for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 60(8):906–913, 2006.
- [21] P. F. Liao and A. Wokaun. Lightning rod effect in surface enhanced raman scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):751–752, 1982.
- [22] J. W. Little, T. A. Callcott, T. L. Ferrell, and E. T. Arakawa. Surface-plasmon radiation from ellipsoidal silver spheroids. *Phys. Rev. B*, 29(4):1606–1615, Feb 1984.
- [23] F. Neubrech, T. Kolb, R. Lovrincic, G. Fahsold, A. Pucci, J. Aizpurua, T. W. Cornelius, M. E. Toimil-Molares, R. Neumann, and S. Karim.

- Resonances of individual metal nanowires in the infrared. *Appl. Phys. Lett.*, 89(25):253104–3, December 2006.
- [24] Frank Neubrech. *Oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie mittels Gold-Nanoantennen*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2008.
- [25] Frank Neubrech, Annemarie Pucci, Thomas Walter Cornelius, Shafqat Karim, Aitzol Garcia-Etxarri, and Javier Aizpurua. Resonant plasmonic and vibrational coupling in a tailored nanoantenna for infrared detection. *Physical Review Letters*, 101(15):157403, 2008.
- [26] Shuming Nie and Steven R. Emory. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science*, 275(5303):1102–1106, 1997.
- [27] Lukas Novotny. Effective wavelength scaling for optical antennas. *Physical Review Letters*, 98(26):266802, 2007.
- [28] Edward D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids, Band 1*. Elsevier, 1985.
- [29] J M Pitarke, V M Silkin, E V Chulkov, and P M Echenique. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. *Reports on Progress in Physics*, 70(1):1, 2007.
- [30] A. Priebe, M. Sinther, G. Fahsold, and A. Pucci. The correlation between film thickness and adsorbate line shape in surface enhanced infrared absorption. *The Journal of Chemical Physics*, 119(9):4887–4890, 2003.
- [31] Mamuel S. *ANALYTIK*. GRIN Verlag GmbH, 2000.
- [32] Spectra Physics. *Reflecting Microscope Objectives*, 2004.
- [33] Private Kommunikation Steffen Wetzels.
- [34] W. Theiss. *Scout Data Base*, 1996.
- [35] D. Weber, P. Albella, P. Alonso-González, F. Neubrech, H. Gui, T. Nagao, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, and A. Pucci. Longitudinal and transverse coupling in infrared gold nanoantenna arrays: long range versus short range interaction regimes. *Optics Express*, 19(16):15047–15061, 2011.

*Literaturverzeichnis*

- [36] Daniel Weber. Vorstudien zur antennenresonanzverstärkten raman-spektroskopie mit anregung im nahen infrarot-spektralbereich. Master's thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2008.



# A. Anhang

## A.1. Simulationsparameter

### A.1.1. Wasser

Siehe Tabelle A.1.

### A.1.2. Methanol

Siehe Tabelle A.2.

## A.2. Pläne der Durchflusszelle

Siehe A.2.1, A.2.2, A.2.3, A.2.4.

## A.3. Resonanzfrequenzen der Arrays auf S08

Siehe Abbildung A.3.1.

Spektrale Position (1/cm)	Oszillator Stärke	Dämpfung	Breite
1636	200	93,331	0,069
3299	872,7	129,817	0,150
dielektrischer Background	1,3873572	-	-

**Tabelle A.1.:** Alle Fit-Parameter der Brendeloszillatoren und des dielektrischen Backgrounds des Wasserspektrums. Ein Brendeloszillator besteht aus der Superposition mehrerer Oszillatoren, deren Verteilung durch die Breite bestimmt wird.

A. Anhang

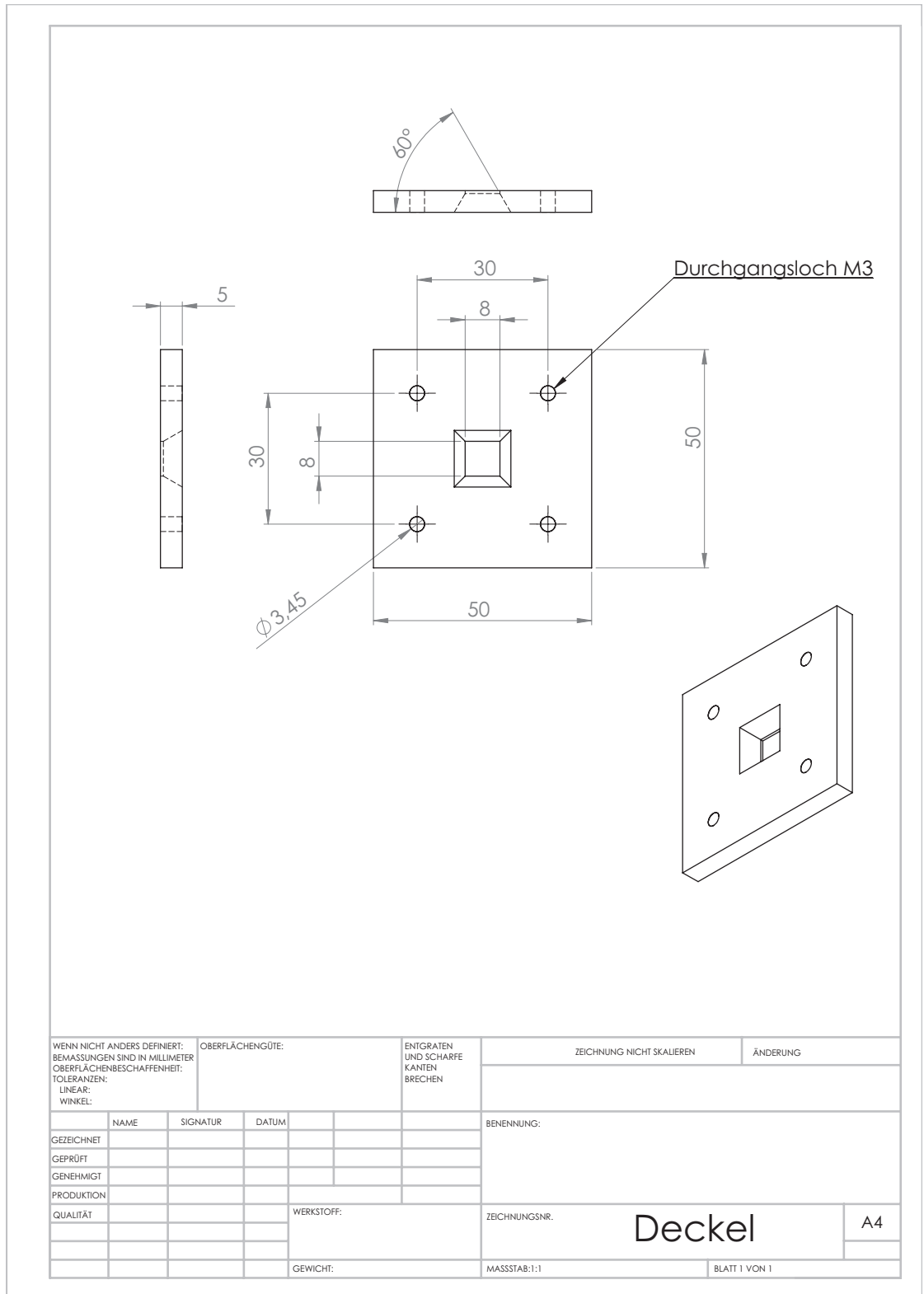


Abbildung A.2.1.: Konstruktionspläne des Plexiglasdeckels[16].

### A.3. Resonanzfrequenzen der Arrays auf S08

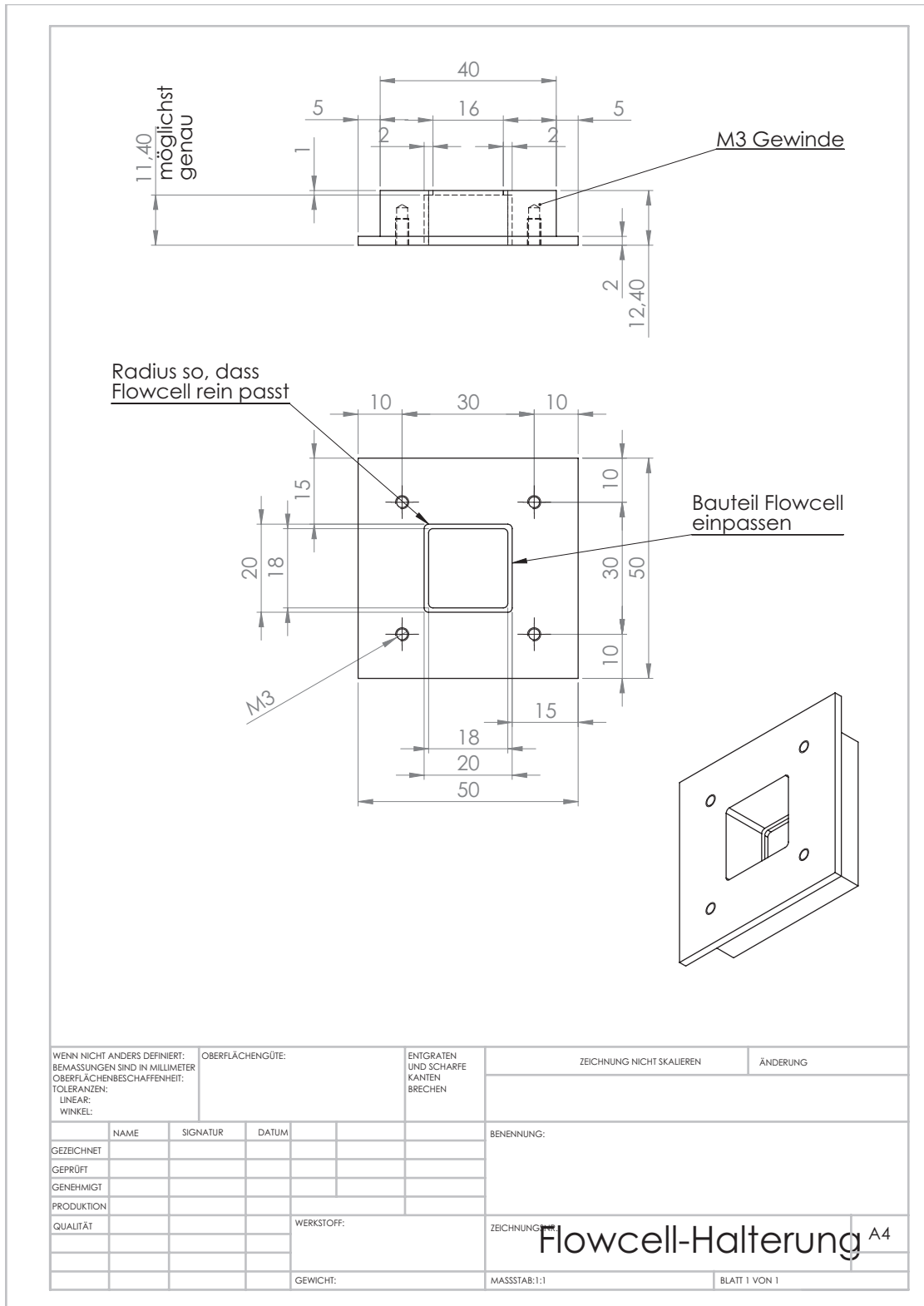


Abbildung A.2.2.: Konstruktionspläne der Aluminiumhalterung[16].

A. Anhang

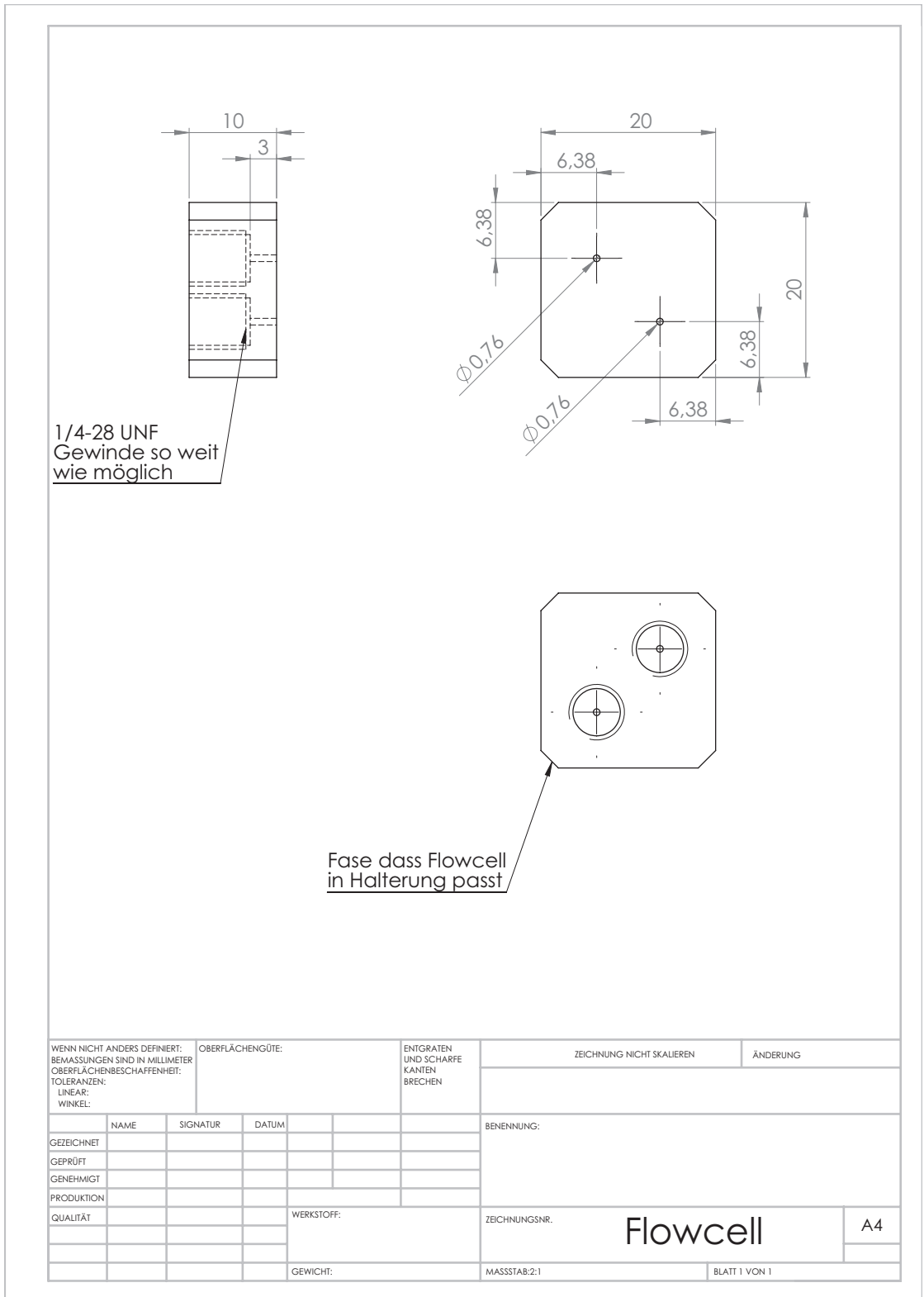


Abbildung A.2.3.: Konstruktionspläne des Teflonblocks[16].

### A.3. Resonanzfrequenzen der Arrays auf S08

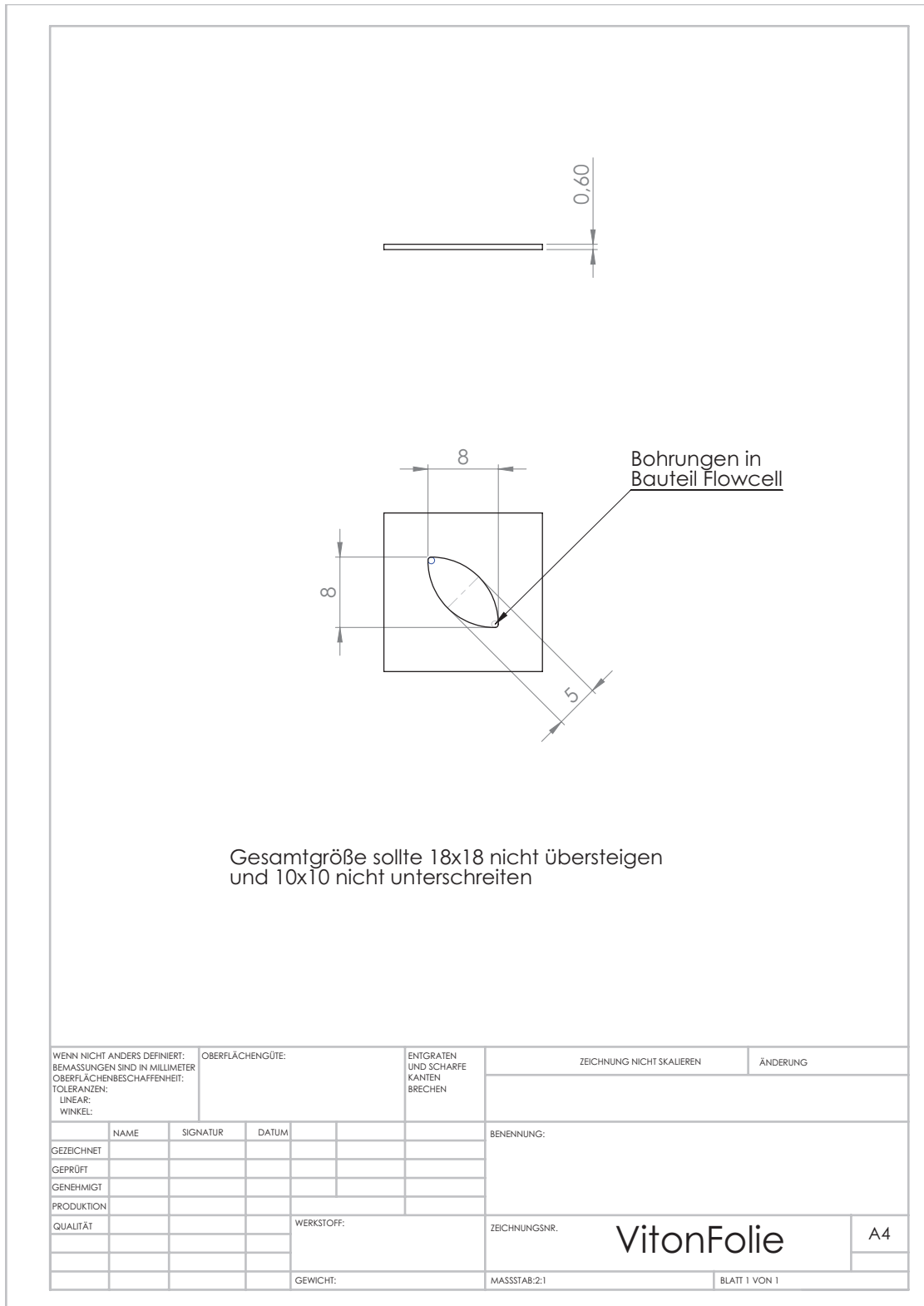
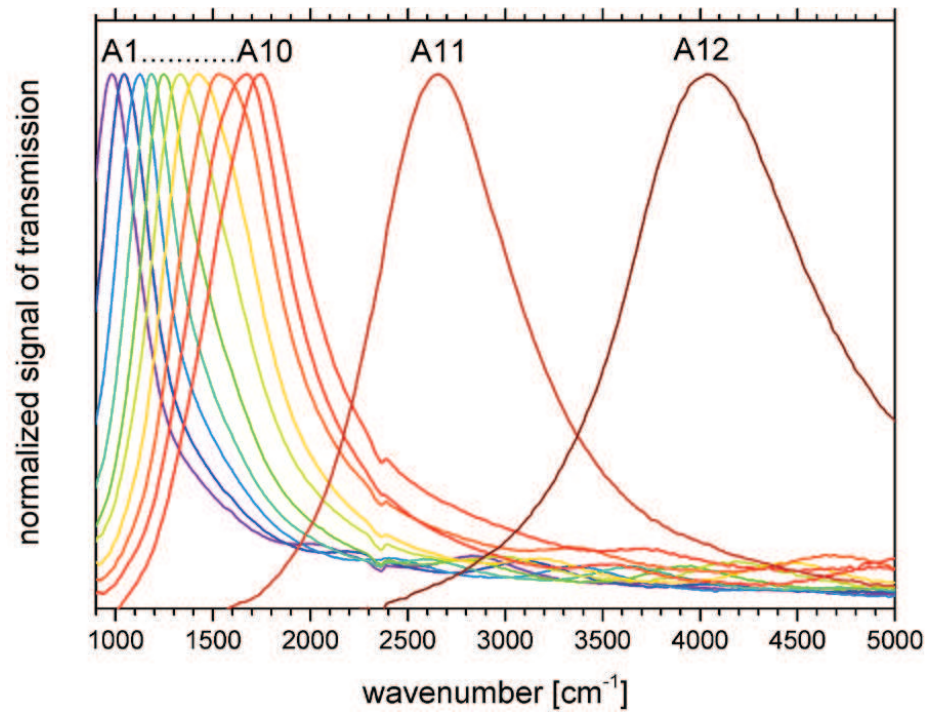


Abbildung A.2.4.: Konstruktionspläne der Vitondichtung[16].



**Abbildung A.3.1.:** Normierte Antennensignale aller *Arrays* auf Probe S08. Es wurde in Transmission auf der Oberseite gemessen.

#### A.4. Vollständige Messung in der Durchflusszelle

Spektrale Position (1/cm)	Oszillator Stärke	Dämpfung	Breite
2599	10,0	27,659	1,044
2215	10,6	0,028	18,988
1275	44,2	0,000	54,128
1113	63,0	51,394	0,001
1026	207,5	13,081	0,138
1437	136,9	49,235	40,430
2049	25,7	0,188	19,961
2524	40,6	79,771	0,229
2831	108,8	26,809	0,000
3939	237,0	123,072	0,138
3323	402,2	0,007	113,539
dielektrischer Background	1,4898982	-	-

**Tabelle A.2.:** Alle Fit-Parameter der Brendeloszillatoren und des dielektrischen Backgrounds des Methanolspektrums.

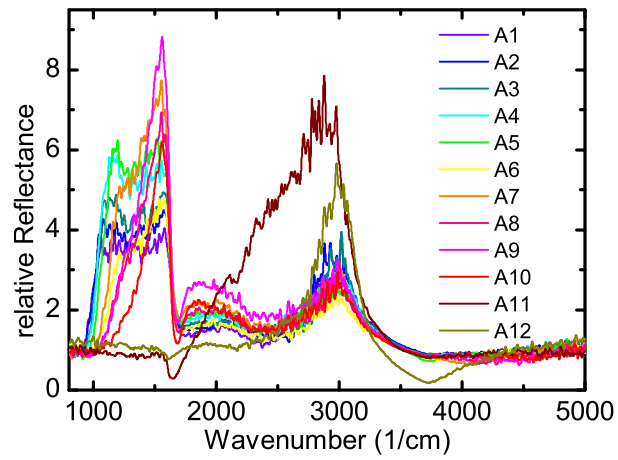
## A.4. Vollständige Messung in der Durchflusszelle

### A.4.1. Wasser

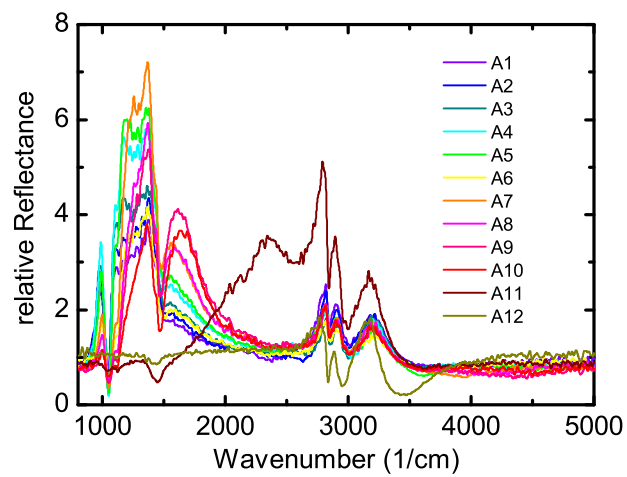
Siehe Abbildung A.4.1.

### A.4.2. Methanol

Siehe Abbildung A.4.2.



**Abbildung A.4.1.:** Spektren aller *Antennenarrays* von Probe S08, wie sie mit Wasser in der Durchflusszelle aufgenommen wurden.



**Abbildung A.4.2.:** Spektren aller *Antennenarrays* von Probe S08, wie sie mit Methanol in der Durchflusszelle aufgenommen wurden.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich während dieser Arbeit und im Laufe meines Studiums unterstützt haben.

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci, für die Bereitstellung dieser interessanten Bachelorarbeit und die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe.

Jörg Bochterle, der mit der Konstruktion der Durchflusszelle diese Arbeit möglich gemacht hat, sowie Dr. Frank Neubrech, für deren hervorragende Betreuung, welche nicht besser hätte sein können. Sie standen mir immer mit kompetentem Fachwissen und hilfreichen Ratschlägen zur Seite.

Der ganzen Arbeitsgruppe Pucci, für die freundliche und produktive Arbeitsatmosphäre.

Meiner Familie, ganz besonders meinen Eltern, dafür, dass sie mir ein Studium ermöglicht haben.

Ein besonderer Dank gilt meiner Freundin Claudia und allen meinen Freunden, die mich immer unterstützt haben.



**Erklärung:**

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 25.06.2012

.....

Johannes Zimmermann