

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Bachelorarbeit
Im Studiengang Physik
vorgelegt von
Robert Tone

Infrarot-optische Eigenschaften poröser Nanoantennen

Die Bachelorarbeit wurde von Robert Tone

ausgeführt am

Kirchhoff-Institut für Physik

unter der Betreuung von

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci

Infrarot-optische Eigenschaften poröser Nanoantennen – Diese Arbeit befasst sich mit der Aufnahme von Infrarot- (IR-) Transmissionsspektren einzelner, einige Mikrometer langer Drähte, welche resonante Anregungen in diesem Spektralbereich aufweisen. Für die Messungen wurde ein Bruker Hyperion 1000 IR-Mikroskop verwendet, welches nicht für die Untersuchung kleiner Proben konzipiert war; der IR-Strahl war schwierig zu justieren und die Beleuchtung, welche zum Auffinden der Probe dient, verursachte eine Erwärmung des Mikroskops und dadurch eine starke Verschiebung des Strahls. Um die Justierbarkeit zu verbessern wurde ein neuer Kondensorhalter konstruiert, mit welchem eine auf $1\ \mu\text{m}$ genaue Positionierung möglich ist. Durch Verwendung einer LED-Lichtquelle konnte die Erwärmung und damit die Drift des Strahls stark reduziert werden. Der Vergleich einzelner und doppelter poröser Drähte zeigt, dass bei Drahtpaaren einzig ein erhöhter Extinktionsquerschnitt vorliegt, die übrigen Resonanzparameter blieben unverändert. Weiterhin wurden glatte und poröse Drähte verglichen. Dabei hat sich gezeigt, dass die Resonanzwellenlängen und Streuquerschnitte glatter Drähte höher sind, als die poröser Drähte. Auch der Anteil der Spektren, bei welchen die zweite Mode identifiziert werden kann, scheint erhöht zu sein. Poröse Drähte scheinen eine etwas erhöhte Halbwertsbreite aufzuweisen. Um weitere Aussagen treffen zu können, müssen mehr Drähte untersucht werden.

Infrared optical properties of porous nanoantennas – This work is concerned with the acquisition of infrared (IR) transmission spectra of single wires with lengths of a few micrometers, which show resonant excitations in the Infrared. The measurements were done using a Bruker Hyperion 1000 IR-microscope, which was not designed for the analysis of small samples; the IR beam was hard to adjust and the light, which is used for finding the sample, heated the microscope up, causing a strong shift of the position of the beam. In order to improve the adjustability a new holder for the condenser was designed, with which a positioning with a precision of $1\ \mu\text{m}$ is possible. By using an LED lightsource, the heating and thus the movement of the beam could be greatly reduced. Unfortunately, it was only after the measurements that both improvements could be accomplished. The spectra of single and double porous wires were compared, whereby it could be shown that there is only an increase of the extinction cross section of double wires and no other significant differences between the spectra. In addition to that, smooth and porous wires were compared. It turned out that the resonance wavelengths and the extinction cross sections of smooth wires are higher than those of porous wires. Also, it seems that the rate of spectra, where the second order of the oscillation can be identified, is increased. Porous wires seem to have a slightly increased full width at half maximum. However, the number of the wires that were analysed in this work is not sufficiently high to allow reliable statements.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
2. Theoretische Grundlagen	11
2.1. Optische Eigenschaften von Gold	11
2.1.1. Dielektrische Funktion	12
2.1.2. Drude-Sommerfeld-Modell	12
2.1.3. Streuung	13
2.2. Resonanzverhalten von Nanoantennen	14
2.2.1. Effektive Resonanzwellenlänge nach L. Novotny	15
2.2.2. Berücksichtigung von Streueffekten	16
3. Experimentelle Grundlagen	19
3.1. Probenpräparation	19
3.1.1. Herstellung von Nanodrähten	19
3.1.2. Probenträger	20
3.1.3. Messapparatur: Rasterelektronenmikroskop	22
3.2. Strahlengang und Messprinzip	22
3.2.1. FTIR-Spektrometer	25
3.2.2. MCT-Detektor	26
3.2.3. Strahlengang im Mikroskop	27
3.3. Unzureichende Justierbarkeit und Stabilität des IR-Strahls	28
3.3.1. Schlechte Einstellbarkeit der Kondensorposition	28
3.3.2. Thermische Abhängigkeit der Strahlposition	29
3.3.3. Mechanische Stabilität	32
4. Ergebnisse und Diskussion	35
4.1. Grundlegendes	35
4.1.1. Äußere Abmessungen der untersuchten Nanodrähte	35
4.1.2. Auslesen der Ergebnisse	37
4.1.3. Dielektrische Konstante des Probenträgers	40
4.2. Vergleich poröser Einzel- und Doppeldrähte	40
4.2.1. Korrekte Bestimmung der Drahtlänge	41

Inhaltsverzeichnis

4.2.2.	Qualitativer Vergleich typischer Spektren	43
4.2.3.	Vergleich der Resonanzwellenlängen	44
4.2.4.	Extinktionsquerschnitte	46
4.2.5.	Halbwertsbreiten	48
4.2.6.	Fazit	49
4.3.	Vergleich glatter und poröser Drähte	49
4.3.1.	Typische Spektren	49
4.3.2.	Resonanzwellenlängen	50
4.3.3.	Extinktionsquerschnitte	52
4.3.4.	Halbwertsbreiten	54
4.3.5.	Fazit	54
5.	Zusammenfassung	55
	Literaturverzeichnis	57
A.	Appendix	59
A.1.	Novotny-Gleichung	59

1. Einleitung

Mithilfe von Infrarotspektroskopie können komplexe Moleküle leicht identifiziert werden, da sie eine Vielzahl von Vibrationsbanden aufweisen, welche Strahlung im infraroten Bereich absorbieren. Ist die Menge der zu untersuchenden Moleküle sehr gering, müssen allerdings sehr hohe Feldstärken vorliegen, um die Absorption wahrscheinlich und die Moleküle damit erkennbar zu machen, da ihre Absorptionsquerschnitte mit Werten zwischen 10^{-20} cm^2 und 10^{-30} cm^2 überaus klein sind. Starke Infrarotquellen sind außerordentlich kostspielig, weshalb oft oberflächenverstärkte Infrarotspektroskopie eingesetzt wird. Dabei wird die Oberfläche, auf welcher die Probe aufgebracht wird, zuvor so behandelt, dass sie Strahlung im relevanten Bereich lokal verstärkt und damit die Anregungswahrscheinlichkeit erhöht. Kleine Drähte mit Längen im Bereich weniger Mikrometer und Durchmessern um 100 nm, sogenannte Nanoantennen, eignen sich hierfür sehr gut¹, da sie lokale Oberflächen-Plasmon-Resonanzen aufweisen und dabei einfallende Strahlung auf die Antennenenden bündeln. Durch die Wahl der Antennenlänge kann die Resonanzfrequenz eingestellt werden, sodass Verstärkung nur in dem Bereich auftritt, in welchem die zu findenden Banden liegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Transmissionsspektren glatter - jedoch nicht zwingend einkristalliner - und poröser Gold-Nanodrähte untersucht. Hierbei wurden stets einzelne Drähte spektroskopiert, um Beeinflussungen durch Wechselwirkungen zu vermeiden und möglichst präzise Aussagen über die Unterschiede in der Abhängigkeit des Resonanzverhaltens von der Länge der Drähte treffen zu können, wobei die Abmessungen der Drähte mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops überprüft wurden. Da sich bei den vermeintlich einzelnen Drähten oftmals im Nachhinein herausgestellt hat, dass es sich um Drahtpaare handelt, ist auch ein Vergleich einzelner und doppelter Drähte in dieser Arbeit enthalten. Für die Aufnahme der Spektren wurde ein Bruker Hyperion 1000 IR-Mikroskop im Transmissionsmodus verwendet. Die Verbesserung der Justierbarkeit und Stabilität des IR-Strahls war eine der in dieser Arbeit gestellten Hauptaufgaben, da der im Mikroskop

¹Es gibt eine Vielzahl anderer geeigneter Strukturen, doch sind diese nicht Thema dieser Arbeit.

1. Einleitung

verbaute Kondensorhalter² eine nur auf etwa 5 μm genaue Positionierung des Strahls erlaubt, was bei einem Strahldurchmesser von 8,3 μm zu viel ist, weshalb ein neuer Kondensorhalter konstruiert wurde. Zudem verursacht die Erwärmung des Mikroskops durch die Beleuchtung, welche eingesetzt wird, um die Drähte zu finden, eine sehr starke Verschiebung des Strahls. Um die Erwärmung zu reduzieren, wurde sie durch eine um ein Vielfaches effizientere LED ersetzt. Die Verbesserungen konnten jedoch erst nach den Messungen durchgeführt werden, weshalb zur Ausleuchtung der Probe eine recht große Blende verwendet werden musste.

Aufgebaut ist diese Arbeit folgendermaßen:

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen erläutert, Kapitel 3 befasst sich mit den Experimentellen Grundlagen, also der Probenpräparation und der verwendeten Apparatur, in Kapitel 4 ist die Auswertung der Messergebnisse und in Kapitel 5 die Zusammenfassung dieser Arbeit enthalten.

²Der Kondensor fokussiert den Strahl auf die Probe. Um einstellen zu können, welches Gebiet ausgeleuchtet wird, kann er mithilfe des Halters in alle Raumrichtungen verschoben werden.

2. Theoretische Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Auswirkung der inneren Struktur von Nanodrähten¹ auf ihr Extinktionsspektrum im infraroten Spektralbereich untersucht werden. Diese Drähte weisen Oberflächen-Plasmon-Resonanzen im IR-Bereich auf, dabei wird durch einfallende Strahlung eine Schwingung der Elektronen im Draht angeregt, aufgrund welcher ein elektromagnetisches Feld emittiert wird. Da die Emission nicht nur in Richtung des Detektors geschieht, wird das von ihm gemessene Signal abgeschwächt. Bei langwelliger Strahlung (beispielsweise im Mikrowellenbereich) legen die Form der Antenne und das sie umgebende Medium ihr Resonanzverhalten fest, doch kann ein hochfrequentes elektrisches Feld, wie es bei Photonen im infraroten Spektralbereich gegeben ist, in sie eindringen, sodass das Transmissionsspektrum von der dielektrischen Funktion des Antennenmaterials beeinflusst wird. Da Nanoantennen auf einem ZnS-Substrat untersucht wurden, gibt es zwei die Drähte umgebende Medien, Luft und ZnS, die Resonanzfrequenz wird also zusätzlich durch die Stärke der Kopplung der Drähte an das Substratmaterial beeinflusst.

Auf die zum Verständnis der Zusammenhänge benötigten Grundlagen soll in diesem Kapitel eingegangen werden. In Abschnitt 2.1 wird das optische Verhalten von Gold im hier relevanten Frequenzbereich vorgestellt, Abschnitt 2.2 befasst sich mit den Eigenschaften von Nanoantennen aus diesem Material.

2.1. Optische Eigenschaften von Gold

In diesem Abschnitt soll das im infraroten Bereich vorliegende optische Verhalten von Gold erläutert werden.

¹Mit "Nanodrähte" oder "Nanoantennen" werden kleine Drähte mit höchstens wenigen Mikrometern Länge und Durchmessern im Nanometerbereich bezeichnet. In dieser Arbeit wurden Drähte mit Längen von etwa 1,5 μm bis 3,5 μm und Durchmessern um 80 nm untersucht.

2. Theoretische Grundlagen

2.1.1. Dielektrische Funktion

Die optischen Eigenschaften eines Materials werden durch die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ beschrieben, wobei sich nach [1] aus den Maxwellgleichungen (siehe [2]) die Gleichung

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty + i\frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0\omega} \quad (2.1.1)$$

ergibt. $\varepsilon_1(\omega)$ und $\varepsilon_2(\omega)$ stehen hierbei für Real- und Imaginärteil, ε_∞ ist die Hintergrundpolarisierbarkeit, ε_0 die dielektrische Feldkonstante, ω die Kreisfrequenz und $\sigma(\omega)$ die elektrische Leitfähigkeit. Letztere gilt es noch zu berechnen, hierfür kann im infraroten Spektralbereich das Drude-Sommerfeld-Modell angewandt werden.

2.1.2. Drude-Sommerfeld-Modell

1900 wurde von Paul Drude ein Modell zur Beschreibung der Leitfähigkeit von Metallen aufgestellt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Leitungselektronen als freies Elektronengas vorliegen, durch ein anliegendes elektrisches Feld \mathbf{E}_{ext} beschleunigt und durch durch Stöße an Phononen und Defekten gebremst werden, wobei die Frequenz der Stöße durch die Relaxationsrate $\omega_\tau = 1/\tau$, dem Kehrwert der Relaxationszeit τ , gegeben ist. Die Bewegungsgleichung hierfür lautet:

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\omega_\tau\dot{\mathbf{r}} = e\mathbf{E}_{\text{ext}} \quad (2.1.2)$$

mit Elektronenladung e und -masse m . Nach der 1933 von Arnold Sommerfeld und Hans Bethe durchgeführten Erweiterung des Modells um die Erkenntnisse der Quantenmechanik muss anstelle von m eine effektive Masse m_{eff} verwendet werden. Unter Verwendung von m_{eff} kann der Einfluss des Gitters berücksichtigt werden, ohne die Rechnung zu verkomplizieren. Damit ergibt sich die statische Leitfähigkeit zu

$$\sigma_0 = \frac{ne^2}{m_{\text{eff}}\omega_\tau} = \varepsilon_0\frac{\omega_{\text{P}}^2}{\omega_\tau}, \quad (2.1.3)$$

2.1. Optische Eigenschaften von Gold

mit n wird dabei die Ladungsträgerdichte und mit ω_P die Plasmafrequenz bezeichnet. Für die dynamische Leitfähigkeit² erhält man

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \frac{\omega_P^2}{\omega_\tau} \frac{1}{1 - i \frac{\omega}{\omega_\tau}}. \quad (2.1.4)$$

Der Verlauf dieser Funktionen hängt somit von den Drudeparametern

$$\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_{\text{eff}}}} \quad \text{und} \quad \omega_\tau = 1/\tau \quad (2.1.5)$$

ab. Das Einsetzen der Leitfähigkeit in die Dielektrische Funktion liefert:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + i \frac{\sigma_{\text{Drude}}(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau}. \quad (2.1.6)$$

2.1.3. Streuung

Wie in 2.1.2 gezeigt, ist die Relaxationsrate ein wichtiger Parameter. Sie setzt sich aus den Relaxationsraten der Streuung an Phononen, Elektronen und Grenzflächen zusammen. Letztere hängt von der Form der Probe und der Anordnung der Kristalle darin ab, während die anderen beiden Streuprozesse nur vom verwendeten Material abhängen und sich somit zum konstanten $\omega_\tau^{\text{bulk}}$ zusammenfassen lassen [3]:

$$\omega_\tau^{\text{total}} = \omega_\tau^{\text{grenz}} + \omega_\tau^{\text{phonon}} + \omega_\tau^{\text{elektron}} = \omega_\tau^{\text{bulk}} + \omega_\tau^{\text{grenz}}. \quad (2.1.7)$$

$\omega_\tau^{\text{bulk}}$ ist bei Raumtemperatur konstant. $\omega_\tau^{\text{grenz}} = \omega_\tau^{\text{rand}} + \omega_\tau^{\text{korn}}$ wird dann relevant, wenn der mittlere Abstand der Grenzflächen nicht viel größer als die mittlere freie Weglänge Λ der Elektronen ist. In Gold ist $\Lambda = 42 \text{ nm}$ [4]. $\omega_\tau^{\text{rand}}$ ist die Streurrate an den Probengrenzen und kann nach [3] bei den hier

²Die statische Leitfähigkeit gilt für ein konstantes elektrisches Feld \mathbf{E} , die dynamische für ein elektromagnetisches Wechselfeld $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$.

2. Theoretische Grundlagen

verwendeten Golddrahnten mit einem Durchmesser von etwa 80 nm vernachlässigt werden, $\omega_\tau^{\text{korn}}$ beziffert die Rate der Streuung an den Korngrenzen der Kristalle innerhalb der Drahnte. Da einer der bei dieser Arbeit untersuchten Drahttypen von Poren mit einem Durchmesser von etwa 30 nm durchsetzt ist, kann zumindest dort $\omega_\tau^{\text{korn}}$ nicht vernachlässigt werden.

Nach [5] gilt:

$$\frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho} = 3 \left(\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right), \quad (2.1.8)$$

wobei α als

$$\alpha = \frac{\Lambda}{d_k} \frac{R}{1 - R} \quad (2.1.9)$$

definiert ist, mit Bulkwiderstand ρ_{bulk} , Gesamtwiderstand ρ , mittlerem Korngrenzenabstand d_k und dem Anteil gestreuter Elektronen R . In Gold liegt R zwischen 0,4 und 0,9 [3].

2.2. Resonanzverhalten von Nanoantennen

Die Resonanzfrequenz idealer Antennen lässt sich leicht berechnen; es liegen Oberflächenwellen vor, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit der im umgebenden Medium gleicht, die Resonanzwellenlängen betragen somit $\lambda_m = \frac{2L}{m}$, wobei L für die Antennenlänge und m für die Ordnung der Mode steht. Für die Resonanzfrequenzen folgt somit:

$$\omega_m = \frac{2\pi c}{n\lambda_m} = \frac{\pi m c}{nL}. \quad (2.2.1)$$

Dabei wird die Lichtgeschwindigkeit mit c und der Brechungsindex des umgebenden Mediums mit n bezeichnet. Anzumerken ist allerdings, dass ω im Folgenden stets in cm^{-1} angegeben wird, in welchem Falle für ideale Antennen gilt:

$$\omega = \frac{1}{\lambda} \quad \text{und} \quad \omega_m = \frac{2m}{L}. \quad (2.2.2)$$

Des Weiteren können in idealen Antennen nur ungerade Moden angeregt werden, da nur dort eine asymmetrische Ladungsverteilung und damit ein Dipolmoment vorliegt, an welches das elektromagnetische Feld koppeln kann.

2.2.1. Effektive Resonanzwellenlänge nach L. Novotny

Bei realen Nanoantennen können hingegen auch gerade Moden angeregt werden, wenn die Symmetrie durch Inhomogenitäten (beispielsweise durch eine Krümmung des Drahts) gebrochen wird, außerdem besteht nach *L. Novotny* [6] für Radius $R \ll \lambda$ zwischen effektiver Resonanzwellenlänge $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_1$ und der Vakuumwellenlänge λ der IR-Strahlung in Resonanz bei einer zylinderförmigen Antenne mit Länge L folgende lineare Abhängigkeit:

$$2L = \lambda_{\text{eff}} = \frac{\lambda}{\sqrt{\varepsilon_s}} \sqrt{\frac{4\pi^2 \varepsilon_{\text{eff}} \left(\frac{R}{\lambda} \cdot \tilde{z}(\lambda)\right)^2}{1 + 4\pi^2 \varepsilon_{\text{eff}} \left(\frac{R}{\lambda} \cdot \tilde{z}(\lambda)\right)^2} - 4R}. \quad (2.2.3)$$

In A.1 ist die lange Formel, über welche $\tilde{z}(\lambda)$ berechnet werden kann, angefügt. Abhängig ist sie von der Plasmawellenlänge λ_P und ε_∞ , zwei Materialkonstanten. Ursache für die Abweichung von λ_{eff} und λ ist, dass die Strahlung in die Antenne eindringen kann und somit die Ausbreitungsgeschwindigkeit vom Antennenmaterial mitbestimmt wird. Die Eindringtiefe (Skin-Tiefe), nach der die Strahlungsintensität auf das e^{-1} -Fache ihres ursprünglichen Wertes abgefallen ist, kann über folgende Formel berechnet werden [7]:

$$\delta_{\text{skin}} = \frac{c}{\omega \kappa(\omega)}, \quad (2.2.4)$$

dabei steht das auch als Absorptionskoeffizient bezeichnete κ für den Imaginärteil der komplexen Brechzahl $N = \sqrt{\varepsilon}$. Für Gold gilt im Infraroten $\delta_{\text{skin}} = 22 \text{ nm}$ [4].

Mit ε_{eff} wird die effektive dielektrische Konstante des umliegenden Materials bezeichnet. Da die Unterseite der Drähte auf Zinksulfid aufliegt, während der Rest von Luft umgeben ist, eignet sich als einfachste Näherung für ε_{eff} :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_{\text{ZnS}} + \varepsilon_{\text{Luft}}}{2}. \quad (2.2.5)$$

2. Theoretische Grundlagen

Wobei die dielektrische Konstante von Luft $\varepsilon_{\text{Luft}}$ nur in vernachlässigbarem Maße von eins abweicht. Es gilt also: $\varepsilon_{\text{Luft}} = 1$.

Die Novotny-Gleichung kann als Fit-Funktion verwendet werden. Dabei wird der gemessene Drahradius für R eingesetzt und aus der ebenfalls gemessenen Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Drahtlänge ε_{eff} bestimmt. Mit:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = f\varepsilon_{\text{ZnS}} + (1 - f)\varepsilon_{\text{Luft}} \quad \text{und somit} \quad f = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{Luft}}}{\varepsilon_{\text{ZnS}} - \varepsilon_{\text{Luft}}} \quad (2.2.6)$$

kann der Anteil f des Substrats an ε_{eff} bestimmt werden. f ist somit ein Maß für die Stärke der Kopplung zwischen dem Substrat und den Drähten.

Die dielektrische Funktion von Zinksulfid kann ebenfalls als ungefähr konstant angenommen werden (genauer gesagt gilt nach [8]: $\varepsilon_{\text{ZnS}} = 4,84$), zum Vergleich wurde jedoch auch eine Rechnung mit der genaueren, experimentell bestimmten Sellmeier-Gleichung durchgeführt:

$$\varepsilon_{\text{ZnS}}^{\text{Sellmeier}} = A + \frac{B}{1 - C/\lambda} + \frac{D}{1 - E/\lambda}. \quad (2.2.7)$$

λ steht für die Wellenlänge des einfallenden Lichts, in α -ZnS gilt bei Zimmertemperatur für $0,55 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 10,5 \mu\text{m}$, also im hier relevanten Bereich: $A = 2,236$, $B = 2,863$, $C = 5,185$, $D = 2,870$ und $E = 1200$. [9]

2.2.2. Berücksichtigung von Streueffekten

Soll ω_{τ} berücksichtigt werden, müssen Simulationen durchgeführt werden. Von *Neubrech et al.* [10] liegen Ergebnisse vor, welche über die Finite Difference Time Domain (FDTD) Methode erlangt wurden (eine genaue Beschreibung dieser Methode findet sich in [11]), wonach eine sehr starke defektinduzierte Zunahme von ω_{τ} zu einer Abnahme des Extinktionsquerschnitts und zu einer leichten Rotverschiebung des Signals führt (siehe Abb. 2.2.1). Die Ursache hierfür ist die Zunahme des elektrischen Widerstands.

In bisherigen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass kein Unterschied zwischen den Spektren einkristalliner (chemisch gewachsener) und polykristalliner (elektronenlithografisch erzeugter) Drähte besteht [10]. Die Tiefe der Kurve in Resonanz ist dabei ein Maß für die Feldverstärkung im Fernfeld, in Abschnitt 4.2.4 wird hierauf näher eingegangen.

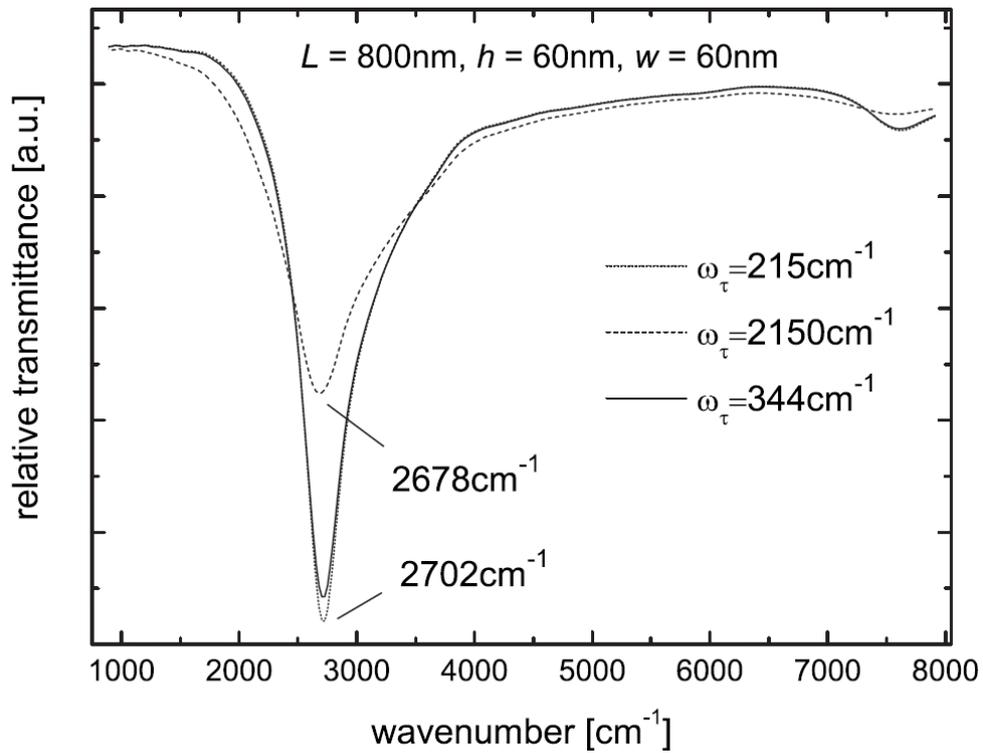


Abbildung 2.2.1.: FDTD Modellierung der IR-Transmission bei verschiedenen Werten von ω_τ . $\omega_\tau = 215 \text{ cm}^{-1}$ entspricht dem Literaturwert von Gold bei Zimmertemperatur, 344 cm^{-1} findet man bei elektrochemisch hergestellten, glatten Drähten und 2150 cm^{-1} entspricht einer mittleren freien Weglänge von 4 nm . Abbildung entnommen aus [10].

2. Theoretische Grundlagen

3. Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird die Herstellung der Probe erläutert (3.1), Messprinzip und -apparatur beschrieben (3.2) und auf die Schwierigkeiten bei der Einstellung der auszuleuchtenden Fläche sowie die durchgeführten Verbesserungen am Messaufbau eingegangen.

3.1. Probenpräparation

In diesem Abschnitt wird die Herstellung der Nanodrähte erläutert (3.1.1), der verwendete Probenträger vorgestellt (3.1.2) und die Abmessungen der untersuchten Drähte gezeigt (4.1.1).

3.1.1. Herstellung von Nanodrähten

Die untersuchten Drähte wurden von der Materialforschungsgruppe an der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) elektrochemisch hergestellt[12], der Prozess ist in Abb.3.1.1 schematisch dargestellt:

Zunächst wird eine 30 μm dicke Polymerfolie mit hochenergetischen, schweren Ionen bestrahlt¹, entlang der Flugbahn eines Ions entsteht dabei ein zylindrischer Bereich mit einem Durchmesser von einigen Nanometern, in welchem die Folie beschädigt ist. Als nächstes wird die Folie geätzt, wodurch das beschädigte Material herausgelöst wird, wobei durch die Ätzdauer der Durchmesser der entstehenden Löcher festgelegt werden kann. Durch Variation des zum Ätzen verwendeten Mittels, seiner Konzentration und der Temperatur lässt sich zudem die Tiefenabhängigkeit des Durchmessers verändern[13], doch da ausschließlich zylinderförmige Kanäle hergestellt wurden, soll hier darauf nicht näher eingegangen werden. Anschließend wird ein dünner Goldfilm auf die Rückseite der Folie aufgesputtert², welcher als Elektrode dient. Daraufhin wird die Folie in ein Goldelektrolyt getaucht, worin die Golddrähte durch

¹Beschleunigt werden die Ionen in einem Synchrotron.

²Auch als Kathodenzerstäubung bekannt, dabei wird eine Goldkathode mit Argonionen hoher Energie beschossen und ein Teil des Goldes in die Gasphase überführt, woraufhin es auf der Folie kondensiert.

3. Experimentelle Grundlagen

Anlegen einer geeigneten Spannung zwischen Folie und einer ebenfalls im Elektrolyt angebrachten Elektrode zum Wachsen gebracht werden, bis die gewünschte Länge erreicht ist. Abschließend wird die Folie durch fünf vier- und zwanzigstündige Bäder in Dichlormethan (DCM) aufgelöst und bis auf einen vernachlässigbaren Rest entfernt.

Das Ablösen der Drähte von der Goldelektrode geschieht mittels einer Ultraschallbehandlung, daraufhin liegen die Drähte in DCM gelöst vor und können auf einen geeigneten Träger pipettiert werden. Anstelle von reinem Gold können auch Legierungen als Drahtmaterial gewählt werden, wodurch auch poröse Drähte hergestellt werden können. Dabei wird dem Gold Silber beigefügt, welches mittels Salpetersäure aus den fertigen Drähten herausgeätzt wird, woraufhin anstelle des Silbers Poren entstehen. Zu Beachten ist jedoch, dass der Durchmesser der Drähte dadurch etwas verringert wird, da die Drähte sich nach dem Herausätzen des Silberanteils etwas zusammenziehen.

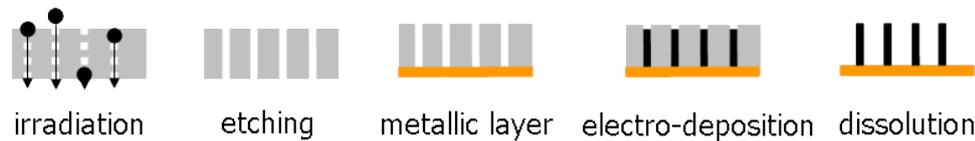


Abbildung 3.1.1.: Elektrochemische Herstellung zylindrischer Gold-Nanodrähte (entnommen aus [1])

3.1.2. Probenträger

Um die optischen Eigenschaften von Nanodrähten mit ihrer Struktur in Zusammenhang bringen zu können, müssen neben den Transmissionsspektren selbstverständlich auch genaue Daten über ihre Abmessungen vorliegen. Um letztere zu erhalten, wurden die Drähte mit einem Rasterelektronenmikroskop der GSI untersucht. Um sicherzustellen, dass die gemessenen Spektren und Abmessungen von den selben Drähten stammen, wurden Probenträger verwendet, welche durch lithographisch aufgebraute Gitter aus Gold in einzelne Quadrate mit einer Seitenlänge von etwa 200 μm unterteilt sind. Die Position innerhalb einer Gitterzelle kann hinreichend genau bestimmt werden, um eine Verwechslung mit einem anderen Draht ausschließen zu können. Ein Übersichtsbild eines der verwendeten Probenträger ist in Abbildung 3.1.2 zu sehen.

Natürlich muss das Trägermaterial im infraroten Bereich transparent sein,

3.1. Probenpräparation

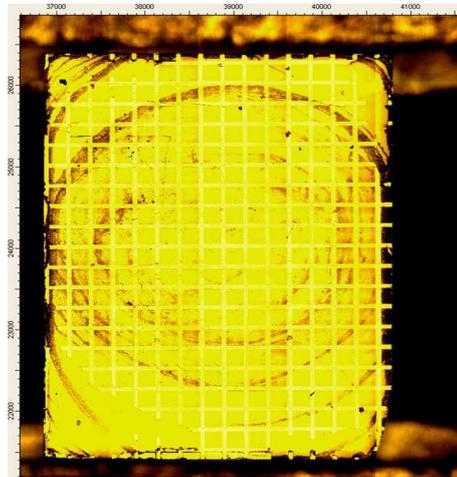


Abbildung 3.1.2.: Einer der verwendeten Probenträger

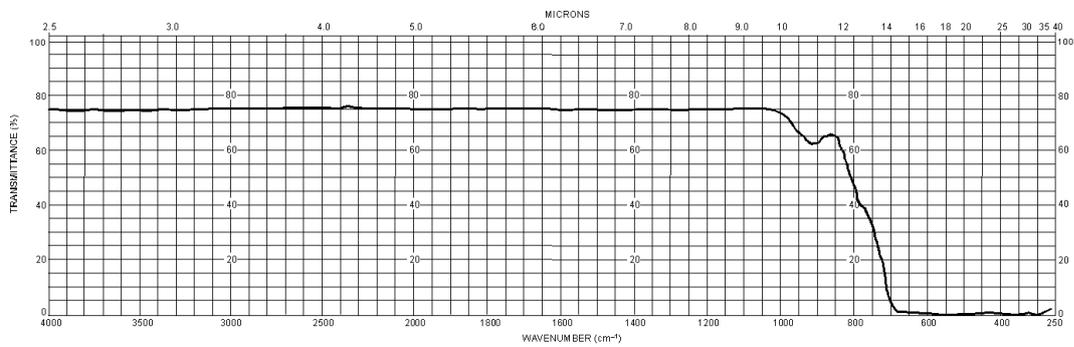


Abbildung 3.1.3.: Transmissionsspektrum von 6 mm starkem Zinksulfid (entnommen aus [8])

3. Experimentelle Grundlagen

weshalb Zinksulfid³ gewählt wurde, welches für Wellenlängen von 0,35 μm bis 14 μm (entspricht Wellenzahlen von 700 cm^{-1} bis 29000 cm^{-1}) transparent ist [9]. In Abbildung 3.1.3 ist das Transmissionsspektrum einer 6 mm starken Zinksulfid-Platte zwischen 250 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} zu sehen, wobei sich bestätigt, dass ab 700 cm^{-1} Transparenz vorliegt. Ab 1000 cm^{-1} ist die Transmission näherungsweise konstant.

3.1.3. Messapparatur: Rasterelektronenmikroskop

Die Abmessungen der Drähte wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Im REM wird das zu untersuchende Objekt mit einem Elektronenstrahl abgerastert, dessen Beschleunigungsspannung in diesem Falle bei 10 kV lag. Detektiert wurden die zurückgestreuten Elektronen, da bei diesen die Strahlintensität hauptsächlich von der Ordnungszahl Z des Probenmaterials abhängt [14] und somit ein sehr hoher Kontrast zwischen den Drähten ($Z_{\text{Au}} = 79$) und dem Zinksulfid ($Z_{\text{Zn}} = 30$, $Z_{\text{S}} = 16$) vorliegt.

Leider ist die Auflösung nicht sehr hoch, da die zurückgestreuten Elektronen eine hohe Energie aufweisen und somit mit einem recht großen Probenvolumen interagieren, außerdem wird das nur sehr schlecht leitende ZnS elektrisch aufgeladen, was zu einer schwankenden Ablenkung des Elektronenstrahls führt. Der Fehler der gemessenen Längen wurde deshalb auf 2,5 % geschätzt.

3.2. Strahlengang und Messprinzip

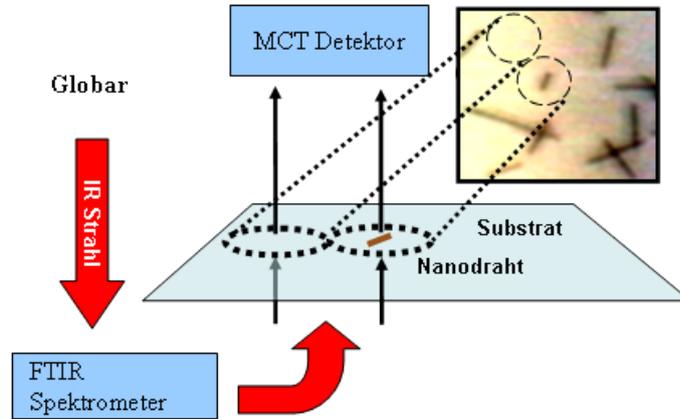
Die Infrarot-spektroskopischen Messungen wurden mit einem Bruker Hyperion 1000 IR-Mikroskop an welchem ein Bruker Tensor 27 FTIR⁴-Spektrometer angeschlossen ist und einem MCT⁵-Detektor durchgeführt. Zum besseren Verständnis sollen zunächst Gesamtaufbau und Messprinzip erläutert werden, ehe auf die einzelnen Bestandteile näher eingegangen wird (siehe Abbildung 3.2.1a).

Das verwendete Mikroskop besitzt zwei Betriebsmodi, einen visuellen Modus zum Auffinden der zu untersuchenden Strukturen, und einen Infrarot-Modus, in welchem die Messungen durchgeführt werden. Im IR-Modus wird infrarote Strahlung aus dem Globar, einem elektrisch aufgeheizten Stab aus Siliziumcarbit, durch ein FTIR-Spektrometer, welches im Wesentlichen aus einem Michelson-Interferometer besteht, von unten durch die Probe und letztlich in

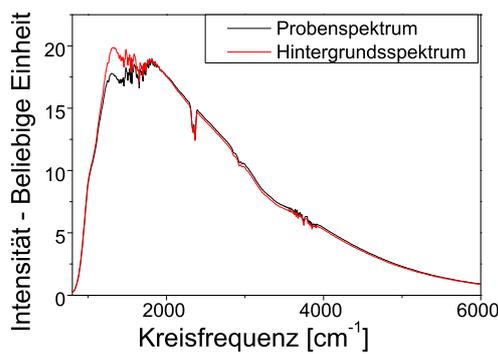
³Genauer gesagt α -ZnS, Zinkblende

⁴Fourier-Transformations-Infrarot

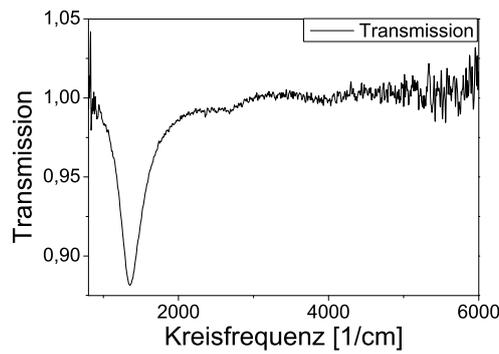
⁵Mercury-Cadmium-Tellur, übersetzt: Quecksilber-Cadmium-Tellur.



(a) Anordnung [15]



(b) Einkanalspektren



(c) Transmissionsspektrum

Abbildung 3.2.1.: Messprinzip: Wie in (a) gezeigt, wird je ein Spektrum vom Draht (Probenspektrum) und von einer benachbarten Stelle ohne Draht (Hintergrundspektrum) aufgenommen (siehe (b)). Wie man sieht, sind sie größtenteils fast identisch, vereinzelt ist das Probenspektrum jedoch deutlich abgeschwächt. Teilt man das an der Probenposition aufgenommene Spektrum durch den Hintergrund, erhält man das Transmissionsspektrum des Drahts, welches in (c) dargestellt ist. Das tiefe Minimum entspricht der Grundmode, daneben sind noch einige höhere Moden zu sehen.

3. Experimentelle Grundlagen

einen MCT-Detektor geleitet. Zunächst erhält man damit ein Interferogramm, woraus man mit einer Fourier-Transformation ein Spektrum erhält.

Gemessen wird mit parallel zum Draht polarisierter Strahlung an zwei Punkten, zum einen am Draht, woraus man $I_{\text{Probe}}(\omega)$ erhält, und zum anderen an einer freien Fläche in der Nähe des Drahtes, wo die Hintergrundintensität $I_{\text{Hintergrund}}(\omega)$ bestimmt wird (siehe Abb. 3.2.1b). Für die relative Transmission gilt dann:

$$T_{\text{rel}}(\omega) = \frac{I_{\text{Probe}}(\omega)}{I_{\text{Hintergrund}}(\omega)} \quad (3.2.1)$$

Sie entspricht dem Anteil der durch die Probe hindurchgelangenden Strahlung. Ein - allerdings nicht von einzelnen Drähten stammendes - Spektrum ist in Abbildung 3.2.1c zu sehen.

Um das Rauschen zu minimieren muss über viele Messungen gemittelt werden. Dabei wird stets abwechselnd in der Proben- und Hintergrundposition gemessen, ein Transmissionsspektrum erzeugt und über diese gemittelt, sodass zeitliche Schwankungen der eingehenden IR-Strahlung, welche hauptsächlich von der nicht ganz konstanten Zusammensetzung der Luft im Mikroskop bestimmt werden, nicht ins Gewicht fallen.

Da es kaum möglich ist, die optimale Strahlposition zu erkennen, wurde um die Sample-Position ein quadratisches Gitter mit 81 Messpunkten im Abstand von 1 μm zueinander gelegt, an jedem dieser Punkte eine relativ kurze Messung (700 Scans) durchgeführt und für die endgültige Messung des Transmissionsspektrums die Lage mit dem tiefsten Minimum, was der stärksten Drahtresonanz entspricht, gewählt. Die darauf folgende Messung des Transmissionsspektrums dauert etwa sieben Stunden, wobei das Rauschen aufgrund der geringen Strahlungsintensität des Globars und der kleinen verwendeten Blenden trotzdem bei etwa 0,2 % liegt. Längere Messungen sind bei dieser Vorgehensweise nicht möglich, da der zur Kühlung des Detektors verwendete flüssige Stickstoff innerhalb von etwas mehr als dreizehn Stunden vollständig verdunstet, wonach der Detektor warm wird, und das Auffinden der idealen Messposition bereits sechs Stunden in Anspruch nimmt. Prinzipiell wäre es möglich, den Detektor nach der Bestimmung der idealen Messposition nachzukühlen, was die mögliche Messdauer ungefähr verdoppeln und das Rauschen um den Faktor 1,4 senken würde, doch es wurde vorgezogen, den Messprozess zu automatisieren, um Nachmessungen zu ermöglichen. Nachmessungen haben den Vorteil, dass weniger Erschütterungen vorliegen und es somit beispielsweise ausgeschlossen ist, dass die Probe während der

Messung verrutscht.

Auf Spektrometer (3.2.1), Detektor (3.2.2) und Strahlengang im Mikroskop (3.2.3) soll in den nächsten Abschnitten näher eingegangen werden.

3.2.1. FTIR-Spektrometer

Mithilfe von Abbildung 3.2.2 lässt sich die Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers leicht nachvollziehen.

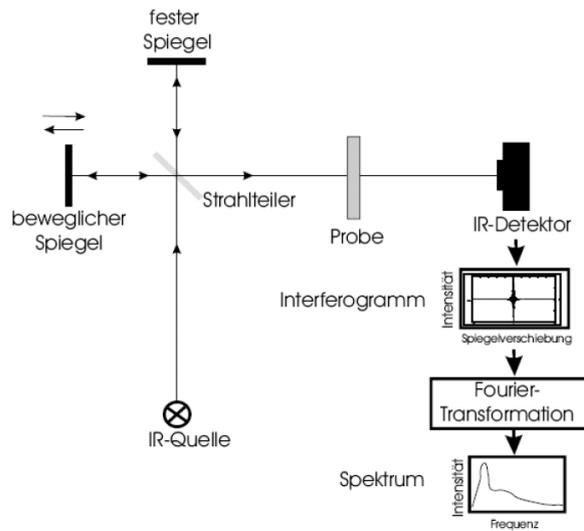


Abbildung 3.2.2.: Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers[16]

Mit einem Strahlteiler aus Kaliumbromid wird der einfallende Strahl halbiert, einer der dadurch entstehenden Strahlen wird an einem festen, der andere an einem beweglichen Spiegel zurückreflektiert, woraufhin beide Strahlen erneut am Strahlteiler gespalten werden. Die Teile, welche in Richtung Probe geleitet werden, interferieren dabei miteinander. Beide in diese Richtung ausgesandten Teilstrahlen sind somit zuvor je einmal am Strahlteiler reflektiert und transmittiert worden, sodass die dadurch entstehenden Gangunterschiede gleich sind.

Emittiert die Quelle monochromatische Strahlung und wird der Gangunterschied der interferierenden Strahlen mit Δx bezeichnet, erhält man für das die Probe erreichende elektrische Feld $\mathbf{E}(x, t)$:

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_1(x, t) + \mathbf{E}_2(x, t)$$

3. Experimentelle Grundlagen

$$= \frac{\mathbf{E}_0}{2} e^{i(kx-\omega t)} + \frac{\mathbf{E}_0}{2} e^{i[k(x+\Delta x)-\omega t]} = \frac{\mathbf{E}_0}{2} e^{i(kx-\omega t)} (1 + e^{ik\Delta x}) \quad (3.2.2)$$

Die Intensität entspricht dem Betragsquadrat der elektrischen Feldstärke, mit $I_0 = \frac{E_0^2}{2}$ (I_0 entspricht damit der durchschnittlichen Intensität eines Teilstrahls) ergibt sie sich somit zu

$$I(\Delta x) = I_0 [1 + \cos(k\Delta x)] \quad (3.2.3)$$

und die Verallgemeinerung auf ein beliebiges Spektrum erfolgt durch ein Integral über die Wellenzahl k :

$$I(\Delta x) = \int_0^{\infty} I_0(k) [1 + \cos(k\Delta x)] dk \quad (3.2.4)$$

$I(\Delta x)$ wird als Interferogramm bezeichnet und ist das, was vom IR-Mikroskop aufgezeichnet wird.

Um das Spektrum zu erhalten, muss eine Fourier-Transformation

$$I_0(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} I(\Delta x) d\Delta x \quad (3.2.5)$$

durchgeführt werden[17].

3.2.2. MCT-Detektor

Beim MCT-Detektor wird ein Quecksilber-Cadmium-Tellur-Halbleiter verwendet ($\text{Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$), welcher mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt wird. Bei dieser Temperatur weist er eine Bandlücke von 0,1 eV auf, was bedeutet, dass Photonen ab dieser Energie (entspricht einer Wellenzahl von 850 cm^{-1}) Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband heben können⁶, was eine Erhöhung der Leitfähigkeit des Materials nach sich zieht. Wird diese gemessen, kann die Bestrahlungsintensität ermittelt werden[17].

⁶Zwar kann auch eine Anregung durch Photonen geringerer Energie erfolgen, doch ist dies recht unwahrscheinlich, weshalb beim verwendeten Detektor unterhalb von 850 cm^{-1} das Rauschen stark zunimmt und unter 700 cm^{-1} keine Messung mehr möglich ist.

3.2. Strahlengang und Messprinzip

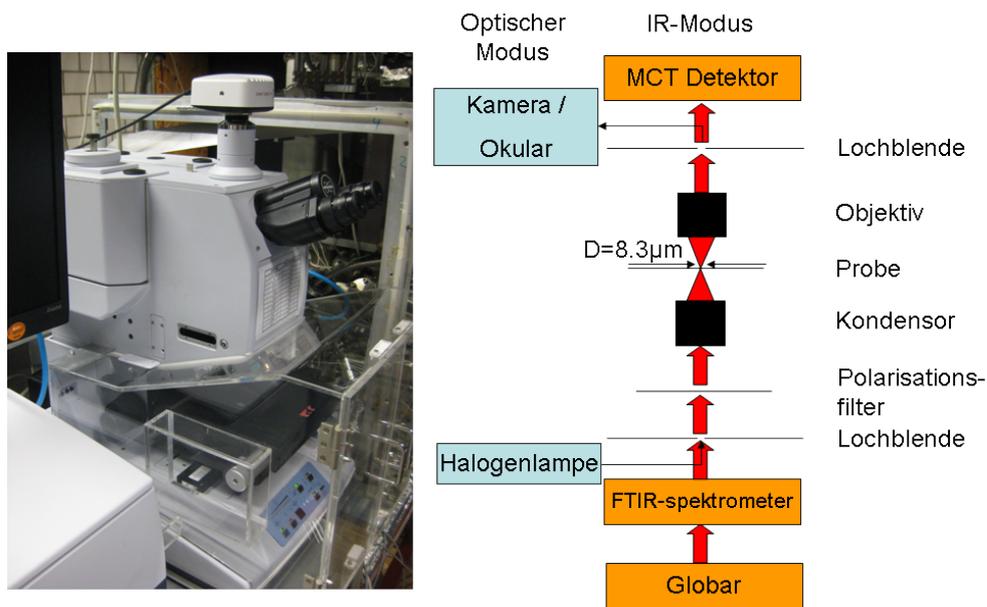


Abbildung 3.2.3.: IR-Mikroskop und Strahlengang

3.2.3. Strahlengang im Mikroskop

In Abbildung 3.2.3 ist das Mikroskop selbst sowie der schematische Strahlengang im Transmissionsmodus dargestellt.

Das Mikroskop wird zwar nicht im Vakuum betrieben, doch der gesamte Strahlengang mit gefilterter Luft gespült, bei welcher der Wasser- und CO₂-Anteil stark reduziert ist⁷. Der Plexiglkasten dient dazu, eine Vermischung mit der Umgebungsluft zu verhindern, sodass die Zusammensetzung der Luft konstant bleibt.

Die Strahlung aus dem Globar wird durch FTIR-Spektrometer, Lochblende (Durchmesser: 0,3 mm) und Polarisationsfilter in den Kondensor⁸ geführt, welcher sie auf die Probe bündelt (Strahldurchmesser 8,33 µm, im Folgenden

⁷Wasser und Kohlenstoffdioxid weisen eine sehr starke Absorption im Infraroten auf. Das CO₂Spektrum zeigt zwar nur einen scharfen (Doppel-)Peak, welcher herausgerechnet werden kann, doch Wasser absorbiert breitbandig, mit ungefilterter Luft im Mikroskop würde es also über weite Teile des Spektrums eine hohe Absorption und somit ein stark erhöhtes Rauschen im Transmissionsspektrum geben. Außerdem muss die Zusammensetzung der Luft konstant bleiben, um Verfälschungen der aufgenommenen Spektren zu vermeiden.

⁸Verwendet wird eine Schwarzschildoptik, bei welcher Spiegel anstelle von Linsen eingesetzt werden, sodass keine Strahlung absorbiert wird. Der Kondensor bietet eine 36-fache Verkleinerung bei einer numerischen Apertur von 0,5.

3. Experimentelle Grundlagen

werden die Blenden nach dem auf der Probe erzeugten Strahldurchmesser benannt, in diesem Falle also: “8,33 μm -Blende”), mit einem dem Kondensor gleichenden Objektiv wird die Probe fokussiert, der Strahl erneut durch eine 8,33 μm -Blende geführt und von dort in den Detektor geleitet. Das Objektiv ist fest, die Probe kann über einen *xyz*-Tisch in den Fokus gebracht werden und der Kondensor kann mit einem *xyz*-Halter so positioniert werden, dass sein Brennpunkt dem des Objektivs gleicht. Die obere Blende dient natürlich dazu, das Sichtfeld so einzuschränken, dass ein einzelner Draht untersucht werden kann, die untere verringert den ausgeleuchteten Bereich und reduziert somit das Streulicht.

Leider war eine genaue Positionierung des Kondensors nicht möglich, weshalb eine untere Blende mit 0,9 mm Durchmesser (Entspricht einem Strahldurchmesser von 25 μm) verwendet werden musste. Die Ursachen hierfür und die (erst nach den Messungen) durchgeführten Verbesserungen werden im nächsten Abschnitt erläutert.

3.3. Unzureichende Justierbarkeit und Stabilität des IR-Strahls

Der IR-Strahl des verwendeten Mikroskops lässt sich nur schlecht einstellen, was zum einen am Kondensorhalter liegt, welcher eine unzureichend präzise Justierung erlaubt und zum anderen an mangelnder Stabilität, mechanisch wie thermisch, welche zu einer Verschiebung des Strahles während des Messens führen kann. Auf diese Probleme und die durchgeführten Verbesserungen wird in diesem Abschnitt eingegangen.

3.3.1. Schlechte Einstellbarkeit der Kondensorposition

Während die Probenposition mikrometergenau eingestellt werden kann, erlaubt der verbaute Kondensorhalter nur eine sehr grobe Justierung.

Er besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen, einer 30 mm breiten und 60 mm hohen Schwalbenschwanzführung für die Höhenverstellung sowie einem am höhenverstellbaren Teil angeschraubten Block, in welchem das für die Befestigung des Kondensors vorgesehene Bauteil mithilfe zweier Schrauben in der *xy*-Ebene bewegt werden kann. Für die Einstellung der *xy*-Position sind zwei im 120°-Winkel zueinander stehende, identische Schrauben mit einer Steigung von 0,5 mm vorgesehen, welche aufgrund ihrer offenen Konstruktion kein gefettetes Gewinde haben, weshalb sie recht schwergängig sind. Da sie zusätzlich einem relativ hohen Anpressdruck durch das bewegliche Bauteil

3.3. Unzureichende Justierbarkeit und Stabilität des IR-Strahls

ausgesetzt sind, liegt eine hohe Haftreibung vor, welche dazu führt, dass die Schrauben sich leicht sprunghaft bewegen und eine präzise Ausrichtung des Kondensors unmöglich wird. Darüber hinaus scheint es so zu sein, dass sich die Schrauben selbstständig ein kleines Stück herausdrehen können, weshalb sich die Position des Kondensors nur auf etwa $5\ \mu\text{m}$ genau einstellen lässt.

Die Höhe wird mit einem Drehknopf eingestellt, bei dem eine Umdrehung einer Bewegung um $23,5\ \text{mm}$ entspricht. Im visuellen Modus kann damit eine akzeptable Scharfstellung erreicht werden, doch ist dies im IR-Modus deutlich schwerer. Zur Fokussierung im IR-Modus wird der ADC-Count⁹ des Detektors ausgelesen und der Kondensor so eingestellt, dass dieser maximal wird. Dabei liegen zwischen maximalem Signal und reinem Rauschen circa 2° , was ungefähr $130\ \mu\text{m}$ entspricht.

Um die Justierbarkeit zu verbessern, wurden zum einen die zur xy -Einstellung dienenden Schrauben durch zwei Mikrometerschrauben mit einer Gewindesteigung von $0,25\ \text{mm}$ ersetzt, mit denen eine mikrometergenaue Positionierung möglich ist, und zum anderen eine neue z -Verstellung konstruiert. Dabei wurde die Schwalbenschwanzführung auf $60\ \text{mm}$ verbreitert, um die Stabilität etwas zu erhöhen und eine Mikrometerschraube mit einer Gewindesteigung von $0,25\ \text{mm}$ eingesetzt. Die Positionierung funktioniert nun so, dass zwei Federn den beweglichen Teil der Höhenverstellung nach oben pressen, während er über einen Stift von der Mikrometerschraube am Aufstieg über die eingestellte Position hinaus gehindert wird. Da die Schraube dabei ständig einem Anpressdruck ausgesetzt ist, wird jegliches Spiel minimiert. Mit dem verbesserten Kondensorhalter ist eine in jeder Raumrichtung auf $1\ \mu\text{m}$ genaue Positionierung möglich. Um die Gleiteigenschaften zu verbessern, wurde anstelle des bei der alten Führung verwendeten Aluminiums Messing eingesetzt. In Abbildung 3.3.1 sind beide Bauteile dargestellt.

3.3.2. Thermische Abhängigkeit der Strahlposition

Im visuellen Modus dient eine unten auf der Rückseite des Mikroskops angebrachte Lampe mit einer $100\ \text{W}$ -Halogenleuchte als Lichtquelle, welche das Mikroskop stark aufheizen kann, was zu einer Verschiebung des IR-Strahls führt. Um die Drähte auf dem Objektträger ausfindig machen zu können, ist zwar nur eine Intensität von etwa $20\ \%$ vonnöten, doch selbst damit ist die Wärmeentwicklung zu hoch, zumal die Effizienz der Glühbirne in diesem Bereich sehr gering ist. Um die Bewegung des Strahls genauer untersuchen zu können, wurde die obere Blende geöffnet, unten die $8,33\ \mu\text{m}$ -Blende eingesetzt

⁹Die vom Analog-to-digital Converter gemessene Zählrate, letztlich also die Signalstärke.

3. Experimentelle Grundlagen

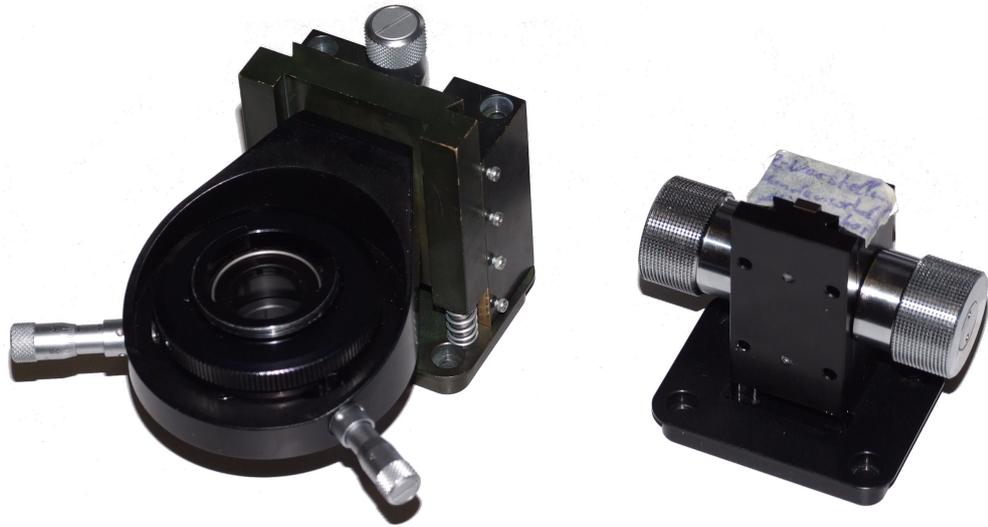


Abbildung 3.3.1.: Gegenüberstellung des alten und des neuen Kondensorhalters. Die alte Höhenverstellung ist rechts im Bild, links ist die neue, doppelt so breite und über eine Mikrometerschraube regelbare Schwalbenschwanzführung zu sehen. Das zur Einstellung der Position in der xy -Ebene verwendete Bauteil ist bereits an der neuen Führung befestigt und mit Mikrometerschrauben ausgestattet.

und die Lampe auf eine Intensität von 30 % eingestellt. Mit einer im Mikroskop eingebauten Kamera, welche über eine Skala verfügt, wurde die Bewegung des unteren Randes des ausgeleuchteten Feldes beobachtet, der Fehler der Positionsmessungen beträgt hierbei etwa $0,5 \mu\text{m}$, der der Zeitmessungen 10 s. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.3.2 zu sehen.

Es war eine klare Drift in die negative y -Richtung, also zum vorderen Rand des Mikroskops hin und somit von der Lichtquelle weg, zu beobachten - als nach 121 Minuten die Gleichgewichtslage erreicht zu sein schien, da im Laufe von fünf Minuten keine Bewegung festgestellt werden konnte (zu sehen im vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 3.3.2a), lag die Gesamtverschiebung bei $(42,6 \pm 0,7) \mu\text{m}$. Dies allein könnte zwar auch durch ein Lösen der Stellschrauben der xy -Einstellung des Kondensors erklärt werden, doch als danach die $25 \mu\text{m}$ -Blende eingesetzt wurde, begann die Verschiebung wieder schnell zuzunehmen, was darauf hindeutet, dass die Erwärmung der inneren Bauteile durch den Lichtstrahl zu einer signifikanten Bewegung desselben führt. Als das Licht ausgeschaltet und die Strahlposition im Abstand von drei Minuten überprüft wurde, konnte während des Abkühlens des Mikroskops eine Bewegung in die entgegengesetzte Richtung festgestellt werden. Dies ist ein Beleg dafür, dass die Bewegung durch thermische Ausdehnung bedingt wird. Da

3.3. Unzureichende Justierbarkeit und Stabilität des IR-Strahls

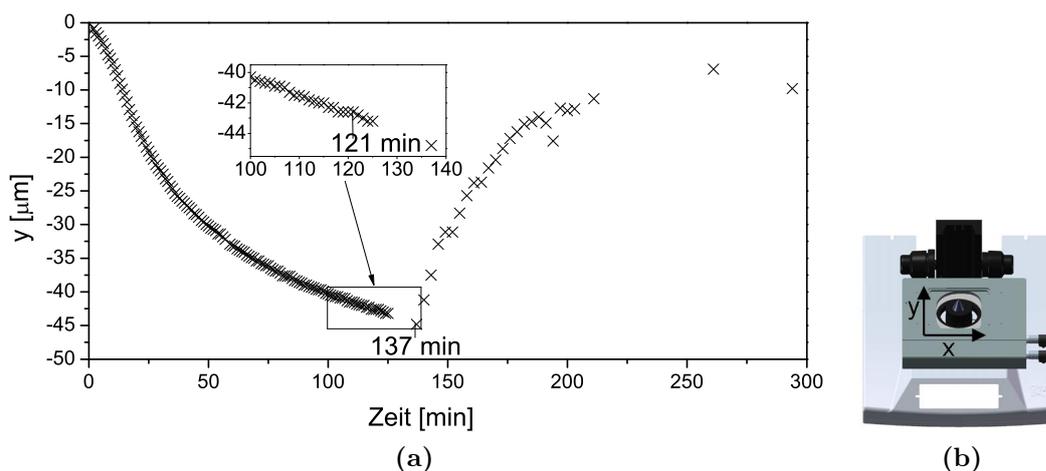


Abbildung 3.3.2.: (a) Veränderung der Strahlposition bei Erwärmung des Mikroskops durch die im visuellen Modus eingesetzte Beleuchtung bei einer Intensität von 30 % mit anschließender Bewegung in die entgegengesetzte Richtung während der Abkühlung nach dem Ausschalten der Beleuchtung. (b) Anordnung der Achsen.

zum Überprüfen der Strahlposition das Licht für jeweils etwa 10 Sekunden eingeschaltet werden musste, wurden die Ergebnisse verfälscht, weshalb die Anfangsposition nicht erreicht wurde - bei einer Gesamtverschiebung von $(32,0 \pm 0,7) \mu\text{m}$ stellte sich nach 60 Minuten des Abkühlens (nach insgesamt 197 Minuten) ein Gleichgewicht ein. Als nach 66 Minuten (insgesamt 203 Minuten) der zeitliche Abstand der Messungen erhöht wurde, wurde auch die Verschiebung in Richtung der Anfangsposition größer.

Bei Erwärmung konnte auch eine leichte, ebenfalls eindeutig thermisch bedingte Verschiebung um $(1,5 \pm 1,0) \mu\text{m}$ in die negative x -Richtung festgestellt werden.

Um die Probleme durch die Erwärmung zu umgehen, wurde der Kondensor bei kaltem Mikroskop justiert, unten stets die $25 \mu\text{m}$ -Blende verwendet, im visuellen Modus eine möglichst geringe Lichtintensität gewählt und vor Beginn der IR-Messungen eine Stunde abgewartet sowie die Signalintensität der Einzelspektren überprüft.

Um das Problem endgültig zu lösen wurde eine LED-Beleuchtung mit einer Leistung von 3 W eingebaut, leider war dies jedoch erst nach Abschluss der Messungen möglich. Die LED ist über eine Konstantstromquelle am Mikroskop angeschlossen, dementsprechend ist sie nicht dimmbar. Leider ist auch mit der LED noch eine Bewegung des Strahls feststellbar, etwa 135 Minuten nach dem Einschalten (mit 30 % der Maximalspannung von

3. Experimentelle Grundlagen

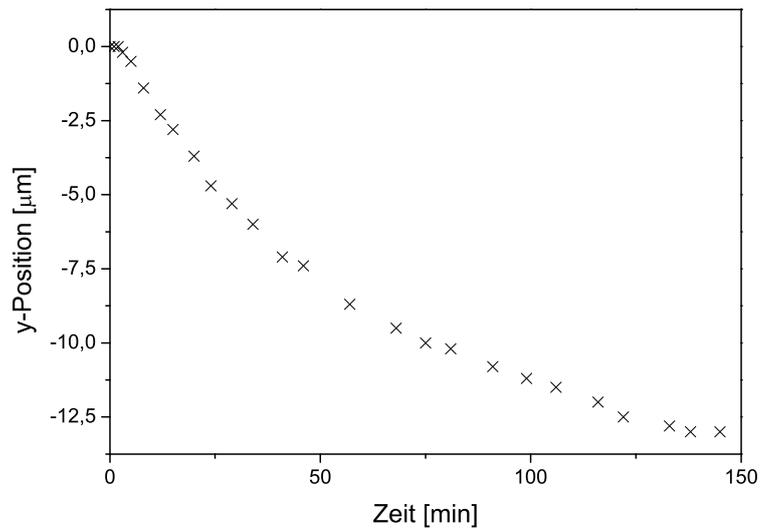


Abbildung 3.3.3.: Verschiebung der Strahlposition nach Einschalten der LED

12 V) stellte sich ein Gleichgewicht bei $(13,0 \pm 0,7) \mu\text{m}$ ein. Immerhin ist dies weniger als ein Drittel des ursprünglichen Wertes, außerdem benötigt man selten mehr als acht Minuten zum Auffinden eines passenden Drahtes und die Verschiebung in dieser Zeit liegt bei etwa $1,3 \mu\text{m}$, was noch akzeptabel ist. Eine sehr schwache Abhängigkeit zwischen Helligkeit und Spannung kann festgestellt werden, und tatsächlich verschiebt sich der Strahl bei Beleuchtung mit Maximalspannung um insgesamt $(15,3 \pm 0,7) \mu\text{m}$. Es ist möglich, dass die Erwärmung nicht von der LED, sondern von der im Mikroskop eingebauten Spannungsversorgung derselben verursacht wird, dies ließe sich durch Betrieb mit einer externen Spannungsquelle überprüfen, was jedoch nicht gemacht wurde.

3.3.3. Mechanische Stabilität

Das eingesetzte Mikroskop ist mechanisch nicht sehr stabil; unabhängig davon, wo man das Mikroskop berührt, kann es bereits bei geringen Kräften zu Strahlverschiebungen¹⁰ um mehrere Mikrometer kommen. Wird das Mikroskop nicht berührt, kommt es durch Vibrationen¹¹ zu einer Bewegung mit einer Amplitu-

¹⁰Vermutlich bewegt sich eher der Detektor denn der Strahl, was jedoch nichts am Problem ändert.

¹¹Diese sind unvermeidlich, da der Tisch, auf welchem das Mikroskop steht, mit einem Tisch verbunden ist, auf welchem eine Vakuumkammer angebracht wird, deren Pumpen ständig eingeschaltet sein müssen. Kammer und Mikroskop müssen zusammen bleiben,

3.3. Unzureichende Justierbarkeit und Stabilität des IR-Strahls

de von etwa $0,5 \mu\text{m}$, Erschütterungen des Tisches vergrößern die Amplitude, es ist allerdings schwer, das Ausmaß hiervon zu quantifizieren - im Normalfall wird sie nicht mehr als verdoppelt. Werden die Türen des Plexiglaskastens geöffnet, um die Position des Kondensors zu ändern, kann sich der Strahl um bis zu $5 \mu\text{m}$ verschieben - allerdings nimmt er bei vollständig geöffneten Türen¹² dieselbe Position ein, wie bei geschlossenen Türen, eine Justierung des Kondensors ist also dennoch möglich. Die Vibrationen sind nicht nur beim Einsatz kleiner Blenden problematisch, sondern auch bei aktivierter Linearisierung des MCT-Detektors. Bei hohen Intensitäten verhält sich der Detektor nicht mehr linear, weshalb eine Software verwendet wird, welche den dadurch entstehenden Fehler ausgleichen kann. Die Vibration des Mikroskops führt zu einer verhältnismäßig niederfrequenten Oszillation der Signalstärke, welche bei eingeschalteter Linearisierung nach der Fourier-Transformation zu einem Offset führt. Werden mehrere Messungen ohne Probe durchgeführt, erhält man also zufällig um 100 % verteilte Linien, deren maximaler Versatz von der Stärke der Vibration abhängig ist. Da die Linearisierung bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht eingeschaltet war, ist dies zwar eigentlich irrelevant, doch ließe sich damit möglicherweise die Stabilität des alten Kondensorhalters mit der des Neuen vergleichen. Leider konnte dieser Vergleich nicht durchgeführt werden, da bei der Aufnahme der Spektren unter Verwendung des alten Kondensorhalters die UHV-Kammer mit ihren stets laufenden Pumpen vom Mikroskop entkoppelt wurde, während dies zur Überprüfung des neuen Halters aufgrund laufender Messungen in der Kammer nicht möglich war. Es stellt sich zwar heraus, dass das Ausmaß des Versatzes mit neuem Halter und angeschlossener UHV-Kammer etwa vier mal so groß ist, wie mit altem Halter und ohne Kammer, dies erlaubt jedoch keinen Vergleich der Stabilität vor und nach der Modifikation des Mikroskops.

da beide am selben FTIR-Spektrometer angeschlossen sind.

¹²Bei einer "vollständig geöffneten" Tür liegt ein Öffnungswinkel von 180° vor.

3. Experimentelle Grundlagen

4. Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel befasst sich mit der Auswertung der Drahtspektren, in Abschnitt 4.1 wird kurz auf die Grundlagen zur Auswertung eingegangen, Abschnitt 4.2 behandelt den Vergleich zwischen einzelnen und doppelten Drähten und in Abschnitt 4.3 werden schließlich glatte und poröse Drähte miteinander verglichen.

4.1. Grundlegendes

In diesem Abschnitt werden die Abmessungen der Drähte (4.1.1) und die zur Auswertung der Spektren verwendete Methode (4.1.2) vorgestellt, außerdem wird untersucht, ob die Annahme, dass Zinksulfid eine im infraroten Spektralbereich konstante dielektrische Funktion besitzt, gerechtfertigt ist (4.1.3).

4.1.1. Äußere Abmessungen der untersuchten Nanodrähte

Um die spektroskopierten glatten Drähte im REM (siehe 3.1.3) wieder auffindbar zu machen, wurde notiert, in welcher Gitterzelle (siehe 3.1.2) sie sich befinden und ihre Position und Ausrichtung in Relation zu den Eckpunkten derselben vermerkt. Leider zeigte sich, dass diese Vorgehensweise unzureichend ist, da nur sieben von zehn wiedergefunden werden konnten. Für die porösen Drähte wurde zusätzlich je ein Übersichtsbild aufgenommen und die Position darin eingetragen, was das Auffinden im REM sehr einfach machte.

Mit einer Ausnahme weisen die glatten Drähte einen Durchmesser von (81 ± 3) nm auf, welcher bei allen bis auf einen über die gesamte Länge kaum variiert (siehe Abbildung 4.1.1), die Längen (entlang der Drähte gemessen) liegen zwischen 2,3 μm und 2,9 μm und die meisten sind leicht gebogen - geknickt ist allerdings kein Draht. Einer der Drähte misst nur 50 nm im Durchmesser, was bedeutet, dass die von ihm stammenden Daten nicht mit denen der anderen Drähte vergleichbar sind. Da es der einzige Draht mit stark von 80 nm abweichendem Durchmesser ist und das Verhalten der Drähte

4. Ergebnisse und Diskussion

stark schwankt, ist es auch unsinnig, sein Spektrum mit denen der anderen zu vergleichen, weshalb er nicht weiter betrachtet wird.

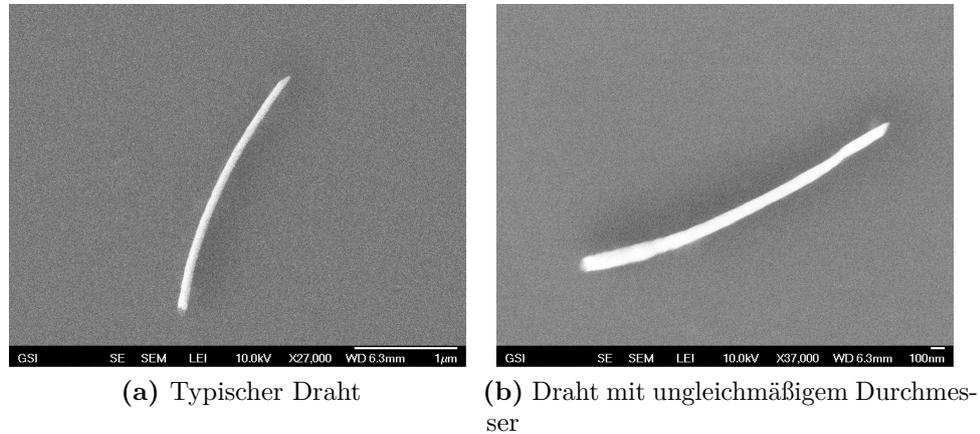


Abbildung 4.1.1.: Die meisten glatten Drähte haben einen wenig schwankenden Durchmesser, in (b) ist die einzige Ausnahme gezeigt.

Die Längen der untersuchten porösen Drähte liegen zwischen $1,4 \mu\text{m}$ und $3,5 \mu\text{m}$. Die Durchmesser schwanken stärker, als die der Glatten, da sie sich beim Herstellungsprozess zusammenziehen (siehe 3.1.1), was nicht immer im gleichen Maße geschieht, weshalb ein Durchschnittswert von $(81 \pm 14) \text{nm}$ angegeben werden muss. Auch im Verlauf eines einzigen Drahtes ändert sich der Durchmesser oft stark, wobei auffällt, dass die dünneren Partien glatter aussehen, als diejenigen mit großem Durchmesser. Es lässt sich auch leicht erkennen, dass die Porosität mit einer erhöhten Brüchigkeit einhergeht; die meisten Drähte weisen Knicke in ihrem Verlauf auf, wobei interessanter Weise die Stücke dazwischen sehr gerade sind, und zwei sehen sogar zerborsten aus - letztere wurden in den folgenden Auswertungen außer Acht gelassen. Ein Draht mit ungleichmäßigem Durchmesser, einem Knick und einem Bruch ist in Abbildung 4.1.2b zu sehen. Außerdem sind die unteren Enden teilweise glatt, da bereits durch das Sputtern Material in die Kanäle der zur Herstellung der Drähte verwendeten Folie (siehe 3.1.1) eindringen kann, welches kein Silber enthält und somit nach der Behandlung mit Salpetersäure nicht porös wird. Darüberhinaus sind an ihnen vereinzelt sehr kurze, dünne Drähte angelagert, deren Herkunft zur Zeit nicht bekannt ist, welche jedoch aufgrund ihrer viel kleineren Abmessungen vermutlich keinen merklichen Einfluss auf die Transmissionsspektren haben. In 4.1.2c ist ein Draht mit den beiden letztgenannten Defekten abgebildet.

In Abbildung 4.1.2a ist eine hochaufgelöste Aufnahme der noch nicht von der Goldelektrode abgelösten Drähte¹ dargestellt.

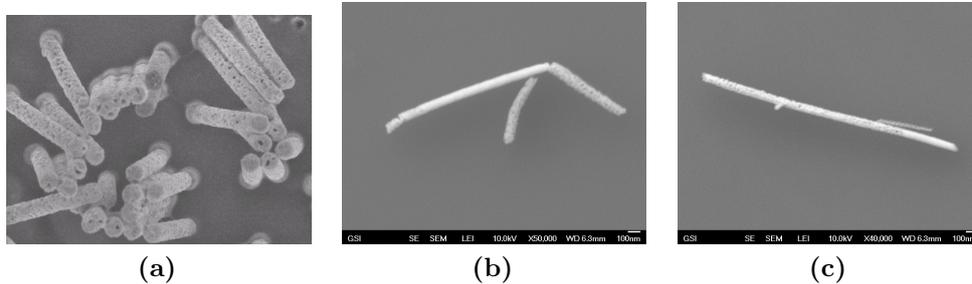


Abbildung 4.1.2.: (a) Poröse Drähte auf Goldelektrode. (b) Geknickter und gebrochener Draht, dessen Durchmesser und Porosität stark schwanken. (c) Angelagerter, kleinerer Draht, das glatte Anfangsstück des großen Drahtes stammt vom Sputtern

Bei sechs der sechzehn spektroskopierten porösen Drähte hat sich im REM herausgestellt, dass es sich um doppelte handelt, also um zwei Drähte, welche über- oder nebeneinander liegen, wobei sie interessanterweise stets parallel zueinander ausgerichtet sind².

In Abbildung 4.1.3 sind typische Beispiele gezeigt. Im visuellen Modus des Infrarotmikroskops lässt sich nicht erkennen ob ein einzelner Draht oder ein Paar vorliegt, und somit gibt es bei jeder Messreihe einige doppelte Drähte, weshalb die Vergleichbarkeit ihrer Spektren mit denen einzelner Drähte untersucht werden soll.

4.1.2. Auslesen der Ergebnisse

Da die gemessenen Spektren leider ein sehr starkes Rauschen aufweisen, ist es schwierig, genaue Werte für die ausgelesenen Größen anzugeben.

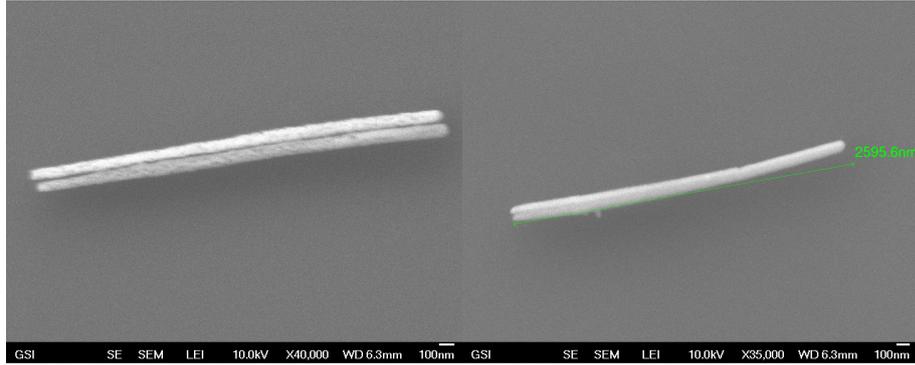
Um die Genauigkeit etwas zu erhöhen, wurden die Transmissionsspektren im Bereich der Grundmode mit einem asymmetrischen Linienprofil gefittet (siehe Abb. 4.1.4) und daraus Lage und Halbwertsbreite der Resonanz errechnet.

Verwendet wurde hierbei folgende Formel [18]:

¹Die Auflösung der mit dem Rasterelektronenmikroskop gemachten Aufnahmen ist bei einem gut leitenden Untergrund wie Gold deutlich höher, als bei ZnS, dementsprechend sind die Poren auf dem genannten Bild sehr gut sichtbar.

²Bei den glatten Drähten scheint die Quote vergleichbar hoch zu sein; drei von zehn sind vermutlich doppelt, doch da es sich zugleich um Drähte handelt, welche im REM nicht eindeutig identifiziert werden konnten, wäre eine Auswertung derselben sinnlos.

4. Ergebnisse und Diskussion



(a) Nebeneinander liegende Drähte (b) Übereinander liegende Drähte

Abbildung 4.1.3.: Verschiedene Anordnungen von Drahtpaaren, interessanterweise wurde kein einziges Paar gefunden, bei welchem die Drähte nicht näherungsweise parallel zueinander sind.

$$I = I_{\text{offset}} - I_0 \frac{(2(\omega - \omega_0)/\Gamma + q)^2}{(2(\omega - \omega_0)/\Gamma)^2 + 1}, \quad (4.1.1)$$

wobei zu beachten ist, dass die darin enthaltenen Parameter in diesem Zusammenhang keinerlei physikalische Bedeutung haben, I_{offset} , ω_0 und Γ **nicht** Offset, Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite entsprechen, das Profil sich jedoch trotzdem sehr gut als Fit-Funktion für die Grundmode eignet und man die gewünschten Größen aus den Fit-Parametern errechnen kann.

Für die Resonanzfrequenz ω_{res} erhält man durch Nullsetzen der Ableitung nach ω :

$$\omega_{\text{res}} = \omega_0 + \frac{\Gamma}{2q} \quad (4.1.2)$$

Für große ω geht I gegen $I_{\text{offset}} - I_0$, da $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{(2(\omega - \omega_0)/\Gamma + q)^2}{(2(\omega - \omega_0)/\Gamma)^2 + 1} = 1$. Wird hiervon $I(\omega_{\text{res}})$ abgezogen, erhält man die Tiefe h^3 der Kurve in Resonanz:

³ h wird so berechnet, um Offsets auszuschließen. Im Prinzip müsste die Abschattung berücksichtigt werden, das heißt, die 100 %-Linie sollte um die Abschattung über $I_{\text{offset}} - I_0$ liegen. Diese sollte unter 0,5 % betragen, sie zu ignorieren kann also zu einem Fehler von bis zu 20 % führen. Grundsätzlich werden dadurch allerdings sämtliche

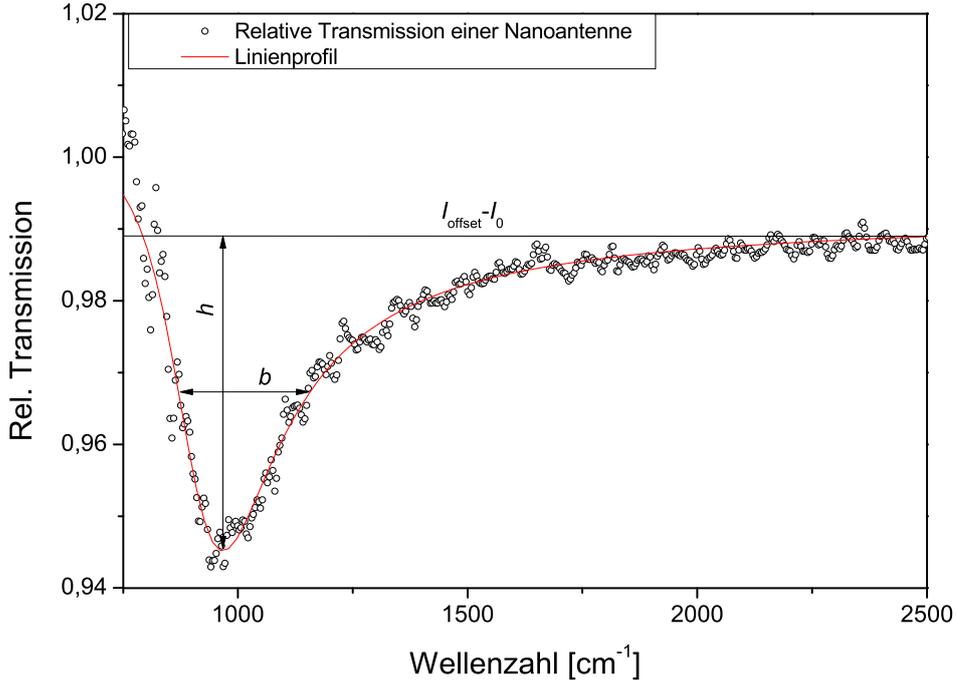


Abbildung 4.1.4.: Fit eines asymmetrischen Linienprofils an das Transmissionsspektrum eines einzelnen Drahtes im Bereich der Hauptresonanz

$$h = I_0 \left(\frac{2(\omega_{\text{res}} - \omega_0)/\Gamma + q}{2(\omega_{\text{res}} - \omega_0)/\Gamma + 1} - 1 \right) \quad (4.1.3)$$

Nach auflösen von $I(\omega)$ nach ω lassen sich zwei Werte von $\omega(\frac{h}{2})$ ausrechnen. Ihre Differenz ist die Halbwertsbreite b :

$$b = \frac{\sqrt{(-I_0[(1 - h/2)q^2 + I_{\text{offset}}(q^2 + 1) - (1 - h/2)] - [(1 - h/2) - I_{\text{offset}}]^2)\Gamma}}{(I_{\text{offset}} - (1 - h/2) - I_0)} \quad (4.1.4)$$

h unterschätzt. Bei den zu h proportionalen Extinktionsquerschnitten erzeugt das Ignorieren der Abschattung also einen für alle Drähte gleichen Offset, zu dem noch ein deutlich kleinerer, von den Abmessungen abhängiger Fehler kommt. Dieser sollte unter 4 % liegen. Der generelle Verlauf der Extinktionsquerschnitte wird also um höchstens 4 % verfälscht, was vernachlässigt werden kann, da der Fehler von $\sigma_{\text{ext}}/\sigma_{\text{geo}}$ sowieso mit 10 % angegeben ist. Die Berechnung der Halbwertsbreiten ist allerdings korrekt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Mithilfe des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes lassen sich aus den Fehlern der Fit-Parameter die Fehler der errechneten Werte abschätzen.

Für die Auswertung höherer Moden wurde das Spektrum mit dem Savitzky-Golay-Algorithmus über 25 Messpunkte geglättet. Da sie nur wenig stärker ausgeprägt sind, als das Rauschen, kann allerdings nur die Resonanzfrequenz ausgelesen werden.

4.1.3. Dielektrische Konstante des Probenträgers

Um zu verifizieren, dass die Annahme, ε_{ZnS} sei konstant, mit hinreichend hoher Genauigkeit erfüllt ist, wurde für die glatten Drähte die Resonanzfrequenz der Hauptresonanz über die Drahtlänge aufgetragen (Das Ergebnis ist im Abschnitt 4.3.2 in Abbildung 4.3.2 zu sehen) und je ein Novotny-Fit (siehe Gleichung 2.2.3) mit der Annahme $\varepsilon_{ZnS} = 4,84$ und unter Verwendung der genaueren Sellmeier-Gleichung mit aus [9] entnommenen Parametern (siehe 2.2.1) durchgeführt. Für den Radius wurde der Durchschnittswert der per REM bestimmten Drahtradien eingesetzt, der Fehler hiervon konnte in der Rechnung leider nicht berücksichtigt werden. Die Ergebnisse sind:

	Mit $\varepsilon_{ZnS} = \text{konst}$	Unter Verwendung der Sellmeier-Gleichung
ε	3,48	3,42
$\Delta\varepsilon$	0,10	0,10
f	0,64	0,63
Δf	0,02	0,03

Tabelle 4.1.: Ergebnisse der Novotny-Fits

Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die Ergebnisse gleich, es kann also mit einer dielektrischen Konstante von 4,84 gerechnet werden. Man sieht auch, dass bei glatten Drähten eine starke Kopplung zwischen Probe und Substrat vorliegt, $\varepsilon_{\text{eff}} \approx \frac{\varepsilon_{ZnS}+1}{2}$ um mehr als 20 % von der Realität abweicht und somit keine sehr gute Näherung ist.

4.2. Vergleich poröser Einzel- und Doppeldrähte

Dieser Abschnitt behandelt die Unterschiede zwischen Spektren einzelner Drähte und solchen, welche von zwei neben- oder übereinander liegenden Drähten stammen. Da sich bei den glatten Drähten das Wiederfinden im REM als sehr schwer erwiesen hat (siehe 3.1.2) und dort deshalb keine verwertbaren

4.2. Vergleich poröser Einzel- und Doppeldrähte

Spektren doppelter Drähte vorliegen, werden für diesen Vergleich die porösen Drähte herangezogen.

4.2.1. Korrekte Bestimmung der Drahtlänge

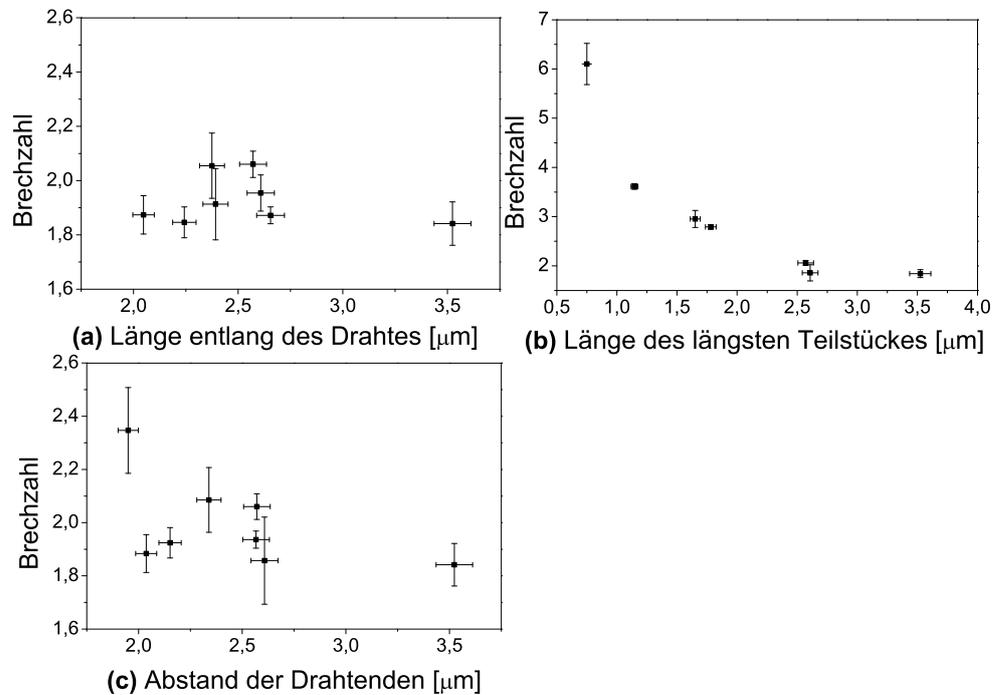


Abbildung 4.2.1.: Berechnung der mittleren Brechzahlen bei verschiedenen Methoden der Längenbestimmung

Ein für sämtliche Auswertungen wichtiger Parameter ist die Drahtlänge. Ihre Bestimmung ist nicht so einfach, wie es zunächst scheint; zum einen sind viele der Drähte geknickt, zum anderen sind bei den doppelten Drähten meist solche mit sehr unterschiedlicher Länge gepaart. Um die Frage zu beantworten, was als Drahtlänge anzugeben ist, wurde der mittlere Brechungsindex $n = \overline{n_m}$, $n_m = \frac{m\lambda}{2L}$ (m : Nummer der Mode, λ : Wellenlänge im Vakuum, L : Drahtlänge) der Drähte in Resonanz über die mit verschiedenen Methoden ermittelte Länge der Drähte aufgetragen und die Verteilung der Ergebnisse betrachtet, wobei der Fehler von n als die Hälfte der Differenz zwischen maximalem und minimalem Wert von n_m definiert und der der Länge auf 2,5 % geschätzt wurde.

Die Länge einzelner Drähte wurde auf drei Arten bestimmt:

4. Ergebnisse und Diskussion

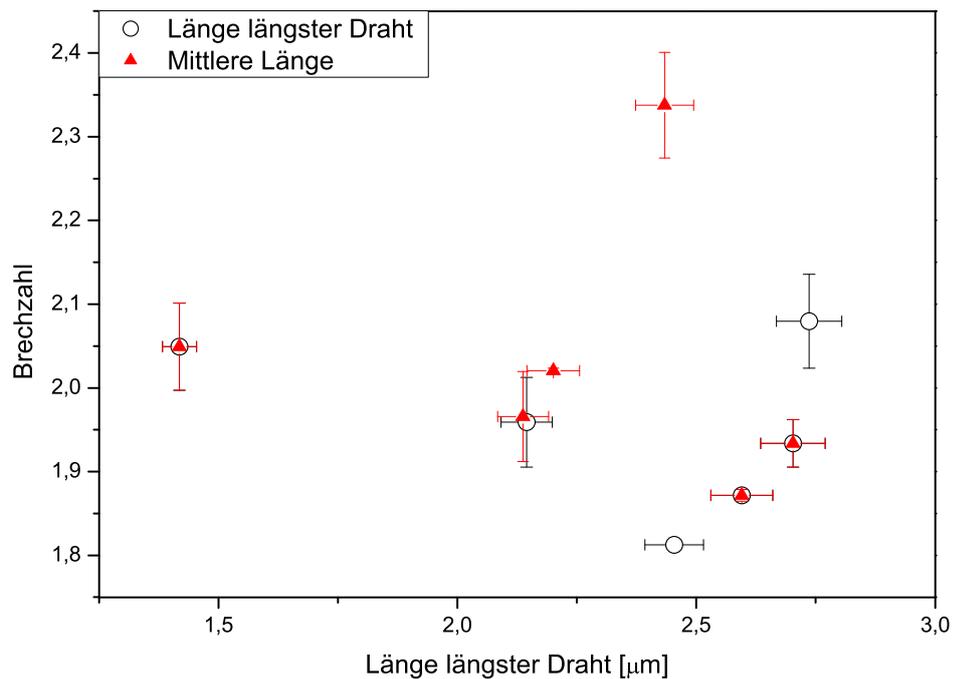


Abbildung 4.2.2.: Vergleich der Brechzahlen bei Rechnung mit der mittleren Länge und mit der des längsten Drahtes.

1. Durch Addition der Längen aller Teilstücke **(a)**
 2. Durch Projektion des Drahtes in die Polarisationssebene, also der Messung des Abstandes zwischen den Drahtenden **(c)**
 3. Durch Messung des längsten Teilstückes **(b)**
- Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.2.1 zu sehen.

Der Novotny-Gleichung (2.2.3) zufolge sollte ein lineares Verhältnis zwischen Drahtlänge und Resonanzfrequenz vorliegen. Demzufolge müsste der Brechungsindex konstant sein, was bei Methode 1 am besten erfüllt zu sein scheint. Der Unterschied zwischen Methode 1 und 2 ist zwar gering, was jedoch daran liegt, dass nur bei einem der Drähte ein großer Unterschied zwischen der mit ihnen bestimmten Länge vorliegt - und bei diesem Draht weicht das mit Methode 2 bestimmte Ergebnis stark vom Mittelwert ab. Somit weisen die Ergebnisse darauf hin, dass die Gesamtlänge des Drahtes tatsächlich seine Resonanzfrequenz bestimmt, auch wenn deutlich mehr Drähte untersucht werden müssten, um dies mit Sicherheit sagen zu können. Für alle weiteren Auswertungen wird diese Methode gewählt. Dass nicht sicher ist, ob sie wirklich korrekt ist, kann vernachlässigt werden, da wie bereits

4.2. Vergleich poröser Einzel- und Doppeldrähte

erwähnt in den meisten Fällen sowieso kein großer Unterschied zwischen den mit den ersten beiden Methoden ermittelten Drahtlängen vorliegt. Der hyperbelförmige Verlauf der Kurve bei Methode 3 erklärt sich daraus, dass die Drahtlängen und somit auch die Resonanzfrequenzen näherungsweise konstant sind, sodass für den errechneten Brechungsindex gilt: $n_m \approx \frac{m\bar{\lambda}_m}{2l_m}$, was eine Hyperbel beschreibt. Dabei ist $\bar{\lambda}_m$ die Durchschnittsresonanzwellenlänge und l_m die Teilstücklänge.

Was die bei den doppelten Drähten anzugebende Drahtlänge angeht, so muss zunächst festgehalten werden, dass es zumindest beim gegebenen Verhältnis von Signal zu Rauschen nicht möglich ist, ein von zwei Drähten stammendes Spektrum in die Spektren der beiden einzelnen Drähte zu zerlegen. Es muss also eine Länge für zwei Drähte mit unterschiedlichen Abmessungen angegeben werden. Es wurden zwei Ansätze verglichen (siehe Abb. 4.2.2), in einem Falle wurde davon ausgegangen, dass das Signal vom längeren Draht dominiert wird und deshalb mit seiner Länge gerechnet, im anderen Falle wurde mit dem Mittelwert der Längen der Drähte gerechnet.

Nachdem bei nur zweien der sechs Drahtpaare signifikante Längenunterschiede vorhanden sind, ist es nicht möglich, eine sichere Aussage bezüglich der anzugebenden Länge zu treffen, es scheint allerdings so zu sein, dass das Signal vom längsten Draht dominiert wird.

4.2.2. Qualitativer Vergleich typischer Spektren

In Abbildung 4.2.3 sind typische, bei etwa 5000 cm^{-1} auf eins normierte Spektren⁴ einzelner und doppelter Drähte gezeigt. Die unterschiedliche Lage der Resonanzen liegt an der leicht verschiedenen Länge der Drähte [Einzeldraht: $(2,57 \pm 0,06) \mu\text{m}$. Drahtpaar: $L_1 = (2,45 \pm 0,06) \mu\text{m}$, $L_2 = (1,95 \pm 0,05) \mu\text{m}$], beim Drahtpaar fällt der etwas vergrößerte Peak bei etwa 2920 cm^{-1} , welcher von Verunreinigungen herrühren dürfte - in diesem Bereich liegt eine CH-Bande - und das etwas tiefere Minimum auf. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Kurve in x -Richtung verschoben und die Lage des Minimums an die des Spektrums des einzelnen Drahtes angepasst, wobei deutlich wird, dass im generellen Kurvenverlauf kaum Unterschiede bestehen.

⁴Aufgrund unterschiedlicher Substratstärke an Proben- und Hintergrundposition kann im Transmissionsspektrum ein Offset vorliegen. Da bei 5000 cm^{-1} kein vom Draht ausgehendes Signal mehr zu sehen und das Rauschen des Spektrums noch relativ klein ist, ist es sinnvoll, die Spektren dort auf den Wert eins zu schieben.

4. Ergebnisse und Diskussion

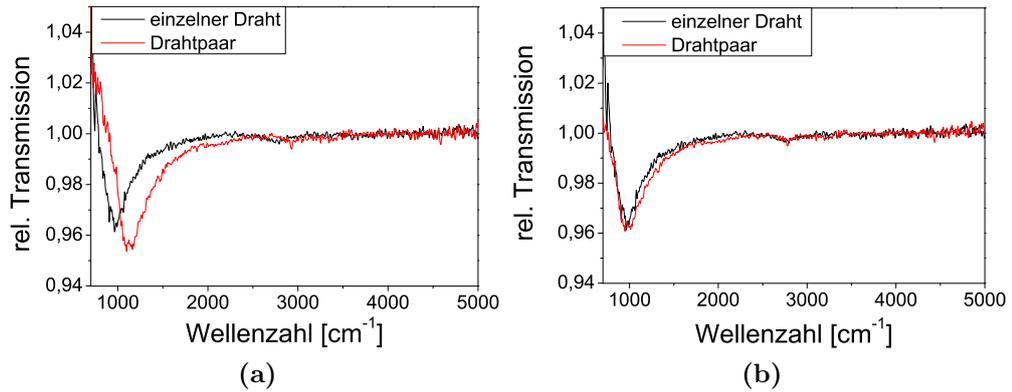


Abbildung 4.2.3.: (a) Vergleich typischer Spektren einzelner und doppelter Drähte. Die Extinktion der doppelten Drähte scheint erhöht zu sein. (b) Verschiebung des Spektrums des Drahtpaares in x -Richtung und Stauchung in y -Richtung, sodass beide Kurven übereinanderliegen - keine Unterschiede erkennbar.

4.2.3. Vergleich der Resonanzwellenlängen

In Abbildung 4.2.4 sind die Resonanzwellenlängen der m -ten Mode $\lambda_m = \frac{1}{\omega_m[\text{cm}^{-1}]}$ in Abhängigkeit von der Drahtlänge⁵ für einzelne und doppelte Drähte sowie lineare Anpassungen über sämtliche Drähte eingezeichnet. Die Werte schwanken zwar recht stark um die Anpassungen, doch können keinerlei signifikante Unterschiede zwischen den Verteilungen der Punkte ausgemacht werden. Aus den in der Hauptresonanz durchgeführten Novotny-Fits erhält man:

	alle Drähte	einzelne Drähte	doppelte Drähte
ε_{eff}	2,97	2,87	3,01
$\Delta\varepsilon_{\text{eff}}$	0,08	0,12	0,12
f	0,51	0,49	0,52
Δf	0,01	0,01	0,02

Tabelle 4.2.: Ergebnisse der Novotny-Fits

Auch hier sind die Unterschiede nicht signifikant, zumal es nicht möglich ist, beim Fitten die Fehler der Resonanzwellenlängen zu berücksichtigen, die Fehler der errechneten Werte also vermutlich leicht unterschätzt sind. Es scheint, dass $\varepsilon_{\text{eff}} \approx \frac{\varepsilon_{\text{ZnS}} + 1}{2}$ bei porösen Drähten eine gute Näherung ist. Es ist allerdings

⁵Aufgrund der Ergebnisse von 4.2.1 wurde die Gesamtlänge der Drähte betrachtet.

4.2. Vergleich poröser Einzel- und Doppeldrähte

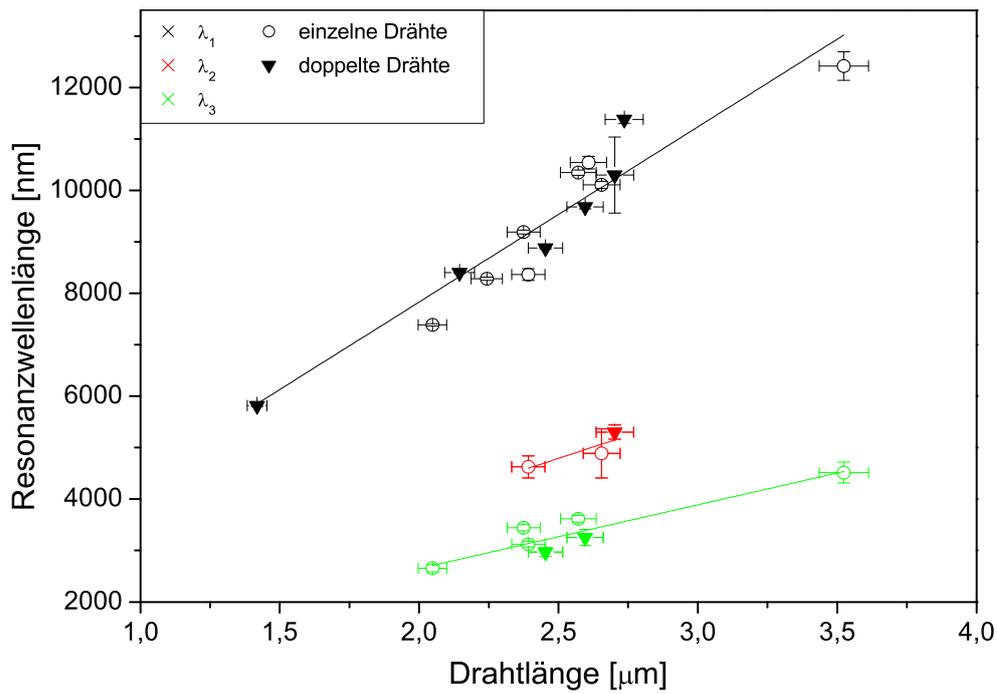


Abbildung 4.2.4.: Resonanzwellenlängen der ersten drei Moden einzelner und doppelter Drähte. Die eingezeichneten linearen Anpassungen beziehen sich auf sämtliche Drähte.

4. Ergebnisse und Diskussion

zu beachten, dass die Novotny-Gleichung für massive, zylinderförmige Drähte hergeleitet wurde, weshalb es möglich ist, dass die berechneten Werte für ε_{eff} und f falsch sind. An der Tatsache, dass sich die Resonanzfrequenzen einzelner und doppelter poröser Drähte nicht signifikant unterscheiden, ändert dies jedoch nichts.

4.2.4. Extinktionsquerschnitte

Nach [1] kann der Extinktionsquerschnitt der Nanodrähte über

$$\sigma_{\text{ext}} \approx A_0(1 - T_{\text{rel}}) \frac{n_{\text{subst}} + 1}{2} \quad (4.2.1)$$

abgeschätzt werden. Dabei wird die relative Transmission mit T_{rel} , die Beleuchtungsfläche mit A_0 und der Brechungsindex des Substrates mit n_{subst} bezeichnet. Zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren unterschiedlich langer Drähte wird das Ergebnis noch durch den geometrischen Extinktionsquerschnitt geteilt:

$$\frac{\sigma_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{geo}}} \approx \frac{A_0}{LD} (1 - T_{\text{rel}}) \frac{n_{\text{subst}} + 1}{2}. \quad (4.2.2)$$

Mit Drahtlänge L und -durchmesser D . $\frac{\sigma_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{geo}}} = 1$ entspricht dem Schattenwurf des Drahtes, wird $\frac{\sigma_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{geo}}} > 1$, verursacht der Draht eine Feldverstärkung, deren mittlere Größe im Fernfeld über $F \approx \sqrt{\frac{\sigma_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{geo}}}}$ abgeschätzt werden kann[19]. Die Nahfeldverstärkung liegt über diesem Wert, kann jedoch nicht aus den gemessenen Größen errechnet werden.

An dieser Stelle soll $\frac{\sigma_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{geo}}}$ in Resonanz verglichen werden. Die Fehler der Extinktionsquerschnitte können zwar prinzipiell aus den Parametern des Fits mit einem asymmetrischen Linienprofil (siehe Abschnitt 4.1.2) berechnet werden, es zeigt sich jedoch, dass die ausgegebenen Fehler für diese Parameter teilweise absurd niedrig sind (zum Beispiel 10^{-30} %). Deshalb wurde der größte berechnete Fehler für alle Werte übernommen, dieser liegt bei 10 %. Es sind allerdings nur die Werte in der Grundmode bei Wellenzahlen zwischen 850 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} hinreichend genau - unter 850 cm^{-1} beginnt das Signal aufgrund der sinkenden Empfindlichkeit des Detektors und der abnehmenden Transparenz des Substrates schwächer und das Rauschen somit stärker zu werden, während es bei allzu kurzen Drähten schwer ist, die Polarisation der Strahlung korrekt einzustellen. Bei höheren Moden ist $\frac{\sigma_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{geo}}}$

4.2. Vergleich poröser Einzel- und Doppeldrähte

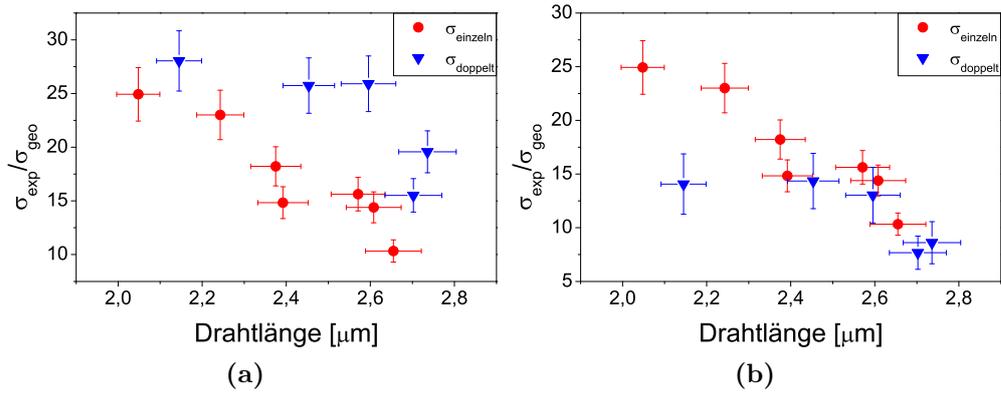


Abbildung 4.2.5.: (a) $\frac{\sigma_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{geo}}}$ von doppelten und einzelnen Drähten. Letztere liefern meist ein schwächeres Signal. (b) $\frac{\sigma_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{geo}}}$ bei Normierung mit der Summe der Flächen beider Drähte bei den Drahtpaaren.

kleiner als der Fehler durch Rauschen und Offset.

Wie in Abbildung 4.2.5a zu sehen, wird $\frac{\sigma_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{geo}}}$ für kürzere Drähte höher. Bei Messungen von Anordnungen vieler Drähte ergibt sich ein gegenteiliges Bild [1], die Abnahme von $\frac{\sigma_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{geo}}}$ mit der Drahtlänge liegt also vermutlich nicht an den Drähten selbst. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist die Zunahme der Absorption durch das Substrat und die Abnahme der Empfindlichkeit des Detektors bei höheren Wellenlängen, dagegen spricht jedoch, dass diese erst bei den Resonanzfrequenzen von Drähten mit Längen über 2,5 μm relevant werden, während der Verlauf der Messpunkte durchgängig recht linear ist. Eine weitere mögliche Ursache ist die Beugung; der Strahl wird auf einen Kreis mit 25 μm Durchmesser fokussiert, betrachtet wird eine Fläche mit einem Durchmesser von 8,3 μm , was in der selben Größenordnung liegt, wie die Resonanzwellenlängen (bei den hier betrachteten Drähten liegen diese zwischen 7 μm und 11 μm). Durch die Beugung wird A_0 erhöht und somit das berechnete $\frac{\sigma_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{geo}}}$ abgesenkt, und zwar umso stärker, je höher die Wellenlänge ist. Da bei Untersuchungen vieler, auf einer großen Fläche verteilter Drähte deutlich größere Blenden eingesetzt werden, tritt dort dieser Effekt nicht auf. Die Werte doppelter Drähte sind oftmals stark erhöht, was daran liegen könnte, dass der geometrische Extinktionsquerschnitt unterschätzt wird, wenn nur von einem Draht ausgegangen wird. Wird zur Normierung bei den Drahtpaaren die Gesamtfläche der Drähte verwendet, zeigt sich tatsächlich eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Abb. 4.2.5b), im Vergleich mit den SEM-Aufnahmen stellt sich jedoch heraus, dass die Zunahme des Extinktionsquerschnittes nicht

4. Ergebnisse und Diskussion

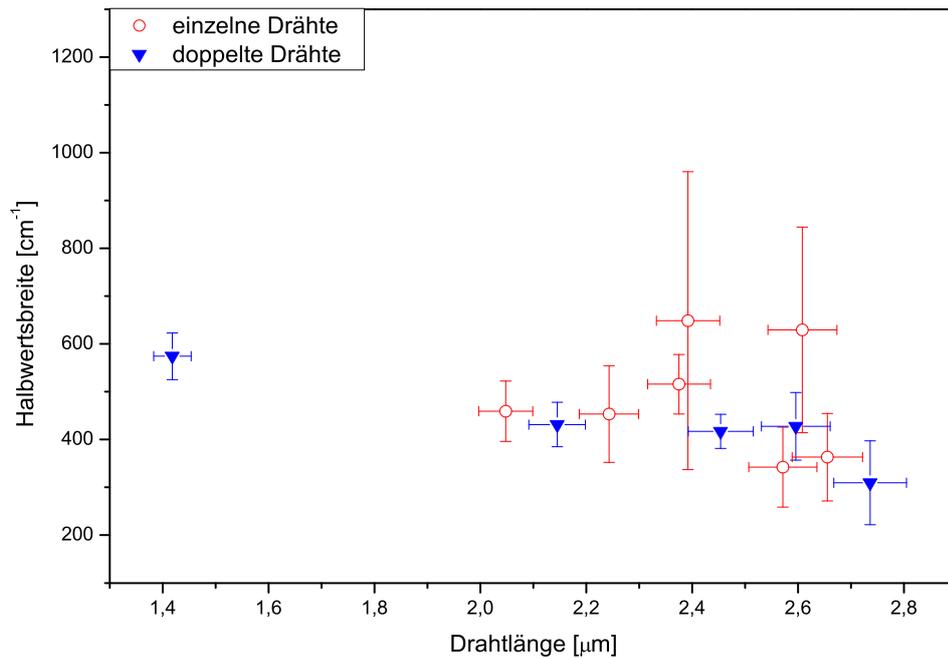


Abbildung 4.2.6.: Halfwertsbreiten einzelner und doppelter Drähte

davon abhängt, ob die Drähte neben- oder übereinander liegen; der einzige Messpunkt der Drahtpaare, welcher bei Normierung mit der Fläche eines Drahtes eine bessere Übereinstimmung mit den Werten der einzelnen Drähte aufweist, stammt von zwei nebeneinander liegenden Drähten gleicher Länge, während beispielsweise der Punkt bei 2,595 μm, welcher bei Normierung mit der Fläche beider Drähte sehr gut zu den Extinktionsquerschnitten der Einzeldrähte passt, von zwei übereinander liegenden Drähten stammt, deren Abschattung also eher der eines Drahtes entspricht (siehe Abb. 4.1.3b).

4.2.5. Halfwertsbreiten

In Abbildung 4.2.6 sind die Halfwertsbreiten der Grundmode über die Länge der Drähte aufgetragen. Die Halfwertsbreiten sind annähernd konstant, einzig ab einer Länge von 2,5 μm werden die Werte kontinuierlich geringer, was jedoch am Messaufbau liegt und nicht am Verhalten der Drähte an sich; Zinksulfid wird erst ab 700 cm⁻¹ transparent, das Verhältnis von Signal zu Rauschen ist Aufgrund des Detektors unter 850 cm⁻¹ extrem schlecht, die Kurven werden also zwischen 700 cm⁻¹ und 850 cm⁻¹ abgeschnitten, und die

4.3. Vergleich glatter und poröser Drähte

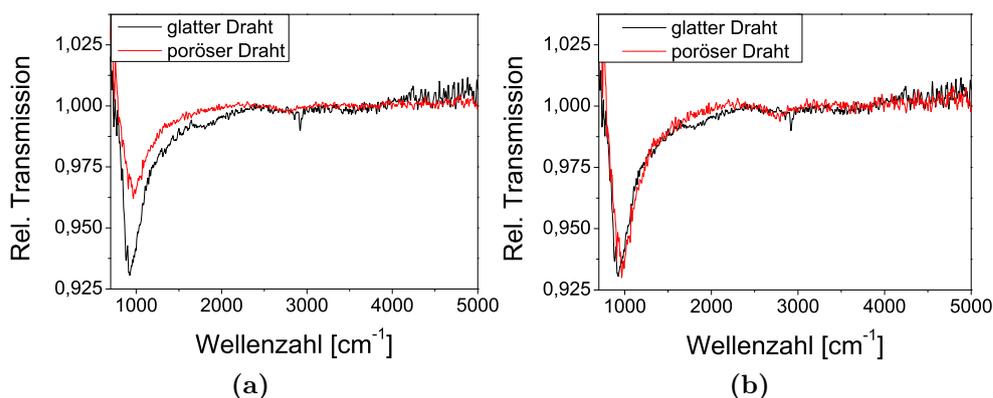


Abbildung 4.3.1.: (a) Typische Spektren glatter und poröser Drähte. (b) Spektrum des porösen Drahtes ist in y -Richtung gestreckt, sodass beide Kurven übereinander liegen.

Resonanzfrequenz eines Drahtes mit $2,5 \mu\text{m}$ Länge liegt bei etwa 1000 cm^{-1} . Die Halbwertsbreite der Hauptresonanz eines mehr als $2,5 \mu\text{m}$ langen Drahtes wird also verkürzt dargestellt. Wie man sieht, ist auch hier kein Unterschied zwischen einzelnen und doppelten Drähten erkennbar.

4.2.6. Fazit

Das Resonanzverhalten von Drahtpaaren wird stark vom längsten Draht dominiert, weder die Resonanzfrequenz noch die Halbwertsbreite unterscheidet sich von der einzelner Drähte gleicher Länge merklich, einzig der Extinktionsquerschnitt ist signifikant erhöht.

4.3. Vergleich glatter und poröser Drähte

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen der Porosität auf das Absorptionsspektrum untersucht. Die dabei verwendeten Methoden sind die selben wie bei 4.2.

4.3.1. Typische Spektren

In Abbildung 4.3.1 sind typische, bei etwa 5000 cm^{-1} auf eins normierte Transmissionsspektren glatter und poröser Drähte dargestellt, in (a) so, wie sie gemessen wurden und in (b) mit in y -Richtung gestreckter Kurve des

4. Ergebnisse und Diskussion

porösen Drahtes, um die Unterschiede leichter erkennbar zu machen. Der glatte Draht ist $(2,64 \pm 0,06)$ μm lang, während der poröse $(2,5 \pm 0,06)$ μm misst, ihre Abmessungen sind also ungefähr gleich. Große Unterschiede sind nicht erkennbar, in Resonanz ist die Transmission des glatten Drahtes zwar geringer, als die des porösen, was sich mit der Erwartung aus 2.2.2 deckt, es ist allerdings zu beachten, dass bereits zwischen verschiedenen Drähten gleicher Machart eine beträchtliche Streuung vorliegt. Beim Spektrum des glatten Drahtes ist bei etwa 2920 cm^{-1} ein scharfer Peak zu sehen, der allerdings vermutlich von Verunreinigungen herrührt. Ein deutlicher Unterschied liegt in der Ausprägung der zweiten Mode - während diese beim glatten Draht zwar schwach, aber doch erkennbar ist, tritt sie beim porösen Draht überhaupt nicht in Erscheinung. Ein Vergleich sämtlicher untersuchter Drähte zeigt, dass dies generell so zu sein scheint; während sie bei sechs von zehn Spektren (beziehungsweise bei zwei von fünf verwertbaren Spektren) der glatten Drähte erkennbar ist, tritt sie nur in drei der sechzehn Spektren der porösen Drähte in merklichem Maße auf. Dies ist etwas verwunderlich, da die zweite Mode nur durch Inhomogenitäten anregbar wird und ein poröser Draht hiervon mehr aufweist, als ein glatter. Es wurde auch die Krümmung der Drähte betrachtet⁶, deren Schnitt bei den porösen Drähten bei 24° und bei den glatten bei 18° lag, sodass die unterschiedliche Häufigkeit des Auftretens der zweiten Mode auch damit nicht erklärt werden kann, zumal auch innerhalb eines Drahttyps kein Zusammenhang zwischen Form und der Stärke der zweiten Mode erkennbar ist; die glatten Drähte sind allesamt etwa gleich stark gekrümmt, bei den stark streuenden porösen Drähten gibt sowohl einen sehr geraden Draht mit zweiter Mode, als auch einige sehr stark gekrümmte ohne selbige. Es lässt sich letztlich nur folgern, dass eine genauere Untersuchung vonnöten wäre, um die Frage nach der Ursache des Auftretens der zweiten Mode zu klären. In Anbetracht der geringen Anzahl der untersuchten Drähte ist es auch möglich, dass die unterschiedliche Häufigkeit zufällig ist, zumal die Resonanz der zweiten Mode immer sehr schwach ausgeprägt ist und ihre Erkennbarkeit auch von Breite der Hauptresonanz abhängig ist.

4.3.2. Resonanzwellenlängen

Der Vergleich der Resonanzwellenlängen (siehe Abb. 4.3.2) zeigt eine leichte Blauverschiebung der porösen Drähte. Aufgrund der stets sehr starken Streuung und der kleinen Menge der Datenpunkte kann der Unterschied zwar

⁶Mit "Krümmung" ist der Winkel zwischen der Ausrichtung der beiden Drahtenden gemeint.

4. Ergebnisse und Diskussion

nicht als signifikant bezeichnet werden, doch scheinen die Werte der glatten Drähte meist über und die der porösen eher unter dem Gesamtdurchschnitt zu liegen. Die Auswertung der Novotny Fits (siehe 2.2.3) ergibt:

	glatte Drähte	poröse Drähte
ε_{eff}	3,48	2,97
$\Delta\varepsilon_{\text{eff}}$	0,10	0,08
f	0,64	0,51
Δf	0,02	0,01

Tabelle 4.3.: Ergebnisse der Novotny-Fits

Und somit tatsächlich einen signifikanten Unterschied, wobei allerdings erneut darauf hingewiesen werden muss, dass es bei der Berechnung von ε nicht möglich ist, den Fehler der Resonanzwellenlänge zu berücksichtigen, $\Delta\varepsilon$ und Δf also vermutlich etwas unterschätzt sind und dass ε_{eff} und f für poröse Drähte möglicherweise nicht korrekt berechnet wurden, da die Novotny-Gleichung nur für massive Drähte gültig ist. Es kann somit festgestellt werden, dass poröse Drähte signifikant blauverschobene Resonanzen aufweisen, nicht jedoch, dass dies ausschließlich an einer Änderung der effektiven dielektrischen Konstante der umliegenden Medien liegt. Dieses Ergebnis scheint zunächst den in Abschnitt 2.2.2 vorgestellten Rechnungen zu widersprechen, doch darf nicht außer Acht gelassen werden, dass Porosität nicht nur eine erhöhte Streurrate, sondern auch einen erhöhten Luftanteil im Draht mit sich zieht, was die dielektrische Konstante senkt - es ist also immerhin sehr wahrscheinlich, dass die Blauverschiebung hauptsächlich von einer Absenkung von ε_{eff} herrührt. Offensichtlich überwiegt dieser Effekt die Rotverschiebung durch die erhöhte Streurrate.

4.3.3. Extinktionsquerschnitte

Für diesen Vergleich wurden nur die Spektren einzelner Drähte herangezogen, da sich in Abschnitt 4.2.4 gezeigt hat, dass die Extinktionsquerschnitte doppelter Drähte erhöht sind. Wie zuvor werden nur Drähte mit Resonanzen zwischen 850 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} betrachtet und erneut zeigt sich eine Zunahme mit abnehmender Länge. Darüberhinaus ist erkennbar, dass der Extinktionsquerschnitt glatter Drähte meist deutlich höher ist als der poröser Drähte. Dies stimmt mit den in Abschnitt 2.2.2 erläuterten Erwartungen überein.

4.3. Vergleich glatter und poröser Drähte

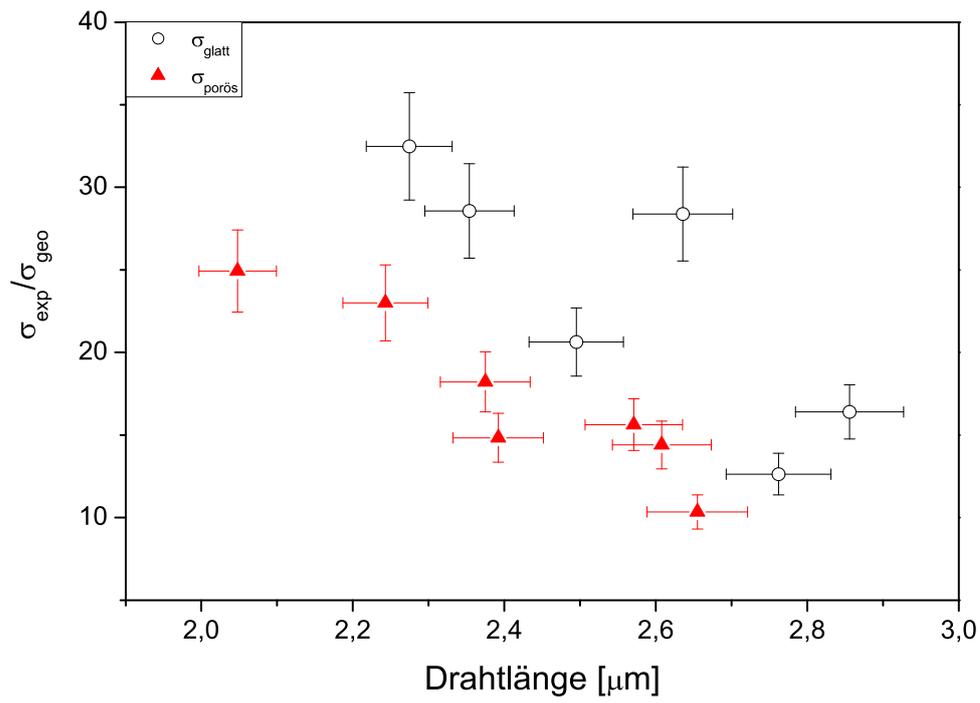


Abbildung 4.3.3.: Vergleich der Extinktionsquerschnitte glatter und poröser Drähte

4. Ergebnisse und Diskussion

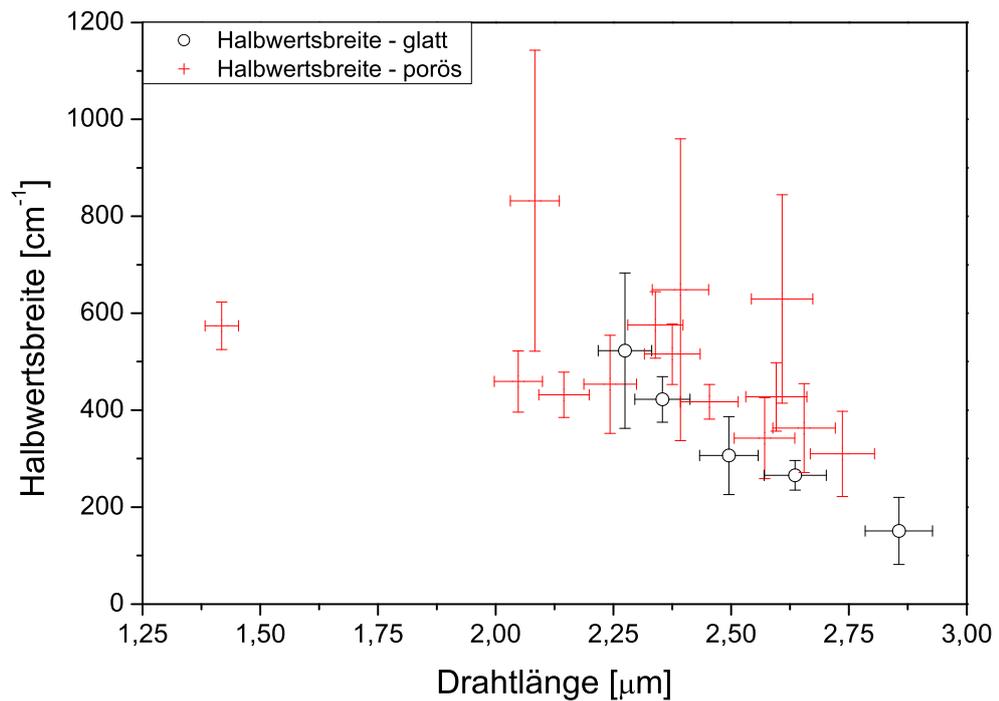


Abbildung 4.3.4.: Halbwertsbreiten glatter und poröser Drähte

4.3.4. Halbwertsbreiten

In Abbildung 4.3.4 sind die Halbwertsbreiten der Hauptresonanzen glatter und poröser Drähte über ihrer Länge aufgetragen. Der generelle Verlauf gleicht dem in Abschnitt 4.2.5, erneut liegt die Abnahme der Breite für sehr lange Drähte am Abschneiden der Kurve durch die abnehmende Transparenz des Substrats bei hohen Wellenlängen. Es scheint so zu sein, dass die glatten Drähte eine geringfügig kleinere Halbwertsbreite aufweisen, als die porösen, doch wenn man die durchschnittliche Differenz in dem Bereich errechnet, in welchem die Messpunkte der glatten Drähte liegen, erhält man $\Delta\text{FWHM} = (90 \pm 60) \text{ cm}^{-1}$, wonach kein signifikanter Unterschied vorliegt.

4.3.5. Fazit

Im Vergleich glatter und poröser Drähte zeigt sich, dass die zweite Mode bei glatten Drähte entgegen der Erwartung stärker angeregt wird, als bei porösen, dass ihre Resonanzwellenlängen und Extinktionsquerschnitte höher sind, während es so aussieht, dass bei den porösen Drähten eine leichte Vergrößerung der Halbwertsbreite vorliegt.

5. Zusammenfassung

Eine der wichtigsten Aufgabenstellungen in dieser Arbeit war die Verbesserung des verwendeten Infrarotmikroskops. Wie in Abschnitt 3.3 dargestellt, ist dieses in seiner Grundform für Messungen einzelner Nanodrähte nur schlecht geeignet, zum einen, da es eine sehr geringe Bestrahlungsintensität aufweist, weshalb sämtliche mit kleinen Blenden aufgenommene Spektren stark verwascht sind, und zum anderen aufgrund der schlechten Justierbarkeit des Strahls. Die Kondensorposition kann vor allem in z -Richtung, welche für den Fokus verantwortlich ist, nur sehr ungenau eingestellt werden und die durch das Einschalten der Beleuchtung im visuellen Modus verursachte Erwärmung zieht eine Verschiebung des Strahls um das fünffache der idealen Beleuchtungsfläche nach sich. Um die Justierbarkeit und die thermische Stabilität zu erhöhen, wurde ein neuer Kondensorhalter und eine LED-Beleuchtung eingebaut. Damit ist der Kondensor auf $1\ \mu\text{m}$ genau positionierbar und die thermische Drift stark verringert. Die Intensität des IR-Strahls ließe sich beispielsweise durch Verwendung einer Synchrotron-Strahlquelle erhöhen, doch ist eine solche im Kirchhoff-Institut für Physik nicht vorhanden.

Die Messungen wurden aufgrund von Zeitmangel vor der Modifikation des Mikroskops durchgeführt.

Da es nicht möglich ist, vor der Untersuchung der Probe im REM festzustellen, ob nur einzelne Drähte, oder auch Drahtpaare spektroskopiert wurden, wurden die Spektren einzelner und doppelter poröser Drähte miteinander verglichen. Es hat sich gezeigt, dass einzig der mit der Fläche des größten Drahtes normierte Extinktionsquerschnitt bei doppelten Drähten zunimmt, sogar bei übereinander liegenden Drähten, während die Lage der Resonanzfrequenzen und die Halbwertsbreite der Grundmode unverändert bleiben. Dies bedeutet, dass mit Ausnahme der Extinktionsquerschnitte sämtliche aus Spektren doppelter Drähte entnommene Größen verwertbar sind und erhöht somit die Anzahl der für den zweiten durchzuführenden Vergleich (zwischen glatten und porösen Drähten) zur Verfügung stehenden Daten.

Im besagten Vergleich der Spektren glatter und poröser Drähte hat sich herausgestellt, dass trotz der Erhöhung der Streurate bei porösen Drähten, welche zu einer Rotverschiebung der Resonanzfrequenz führen sollte, eine Blauverschiebung vorliegt, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass

5. Zusammenfassung

die in den Poren enthaltene Luft die effektive dielektrische Konstante des umliegenden Mediums senkt. Der Extinktionsquerschnitt poröser Drähte ist abgesenkt, was sich mit Berechnungen von *Neubrech et al.*[10] deckt. Zugleich scheint die Halbwertsbreite leicht erhöht zu sein, doch der gemessene Unterschied ist nicht signifikant und kann auf Zufall basieren. Merkwürdigerweise ist die zweite Mode, welche nur durch Inhomogenitäten anregbar wird, bei glatten Drähten stärker ausgeprägt, als bei porösen, obwohl sie weniger Störstellen und im Mittel eine geringere Krümmung aufweisen.

Generell ist die Aussagekraft der hier durchgeführten Messungen gering, da nur sehr wenige Drähte untersucht wurden. Weitere Untersuchungen sind also ratsam.

Literaturverzeichnis

- [1] Frank Neubrech. *Oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie mittels Gold-Nanoantennen*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2008.
- [2] Richard Phillips Feynman. *Mainly electromagnetism and matter*. 4. print edition, 1966.
- [3] C. Durkan and M. E. Welland. Size effects in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires. *Phys. Rev. B*, 61(20):14215–14218, May 2000.
- [4] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid state physics*. Brooks/Cole Thomson Learning, Singapore [u.a.], 33. [repr.], (college edition) edition, 2006.
- [5] A. F. Mayadas and M. Shatzkes. Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces. *Phys. Rev. B*, 1(4):1382–1389, Feb 1970.
- [6] Lukas Novotny. Effective wavelength scaling for optical antennas. *Physical Review Letters*, 98(26):266802, 2007.
- [7] M. S. Dresselhaus. *SOLID STATE PHYSICS*. 2001.
- [8] Korth Kristalle GmbH. Datenblatt zinksulfid, 2010.
- [9] Gorachand Ghosh. *Handbook of thermo-optic coefficients of optical materials with applications*. Academic Press, 1998.
- [10] F. Neubrech, D. Weber, R. Lovrincic, A. Pucci, M. Lopes, T. Toury, and M. Lamy de La Chapelle. Resonances of individual lithographic gold nanowires in the infrared. *Applied Physics Letters*, 93(16):163105, 2008.
- [11] T. und A. Vial Laroche. *One-Dimensional Nanostructures, Band 3 der Reihe Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, Kapitel FDTD spectroscopic study of mettalic nanostructures: on the pertinent employment of tabulated permittivities, Seiten 147 bis 175*. Springer Verlag, 2008.

Literaturverzeichnis

- [12] *Nach Auskunft von Ina Alber.*
- [13] S. Karim. *Fabrication and characterization of gold nanowires.* PhD thesis, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [14] R. Beanland Peter J. Goodhew, F. J. Humphreys. *Electron microscopy and analysis.* Taylor & Francis, 2000.
- [15] Frank Neubrech. Antenna-like plasmon resonances of single gold nanowires in the mid-infrared. Vortrag an der GSI, 2007.
- [16] K. Singer. Infrarot-optische und statische leitfähigkeitsuntersuchungen von ultradünnen cu-filmen auf si(111)-7x7. Diplomarbeit, Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg, 2000.
- [17] Helmut Günzler and Herbert Michael Heise. *IR-Spektroskopie.* VCH, Weinheim [u.a.], 3., neubearb. aufl. edition, 1996.
- [18] Vu Hoang Chung. *Infrared Spectroscopy of One-dimensional Metallic Nanostructures on Silicon Vicinal Surfaces.* PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2010.
- [19] 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.

A. Appendix

A.1. Novotny-Gleichung

Der bei der Novotny-Gleichung (siehe 2.2.3) vorkommende Parameter $\tilde{z}(\lambda)$ wird wie folgt berechnet [6]:

$$\tilde{z}(\lambda) = \frac{\lambda}{\lambda_P} \cdot \frac{2\sqrt{\varepsilon_\infty + \varepsilon_{\text{eff}} e^{2\zeta}/2}}{3\varepsilon_{\text{eff}} e^\zeta} \left[1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1 + \zeta}{\sqrt{\zeta}} \right] + \frac{1}{3} e^\zeta \left[1 + \frac{\sqrt{3\zeta}}{2} \right]$$
$$- \frac{2 \left[\varepsilon_\infty + \varepsilon_{\text{eff}} e^{2\zeta}/2 \right]}{3\varepsilon_{\text{eff}} e^\zeta} \left[1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1 + \zeta}{\sqrt{\zeta}} \right] \quad (\text{A.1.1})$$

mit:

$$\zeta = \frac{5}{3} + 2\Gamma. \quad (\text{A.1.2})$$

$\Gamma = 0,577\dots$ steht dabei für die Euler-Konstante. Hierbei wird allerdings mit einkristallinem Gold im Drude-Modell gerechnet; für Plasmawellenlänge $\lambda_P = \frac{1}{\omega_P}^1$ und ε_∞ werden die Materialkonstanten $\varepsilon_\infty^{\text{Au}} = 11$ und $\lambda_P^{\text{Au}} = 138 \text{ nm}$ [6] eingesetzt, die Dämpfung wird vernachlässigt, man nimmt also an: $\omega_\tau = 0$. Mit ε_{eff} wird die effektive dielektrische Konstante des umliegenden Mediums bezeichnet.

¹ ω_P wird dabei in cm^{-1} angegeben.

A. Appendix

Erklärung:

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

Heidelberg, den

.....