

**Fakultät für Physik und Astronomie**

**Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

**Diplomarbeit**

**im Studiengang Physik**

**vorgelegt von**

**Frank Neubrech**

**aus Kaiserslautern**

**2006**



# Untersuchung plasmonischer und thermischer Eigenschaften von Goldnanodrähten mittels Infrarot-Spektroskopie

Die Diplomarbeit wurde von Frank Neubrech ausgeführt am  
Kirchhoff-Institut für Physik  
unter der Betreuung von  
Herrn Priv.-Doz. Dr. Gerhard Fahsold



## **Untersuchung plasmonischer und thermischer Eigenschaften von Goldnanodrähten mittels Infrarot-Spektroskopie:**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gold-Nanodrähte mit Durchmessern zwischen 40 nm und 210 nm mittels Fouriertransform-Infrarotspektroskopie untersucht. An der Angströmquelle in Karlsruhe (ANKA) wurden einzelne Gold-Nanodrähte mit Längen zwischen  $1\ \mu\text{m}$  bis  $5\ \mu\text{m}$  infrarot-mikroskopisch betrachtet. In den aufgenommenen Infrarot-Spektren treten durch den Draht verursachte Resonanzen auf, welche mit einem fanoartigen Linienprofil angefitet werden konnten. Die so erhaltenen Parameter wurden der Fragestellung unterzogen, inwiefern Materialeigenschaften die Drahtresonanz beeinflussen. Ergänzend wurden Streusimulationen an Drähten durchgeführt. Es sollte zudem für die Gold-Nanodrähte geprüft werden, ob theoretisch erwartete Feldverstärkungseffekte im Nahfeld nachgewiesen werden können. Desweiteren eröffnete sich die Möglichkeit mittels der auftretenden Drahtresonanzen das Strahlprofil der Synchrotronstrahlung zu charakterisieren. Unter Ultra-Hoch-Vakuum-Bedingungen wurden infrarotspektroskopische Messungen an einer Vielzahl von Gold-Nanodrähten durchgeführt. Im Rahmen der Untersuchungen an solchen Draht-Ensembles war die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes bei verschiedenen Drahtdurchmessern von besonderem Interesse. Darüber hinaus war zu ergründen, ob die für Nanodrähte theoretisch erwartete Rayleigh-Instabilität mittels Infrarot-Spektroskopie beobachtet werden kann.

## **Investigation of plasmonic and thermal properties of gold nanowires by means of infrared spectroscopy:**

Within this thesis gold-nanowires with diameters between 40 nm and 210 nm have been investigated by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. At the Angströmquelle in Karlsruhe (ANKA) single gold-nanowires with a length between  $1\ \mu\text{m}$  and  $5\ \mu\text{m}$  have been analysed. In the acquired infrared spectra appear resonances due to the wire, which could be fitted by fanolike lineprofiles. The obtained parameters have been interpreted in respect to the material properties, which influence the resonance of the wire. Additional scattering simulations have been carried out. On the one hand it should be checked if the theoretically expected field enhancement in the nearfield of the nanowire could be verified. And on the other hand it provided the opportunity to characterize the profile of the synchrotron beam by means of the appearing resonances. Additional measurements of Ensembles of gold-nanowires have been performed under ultra-high-vacuum conditions. Of special interest in these investigations of such wire-ensembles was the temperature dependence of the specific resistivity of wires with different diameters. Furthermore it was to develop if the theoretically expected Rayleigh instability of the nanowires could be observed by means of infrared spectroscopy.



# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1      | Motivation . . . . .   | 1         |
| 1.2      | Herstellung der Nanodrähte . . . . .   | 2         |
| <b>2</b> | <b>Theoretische Grundlagen</b>   | <b>5</b>  |
| 2.1      | Gold . . . . .   | 5         |
| 2.2      | Spezifischer Widerstand . . . . .  | 7         |
| 2.2.1    | Drudemodell . . . . .  | 7         |
| 2.2.2    | Einfluss der Grenzflächen . . . . .  | 9         |
| 2.2.3    | Einfluss der Temperatur . . . . .  | 12        |
| 2.2.4    | Messtechnische Größen . . . . .  | 13        |
| 2.3      | Rayleigh-Instabilität . . . . .  | 16        |
| 2.4      | Partikel-Plasmon . . . . .   | 18        |
| 2.4.1    | Grundlage: Oberflächen-Plasmon-Polariton . . . . .                                     | 18        |
| 2.4.2    | Semiklassisches Modell . . . . .   | 19        |
| 2.4.3    | Quasistatische Näherung . . . . .  | 20        |
| 2.4.4    | Streuung und Absorption in der quasistatischen Näherung . . . . .                      | 21        |
| 2.5      | Lichtstreuung und Absorption von Drähten in Resonanz ( $\lambda \approx L$ ) . . . . . | 23        |
| 2.5.1    | einfachstes Modell: Antennendipol . . . . .  | 24        |
| 2.5.2    | Analytische Näherung der Resonanzstreuung . . . . .                                    | 24        |
| 2.5.3    | Beschreibung durch Fanokurve . . . . .   | 27        |
| 2.5.4    | Modellierung eines kurzen Drahtes . . . . .  | 28        |
| <b>3</b> | <b>Experimentelle Grundlagen</b>   | <b>31</b> |
| 3.1      | Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR- Spektroskopie) . . . . .                | 31        |
| 3.2      | IR- optische Eigenschaften . . . . .   | 33        |
| 3.2.1    | Silizium . . . . .   | 33        |
| 3.2.2    | Kaliumbromid (KBr) . . . . .   | 34        |
| 3.2.3    | Polycarbonat . . . . .   | 35        |
| 3.2.4    | Paraffin . . . . .   | 36        |
| 3.3      | Labormessungen . . . . .   | 37        |
| 3.3.1    | Experimenteller Aufbau . . . . .   | 38        |
| 3.3.1.1  | Die UHV-Apparatur . . . . .  | 38        |
| 3.3.1.2  | IR-Spektrometer . . . . .  | 39        |
| 3.3.1.3  | Visuelle Spektroskopie (VIS-Spektroskopie) . . . . .                                   | 40        |
| 3.3.2    | Probenpräparation . . . . .  | 41        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.3.3    | Temperaturmessung . . . . .  | 43         |
| 3.3.4    | Messprozess . . . . .  | 45         |
| 3.3.5    | Einfluß des experimentellen Aufbaus und der Messmethodik . . . . .                       | 47         |
| 3.4      | IR- Mikroskopie einzelner Drähte . . . . .   | 48         |
| 3.4.1    | Experimenteller Aufbau . . . . .   | 49         |
| 3.4.2    | Probenpräparation . . . . .  | 50         |
| 3.4.3    | Messprozess . . . . .  | 51         |
| 3.4.4    | Einfluss der Messapparatur . . . . .   | 52         |
| <b>4</b> | <b>Simulationen: Resonanzstreuung (<math>\lambda \approx L</math>)</b>                   | <b>57</b>  |
| 4.1      | RCS-Simulationen . . . . .   | 57         |
| 4.2      | Simulationen mit Microwave Studio (MWS-Simulationen) . . . . .                           | 59         |
| 4.2.1    | Simulationsmethode . . . . .   | 60         |
| 4.2.2    | Resultate . . . . .  | 61         |
| 4.3      | Vergleichende Diskussion . . . . .   | 67         |
| <b>5</b> | <b>Experimentelle Resultate und Diskussion</b>   | <b>71</b>  |
| 5.1      | IR-Mikroskopie einzelner Nanodrähte bei ANKA . . . . .                                   | 71         |
| 5.1.1    | Auswertungstechnik . . . . .   | 71         |
| 5.1.2    | Resultate . . . . .  | 75         |
| 5.1.3    | Diskussion . . . . .   | 84         |
| 5.2      | Untersuchung der Strahlcharakteristik bei ANKA mittels metallischer Nanodrähte . . . . . | 93         |
| 5.2.1    | Auswertungstechnik . . . . .   | 93         |
| 5.2.2    | Resultate . . . . .  | 95         |
| 5.2.3    | Diskussion . . . . .   | 97         |
| 5.3      | Adsorbate . . . . .  | 105        |
| 5.3.1    | Auswertungstechnik . . . . .   | 106        |
| 5.3.2    | Resultate . . . . .  | 106        |
| 5.3.3    | Diskussion . . . . .   | 110        |
| 5.4      | Untersuchung des spezifischen Widerstandes an Draht-Ensembles . . . . .                  | 116        |
| 5.5      | Thermische Stabilität . . . . .  | 118        |
| 5.5.1    | IR-Spektroskopie . . . . .   | 118        |
| 5.5.2    | Visuelle Spektroskopie . . . . .   | 120        |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>123</b> |
| <b>7</b> | <b>Anhang</b>  | <b>129</b> |
| 7.1      | RCS-Simulationen . . . . .   | 129        |
| 7.2      | Thermische Stabilität: IR-Spektren der Messreihe FNSi11 . . . . .                        | 130        |
| 7.3      | Thermische Stabilität: weiterführende Betrachtungen . . . . .                            | 130        |
| 7.4      | Posterbeitrag zur WIRMS 2005 . . . . .   | 133        |
| 7.5      | Posterbeitrag zum ANKA-usermeeting 2005 . . . . .  | 134        |

# 1 Einleitung

Der Aufbau der Diplomarbeit ist wie folgt: In diesem Kapitel wird zunächst die Untersuchung von Nanodrähten aus Gold motiviert und das Herstellungsverfahren der Nanodrähte vorgestellt. In Kapitel 2 sind die zum Verständnis nötigen theoretischen Grundlagen besprochen. Kapitel 3 gibt Auskunft über die experimentellen Grundlagen, die zur Untersuchung verwendet werden. Kapitel 4 beschäftigt sich mit den Ergebnisse aus Streusimulationen an Gold-Nanodrähten. Die experimentellen Ergebnisse der verschiedenen Messungen werden in Kapitel 5 dargestellt und unter Einbezug der Simulationsergebnisse diskutiert. Eine abschließende Betrachtung findet in Kapitel 6 statt.

## 1.1 Motivation

Der Nanotechnologie wird in der zukünftigen Technologie eine zentrale Rolle zugeschrieben. Es entstehen ständig neue Anwendungsgebiete in den verschiedensten Bereichen, wie beispielsweise in der Umwelt- oder Informationstechnik. Objekte die zwischen 1 und einigen hundert Nanometern groß sind, bezeichnet man als Nanostrukturen. Auf diesen Skalen sind die physikalischen Eigenschaften nicht länger von den Materialeigenschaften der Struktur alleine, sondern auch von deren Geometrie abhängig. Gerade durch die zunehmende Miniaturisierung elektrischer Schaltkreise sind Nanodrähte von besonderem Interesse. Aus diesem Grund ist eine detaillierte Kenntnis elektronischer Eigenschaften von Nanodrähten notwendig.

Im Rahmen der Arbeit wurden zum einen einzelne Gold-Nanodrähte infrarot-mikroskopisch betrachtet, zum anderen infrarot-spektroskopische Messungen an Goldnanodraht-Ensembles durchgeführt.

Bei den infrarot-mikroskopischen Messungen wurden einzelne Drähte mit Längen zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $5\ \mu\text{m}$  untersucht. Aufgrund von Rückstellkräften sollten in den Infrarot-Spektren Resonanzen auftreten. Ein Teilziel der Arbeit ist es, die Eigenschaften der Resonanzen, wie beispielsweise die Resonanzfrequenz oder die Halbwertsbreite, zu charakterisieren. Es soll geklärt werden inwiefern die Resonanzeigenschaften von den Materialeigenschaften des Drahtes bestimmt sind.

Im Rahmen weiterer infrarot-mikroskopischer Untersuchungen wird zwei interessanten Anwendungsmöglichkeiten nachgegangen. Zum einen besteht die Möglichkeit mit Hilfe einzelner Gold-Nanodrähte das Strahlprofil der verwendeten Strahlungsquelle in der

## 1 Einleitung

Fokalebene zu untersuchen. Zum anderen erwartet man für einen in Resonanz schwingenden Draht Feldverstärkungseffekte im Nahfeld. Im Falle eines Nachweises könnten die verstärkten Nahfelder zur Infrarot-Spektroskopie eingesetzt werden.

Desweiteren werden in der Arbeit infrarot-spektroskopische Messungen an Draht-Ensembles durchgeführt. Hier liegt die durchschnittliche Länge der Drähte zwischen  $10\ \mu\text{m}$  bis  $30\ \mu\text{m}$ . Ein Teilziel der Arbeit ist es, Einflüsse der Temperatur auf die spezifische Leitfähigkeit mittels Infrarotspektroskopie an Golddraht-Ensembles nachzuweisen.

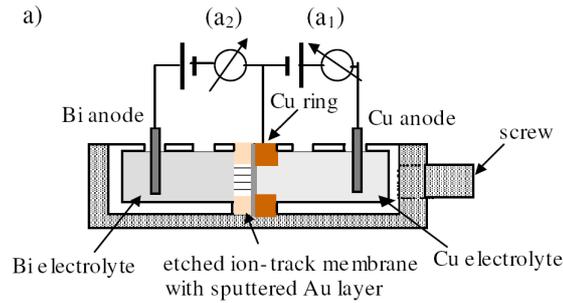
Allerdings sind nicht nur elektronische Eigenschaften von nanoskaligen Objekten von Interesse. So spielen in integrierten Schaltkreisen bei immer kleiner werdenden Leiterbahnen die thermischen Eigenschaften eine zunehmend entscheidendere Rolle. Experimentell wurde bereits beobachtet, dass durch Oberflächeneffekte verursachte Deformationen deutlich unterhalb des Schmelzpunktes auftreten können [44]. Konkret wurde in der angeführten Arbeit der Zerfall einzelner Kupfernanodrähte in kleine Partikel beobachtet. Im Rahmen der Diplomarbeit soll untersucht werden, ob solche Effekte auch mittels IR- Spektroskopie für Goldnanodraht-Ensembles beobachtet werden können.

Für die Messungen an einzelnen Drähten ist stark fokussiertes Licht hoher Intensität vonnöten. Hierzu drängt sich natürlich Synchrotronstrahlung auf. Für diese Arbeit standen mehrere Tage Strahlzeit an der Synchrotronstrahlungsquelle (ANKA) im Forschungszentrum Karlsruhe zur Verfügung. Es konnte hier allerdings nur an Luft gemessen werden.

Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität und Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes erfordern allerdings Ultrahochvakuum. Eine Ultrahochvakuumkammer mit dem benötigten Equipment steht im UHV-IR-Spektroskopie-Labor am Kirchhoff Institut für Physik (Universität Heidelberg) zur Verfügung. Hier wurden die Experimente an den Draht-Ensembles durchgeführt.

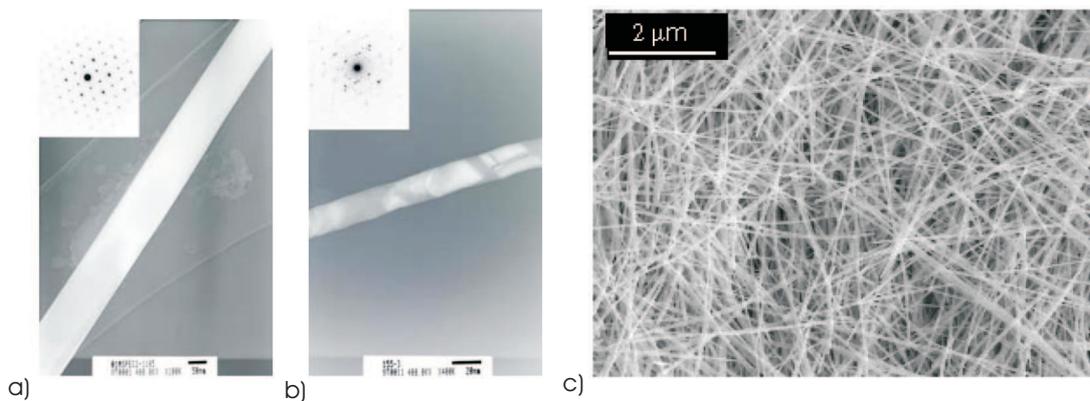
## 1.2 Herstellung der Nanodrähte

Die untersuchten Golddrähte werden von der Materialforschungsgruppe der GSI (Gesellschaft für Schwerionenforschung) unter Leitung von Prof. Dr. R. Neumann hergestellt.  $30\ \mu\text{m}$  dicke Polycarbonatfolien werden in UNILAC (Universal Linear Accelerator) der GSI mit geladenen Gold (Au) und Blei (Pb) Ionen bestrahlt. In der Folie wechselwirken die hochenergetischen Ionen entlang der Trajektorie mit dem umgebenen Material und erzeugen somit zylinderförmige Beschädigungen im Nanometerbereich [45]. Durch chemisches Ätzen entfernt man das beschädigte Material, wobei der Durchmesser der Poren linear von der Ätzzeit abhängig ist. Die Dicke der Poren kann so zwischen 20 nm und 500 nm variiert werden. Je nach Zusammensetzung, Temperatur und Konzentration kann die Form der Drähte verändert werden. Auf einer Folienseite wird zuerst ein dünner Goldfilm aufgesputtert, dann wird die Membran in ein elektrochemische Zelle, siehe Abbildung 1.1, geführt. Auf der einen Folienseite befindet sich eine Kupferelektrolyt, auf der anderen ein Goldelektrolyt. Man scheidet zuerst elektrochemisch Kupfer



**Abbildung 1.1:** Elektrochemische Zelle für die Herstellung von Bismuthdrähten. Für Golddrähte wird prinzipiell der gleiche Aufbau verwendet: anstelle einer Bi Anode benutzt man eine Au Anode, anstelle eines Bi Elektrolyt ein Goldelektrolyt [9]

auf die besputterte Seite ab, um für das Aufbringen von Gold eine möglichst homogene Kupferkathode zu gewährleisten. Nun wird eine Spannung zwischen Goldanode und Kupferkathode angelegt, so dass die in der Goldlösung enthaltenen Goldatome in die geätzten Poren diffundieren. Je nach für welchen Zeitraum die Spannung anliegt, variiert die Länge der Drähte zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $30\ \mu\text{m}$ . Durch geeignete Wahl von Temperatur, Spannung und Elektrolyt können ein- bzw. polykristalline Drähte (siehe Abbildung 1.2.a und 1.2.b) hergestellt werden [29].



**Abbildung 1.2:** HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)-Bilder von a) ein- und b) polykristallinen Golddraht. Der Einsatz zeigt jeweils eine SAED (Selected Area Elektron Diffraction)-Aufnahme. Skala (jeweils rechts unten im HRTEM-Bild) in : (a) 50 nm (b) 20 nm; c) SEM-Bild von Gold-Nanodrähten mit Durchmesser 50 nm nach der Auslösung aus der Polycarbonatfolie [29].

## *1 Einleitung*

# 2 Theoretische Grundlagen

In dem vorliegenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die Untersuchungen des spezifischen Widerstandes von Gold-Nanodrähte gelegt. Hierbei ist das Drudemodell grundlegend. Um die bei Infrarot-Mikroskopie auftretenden Resonanzen zu verstehen, wird in Abschnitt 2.4 das Modell des Partikel-Plasmon eingeführt. Zudem werden Streu- und Absorptionseigenschaften von Partikeln, welche klein gegenüber der Wellenlänge sind, behandelt. Abschnitt 2.5 beschäftigt sich mit Modellen, die das resonante Streu- und Absorptionsverhalten von Drähten beschreiben. Hier sind die Drahtlängen in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge.

## 2.1 Gold

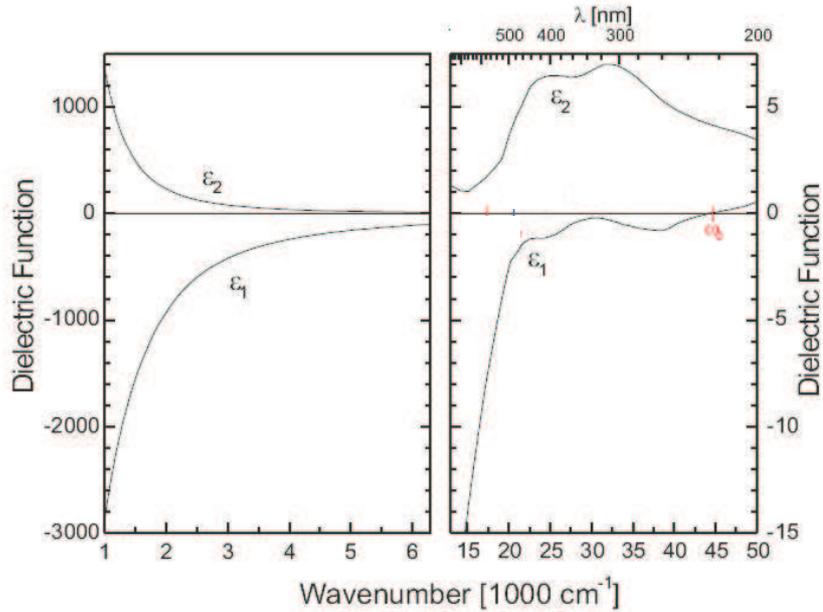
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen an Gold-Nanodrähten durchgeführt. Zur Übersicht sind im vorliegenden Abschnitt die verwendeten Materialparameter zusammengestellt.

Von besonderem Interesse sind die optischen Eigenschaften (vgl. 2.2.4). Man schreibt für die dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega)$  von Gold[26]:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{\text{IB}}(\omega) + \chi_{\text{D}}(\omega), \quad (2.1)$$

wobei  $\chi_{\text{IB}}(\omega)$  die durch Interbandbeiträge hervorgerufene Suszeptibilität bezeichnet. Man schreibt auch  $\epsilon_{\infty} = \chi_{\text{IB}}(\omega) + 1$ .  $\chi_{\text{D}}(\omega)$  gibt den Beitrag der freien Elektronen zur elektrischen Suszeptibilität an (vgl. Gleichung 2.33). Abbildung 2.1 zeigt die dielektrische Funktion von Gold (bulk) im infraroten (IR) und im visuellen (VIS) Spektralbereich. Im IR-Spektralbereich erkennt man das für alle Metalle typische Verhalten: Die dielektrische Funktion besitzt einen negativen Imaginärteil ( $\epsilon_2(\omega)$ ) und einen positiven Realteil ( $\epsilon_1(\omega)$ ), welche sich beide für steigende Wellenzahlen einander annähern. Hier spielen Interbandbeiträge keine Rolle, weshalb  $\epsilon_{\infty} = 1$  gesetzt werden darf. Zur dielektrischen Funktionen tragen im Wesentlichen nur die freien Elektronen bei. Man beschreibt diesen Beitrag durch das Drudemodell (vgl.2.2.1). Charakteristischen Größen im Drudemodell sind die Plasmafrequenz  $\omega_{\text{P}}$  und die Stoßrate  $\omega_{\tau}$ . Typische Werte für Gold sind nach Ordal et al. [35]  $\omega_{\text{P}} \approx 72000 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{\tau} \approx 216 \text{ cm}^{-1}$ .

Im visuellen Spektralbereich wechselt  $\epsilon_1(\omega)$  das Vorzeichen und wird positiv für  $\omega > \omega_0$ .  $\epsilon_2(\omega)$  hingegen nimmt hier aufgrund der Interbandübergänge zu. Da im VIS-Spektralbereich die Interbandbeiträge einen entscheidenden Beitrag liefern, kann das Modell



**Abbildung 2.1:** Dielektrische Funktion von Gold im mittleren infraroten und visuellen Spektralbereich. Die Daten sind in [20] und [31] publiziert und über die SCOUT Datenbank [38] erhalten. Der Graph wurde [14] entnommen..

der freien Elektronen nicht mehr angewendet werden. Für  $\omega \ll \omega_0$  dringt aufgrund der hohen Elektronendichte ( $\sim 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3}$  [3]) kaum Licht in Gold ein, sondern wird reflektiert. Im Bereich  $\omega \gg \omega_0$  nimmt die Reflektivität ab und Gold wird transparent. Man spricht allgemein von der **ultraviolett (UV) Transparenz** von Metallen[14].

Tabelle 2.1 zeigt weitere in der Arbeit verwendete Materialparameter von Gold (Bulkdaten).

**Tabelle 2.1:** Eigenschaften von Gold Werte aus [5]

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Eindringtiefe (IR)       | $\delta_{\text{skin}} \approx 22 \text{ nm}$                           |
| freie Weglänge           | $l_{\text{free}} \approx 42 \text{ nm}$                                |
| Debye Temperatur         | $\Theta_D \approx 170 \text{ K}$                                       |
| Fermigeschwindigkeit     | $v_{\text{Fermi}} \approx 1.4 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ |
| Schmelztemperatur (bulk) | $T_{\text{m.p.}} = 1363 \text{ K}$                                     |

## 2.2 Spezifischer Widerstand

Der spezifischen Widerstand von Metallen (bulk) kann im Rahmen eines Modell freier Elektronen, dem Drudemodell, beschrieben. Auf kleinen Skalen, wie beispielsweise bei Nanodrähten, müssen größenabhängige Korrekturen vorgenommen werden (Abschnitt 2.2.2) In Abschnitt 2.2.3 ist die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für Festkörper beschrieben.

### 2.2.1 Drudemodell

Das bereits um 1900 von Drude und Lorentz entwickelte Drudemodell beschreibt elektronische Transportphänomene in Leitern. Trotz vereinfachter Annahmen zeigt es gute Übereinstimmungen mit experimentellen Resultaten. Man geht von einem einzelnen Teilchen im Leiter aus, das repräsentativ für alle anderen ist und beschreibt die wirkende Kräfte auf das Teilchen. Um die makroskopischen Eigenschaften des Systems zu erhalten, multipliziert man die Eigenschaften des einzelnen Teilchens mit der Dichte.

Für die Bewegungsgleichung eines Teilchens mit der Masse  $m_{\text{eff}}$  (effektive Masse der Ladungsträger im Festkörper) und der Ladung  $q$  in einem externen Feld setzt man

$$m_{\text{eff}}\mathbf{r} + \frac{m_{\text{eff}}}{\tau}\mathbf{r} + D\mathbf{r} = \mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{r} \times \mathbf{B}) \quad (2.2)$$

an. Auf der einen Seite werden die Eigenschaften des Teilchens (Trägheit) sowie die Wechselwirkung mit der mikroskopischen Umgebung (Reibung und Rückstellkraft) beschrieben; die andere Seite beschreibt den Einfluß äußerer Kräfte. Im Drudemodell nimmt man an, dass das betrachtete Teilchen nicht an ein Atom gebunden ist. Es ist vielmehr Teil eines Elektronengases mit positiven Atomrümpfen und freibeweglichen negativen Ladungsträgern. Aus diesem Grund wird in Gleichung 2.2 die Rückstellkraftkonstante  $D = 0$  gesetzt werden. Desweiteren soll die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon \neq 1$  sein, da man sich in einem Medium befindet. Für diesen Fall interpretiert man  $\dot{\mathbf{r}}$  als mittleren Driftweg aller Ladungsträger,  $\tau$  als Zeit zwischen 2 Stößen (*Stoßzeit*) und  $\mathbf{r}$  als Geschwindigkeit zwischen 2 Stößen (*Driftgeschwindigkeit*). Vernachlässigt man nun noch das Magnetfeld, so geht Gleichung 2.2 in

$$m_{\text{eff}}\ddot{\mathbf{r}} + \frac{m_{\text{eff}}}{\tau}\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{F} = q\mathbf{E} \quad (2.3)$$

über. Für den Fall verschwindender Reibung, also für große Stoßzeiten ( $\tau \rightarrow \infty$ ), steigt die Driftgeschwindigkeit linear mit der Zeit an. Ist  $\tau$  endlich, so finden Stöße statt, nach denen der Ladungsträger wieder neu beschleunigt wird. Im Folgenden sei angenommen, dass diese Stöße erinnerungslöschend sind, d.h. keine Informationen über die vom elektrischen Feld verursachte Vorzugsrichtung sind mehr vorhanden.

Befinden sich die Ladungsträger in einem elektrischen Wechselfeld so ist die Beweglichkeit der Elektronen nicht nur durch Streuung, sondern auch noch ihre Trägheit

## 2 Theoretische Grundlagen

bestimmt. Um diesen Effekt Rechnung zu tragen sei  $\mathbf{E}$  als harmonisch oszillierend angenommen:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.4)$$

Da sich die Ladungsträger in diesem zeitlich oszillierenden Feld befinden, sollten sie auch die zeitliche Abhängigkeit aufweisen:

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.5)$$

Somit geht die Differentialgleichung 2.3 in

$$-i\omega m_{\text{eff}} \mathbf{v} + \frac{m_{\text{eff}}}{\tau} \mathbf{v} = q \mathbf{E} \quad (2.6)$$

über. Die Lösung der Gleichung lautet

$$\mathbf{v} = \frac{q\tau}{m_{\text{eff}}} \mathbf{E} \cdot \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (2.7)$$

, was einer makroskopischen Stromdichte von

$$\mathbf{j} = qn\mathbf{v} = \frac{q^2 n \tau}{m_{\text{eff}}} \cdot \frac{1}{1 - i\omega\tau} \cdot \mathbf{E} = \sigma(\omega) \mathbf{E} \quad (2.8)$$

entspricht. Mit  $n$  wird in diesem Fall die Ladungsträgerdichte bezeichnet. Hieraus liest man die **dynamische Leitfähigkeit**

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega_\tau - i\omega} \quad (2.9)$$

ab. Die Stoßfrequenz  $\omega_\tau$  ist über die reziproke Relaxationszeit  $\tau$  definiert ( $\omega_\tau = \frac{1}{\tau}$ ),  $\epsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante.  $\omega_p^2 = \frac{e^2 n}{m_{\text{eff}}}$  bezeichnet man als Plasmafrequenz, wobei den Elektronen die Rolle der Ladungsträger zukommt ( $q = e$ ). Für den Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$ , sprich ein konstantes elektrisches Feld, geht Gleichung 2.9 in die **statische Leitfähigkeit**

$$\sigma_0 = \frac{e^2 n \tau}{m_{\text{eff}}} = \epsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega_\tau} \quad (2.10)$$

über. Im Limes  $\omega \rightarrow \infty$  können die Elektronen den hochfrequenten Wechselfeldern nicht mehr folgen, die Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  wird beliebig klein.

Die Plasmafrequenz ist im wesentlichen ein Maß für die Dichte der Elektronen in dem untersuchten System. Sie lässt sich wie folgt veranschaulichen: Durch ein äußeres Feld ( $\mathbf{E}(t)$ ) werden die Teilchen des Elektronengases zu Schwingungen angeregt. Die Resonanzfrequenz dieser kollektiven Oszillationen kann als Plasmafrequenz  $\omega_p$  interpretiert werden. In diesem Bild kommt der oben beschriebenen Stoßfrequenz  $\omega_\tau$  die Rolle der

Dämpfungskonstante zu.

An dieser Stelle soll noch die im Folgenden häufige verwendete **spezifische Widerstand** eingeführt werden. Er ist über

$$\rho_0 = \frac{1}{\sigma_0} \quad (2.11)$$

definiert.

### 2.2.2 Einfluss der Grenzflächen

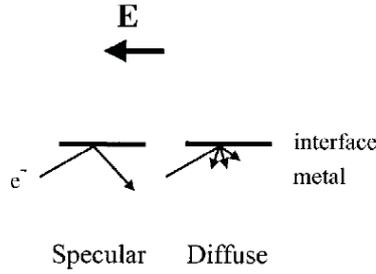
Die Annahme freier Elektronen im Drudemodell ist für Bulkmaterialien erfüllt. Auf kleinen Skalen müssen Grenzflächeneffekte berücksichtigt werden. Innerhalb der Relaxationszeit  $\tau$  bewegt sich das Elektron um eine bestimmte Strecke, der mittleren freien Weglänge  $l_{\text{free}} = v_{\text{Fermi}}\tau$ , weiter bis es abermals stößt. Mit  $v_{\text{Fermi}}$  bezeichnet man die Fermigeschwindigkeit. Ist der Durchmesser  $D$  des Drahtes in der gleichen Größenordnung oder kleiner als die freie Weglänge ( $D \lesssim l_{\text{free}}$ ), so stößt das Elektron nicht nur an Atomen, sondern auch maßgeblich an den Grenzflächen. Die führt zu einer Erhöhung der Stoßrate um einen größenabhängigen Anteil  $\omega_{\tau, \text{Grenz}}$ :

$$\omega_{\tau} = \omega_{\tau, \text{bulk}} + \omega_{\tau, \text{Grenz}} \quad (2.12)$$

Gleichung 2.12 besitzt nur Gültigkeit solange beide Streuprozesse unabhängig voneinander sind. Diesen Sachverhalt bezeichnet man auch als **Matthiesensche Regel**. Die größenabhängige Streurrate ist im Wesentlichen von zwei Effekten beeinflusst: dies ist zum einen die Streuung an der Oberfläche, zum anderen die Streuung an Korngrenzen. Die beiden Beiträge werden im Folgenden genauer betrachtet.

#### Streuung an der Oberfläche: das Fuchs-Sondheimer-Modell

Der Einfluß der Größe eines Objektes auf seine spezifische Leitfähigkeit wurde von Fuchs 1938 für dünne Filme untersucht. Später erweiterte Sondheimer das Modell für dünne rechteckige Drähte. Dingle liefert 1950 die Modellrechnungen für zylinderförmige Drähte. Man spricht aber trotzdem von dem Fuchs- Sondheimer-Modell (FS-Modell). Im Rahmen der Theorie wird die Boltzmann-Gleichung unter verschiedenen Randbedingungen und Annahmen gelöst [12]. Es müssen zwei Arten der Streuung an Oberflächen berücksichtigt werden, welche beide die Geschwindigkeit der Elektronen beeinflussen. Dies ist zum einen die spekulare Streuung der Elektronen an der Oberfläche, zum anderen die diffuse Streuung. Je nach Anteil der Streuprozesse kommt es zu einer Erhöhung des spezifischen Widerstandes. Bei ersterer bleibt der Impuls entlang des elektrischen Feldes erhalten (siehe Skizze 2.2). Bei der diffusen Streuung ist der Impuls nach der Streuung zufällig verteilt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron spekulär an der Drahtoberfläche streut sei mit  $p$  bezeichnet.  $p = 1$  bedeutet ausschließlich spekulare Streuung,  $p = 0$  ausschließlich diffuse Streuung. Unter Annahme ausschließlich diffuser



**Abbildung 2.2:** Streuung an der Drahtoberfläche: spekulärer und diffuser Beitrag[13]

Streuung ( $p = 0$ ) erhält Dingle als Ergebnis für den spezifischen Widerstand ( $\sigma(k)$ ) bezogen auf den spezifischen Widerstandswert des Festkörpers  $\sigma_{\text{bulk}}$ [12]:

$$\frac{\sigma(k)}{\sigma_{\text{bulk}}} = 1 - \frac{12}{\pi k} \cdot \int_0^{2\pi} d\theta \cos^2(\theta) \cdot \sin^2(\theta) \cdot \left( 1 - \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \exp\left(-k \frac{\sin(\Psi)}{\cos(\Psi)}\right) \cdot \sin(\Psi) \cdot d\Psi \right) \quad (2.13)$$

$k$  gibt das Verhältnis des Drahtdurchmessers  $D$  zur mittleren freien Weglänge  $l_{\text{free}} = v_{\text{Fermi}}\tau$  an ( $k = \frac{D}{l_{\text{free}}}$ ). Die Winkel  $\Psi$  und  $\theta$  resultieren aus der Wahl des Koordinatensystems [12]. Unter Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeit für spekulare bzw. diffuse Streuung ( $p$ ) findet man folgenden Ausdruck:

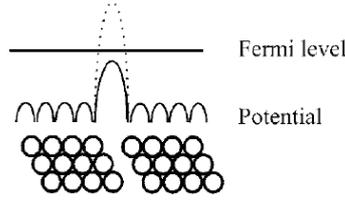
$$\frac{\sigma(k, p)}{\sigma_{\text{bulk}}} = (1 - p)^2 \sum_{i=1}^{\infty} ip^{i-1} \left[ \frac{\sigma(ik)}{\sigma_{\text{bulk}}} \right]_{p=0} \quad (2.14)$$

Ein typischer Wert für 40 nm-Golddrähte ist  $p \approx 0,5$ [13].

### Streuung an Korngrenzen: das Mayadas-Shatzkes-Modell

Handelt es sich bei den Drähten um polykristalline Drähte muß neben der Streuung an der Oberfläche noch die Streuung an den Korngrenzen innerhalb des Drahtes berücksichtigt werden. Der Effekt wurde von Mayadas und Shatzkes 1969 beschrieben und wird deshalb als Mayadas-Shatzkes-Modell, kurz MS-Modell, bezeichnet. Es basiert auf der Annahme, dass die Korngrenzen statistisch verteilt sind. Liegt die Korngröße und freie Weglänge der Elektronen in der gleichen Größenordnung, so tritt zusätzliche Streuung an den Korngrenzen auf. Anschaulich kann man sich die Korngrenze als eine fehlende Reihe von Atomen im Draht vorstellen (vgl. Abbildung 2.3). Aufgrund der fehlenden Atome ist das Potential an der Stelle erhöht, die ankommenden Elektronen werden an der Potentialbarriere gestreut. Der gestreute Anteil ist in 2.16 mit  $R$  bezeichnet.

$$\frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho} = 3\left(\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right) \quad (2.15)$$



**Abbildung 2.3:** Streuung an Korngrenzen: Die Kreise stellen Atome dar, die fehlende Reihe die Korngrenze. Ohne das Auftreten von Spiegelladungen erhält man als Potentialbarriere die gepunktete Linie[13]

$\rho_{\text{bulk}}$  gibt in diesem Fall den Bulkwert des spezifischen Widerstand an. Der Parameter  $\alpha$  ist durch

$$\alpha = \frac{l_{\text{free}}}{d_k} \frac{R}{1 - R} \quad (2.16)$$

gegeben.  $l_{\text{free}}$  bezeichnet die freien Weglänge der Elektronen im Festkörper und  $d_k$  den mittleren Abstand zwischen zwei Korngrenzen. Als Größe für den mittleren Abstand wird jeweils die kleinste Dimension des Objektes angenommen [42]. Experimentell findet man für  $R$  Werte zwischen 0,4 und 0,9 [42, 13].

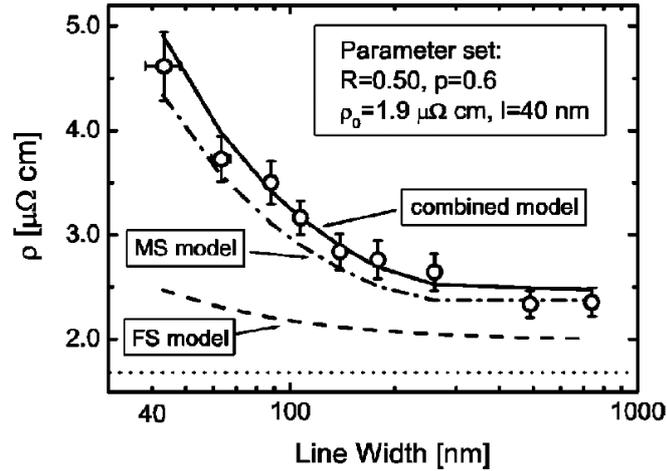
### Kombination der Modelle

Beide Streumechanismen vermindern die spezifische Leitfähigkeit bzw. Erhöhen den spezifischen Widerstand, was nach Gleichung 2.9 mit einer Erhöhung der Streurrate einhergeht. Die Stoßrate  $\omega_{\tau, \text{Grenz}}$  setzt sich also aus

$$\omega_{\tau, \text{Grenz}} = \omega_{\text{FS}} + \omega_{\text{MS}} \quad (2.17)$$

zusammen, wobei  $\omega_{\text{FS}}$  den Beitrag der Oberflächenstreuung und  $\omega_{\text{MS}}$  den Beitrag durch Streuung an Korngrenzen beschreibt.

Experimentell wurde das größenabhängige Verhalten des spezifischen Widerstandes an Kupferdrähten nachgewiesen [42]. Abbildung 2.4 zeigt die Ergebnisse. Die gepunktete Gerade stellt den spezifischen Widerstandswert  $\rho_{\text{bulk}}$  von Kupfer dar, die gestrichelte Kurve den spezifischen Widerstand unter der Berücksichtigung der Streuung an der Oberfläche und die gepunktet-gestrichelte Linie den spezifischen Widerstand nach Korrektur mit dem Mayadas-Shatzkes-Modell. Die durchgezogene Kurve beider Modelle gemäß Gleichung 2.17. Die Kurven ergeben sich durch die Fitparameter des kombinierten Modells an die experimentellen Werte (offene Punkte). Mit  $l \approx 40$  nm wird in Abbildung 2.4 die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Kupfer (bulk), bezeichnet sie ergibt sich aus dem Fitparameter  $\rho_0 = 1.9 \mu\text{cm}$  (spezifischer Widerstand von Kupfer (bulk)) [42]. Mit Hilfe des kombinierten Modells können die experimentell bestimmten spezifischen Widerstände gut beschrieben werden. Die Abweichung von dem Festkörperwert  $\rho_{\text{bulk}}$  sind signifikant und steigen mit immer kleineren Drahtdurchmessern.



**Abbildung 2.4:** spezifische Widerstandswerte für quaderförmige Kupferdrähte in Abhängigkeit der Dicke. Rechnungen gehen von einem der Drahtform angepassten FS-Modell aus [42]

### 2.2.3 Einfluss der Temperatur

Es wird hier qualitative die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes  $\rho_{\text{bulk}}(T)$  im Festkörper (bulk) betrachtet.

Als limitierender Faktor der Stoßzeit  $\tau$  im Drudemodell interpretiert man die Stöße zwischen Elektronen gegen benachbarte Atome bzw. Elektronen. Allerdings finden noch andere Stoßprozesse statt, welche die Relaxationszeit beeinflussen. Dies ist zum einen die Streuung der Elektronen an Gitterstörungen wie Fremdatome, Versetzungen oder Punktdefekten, zum anderen die Elektron-Phonon-Streuung. Der Beitrag der Elektron-Elektron-Streuung ist für Temperaturen ( $T > 20^\circ \text{ K}$ ) so gering, dass er im Folgenden vernachlässigbar ist. Um den Temperaturverlauf der spezifischen Leitfähigkeit zu verstehen, muss auf die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Streumechanismen eingegangen werden. Da die wirksamen Streuvorgänge in erster Näherung unabhängig voneinander sind, darf die Matthiesensche Regel, welche die Stoßraten wie folgt verknüpft, angewendet werden.

$$\omega_{\tau,\text{bulk}}(T) = \omega_{\tau,\text{D}} + \omega_{\tau,\text{Elektron-Phonon}}(T) \quad (2.18)$$

$\omega_{\tau,\text{D}}$  beschreibt die durch Streuung an Defekten bedingte Stoßrate,  $\omega_{\tau,\text{Elektron-Phonon}}(T)$  die temperaturabhängige Stoßrate der Elektron-Phonon Wechselwirkung. Berechnet man aus 2.18 den spezifischen Widerstand  $\rho_{\text{bulk}}$  für  $T \rightarrow 0$ , so erhält man einen konstanten Wert, den temperaturunabhängigen Restwiderstand ( $\rho_{\text{D}}$ ), welcher durch Defekte verursacht wird. Sowohl Elektron-Elektron als auch Elektron-Phonon-Streuung liefern für kleinste Temperaturen ( $T < 4,2^\circ \text{ K}$ ) keinen Beitrag mehr. Für hohe Temperaturen ( $T \gtrsim \Theta_{\text{D}}$ ), wobei  $\Theta_{\text{D}}$  die Debye Temperatur bezeichnet, dominiert die Elektron-Phonon Wechselwirkung. Für Elektronen im Festkörper ist die Stoßzeit  $\tau_{\text{Elektron-Phonon}}$

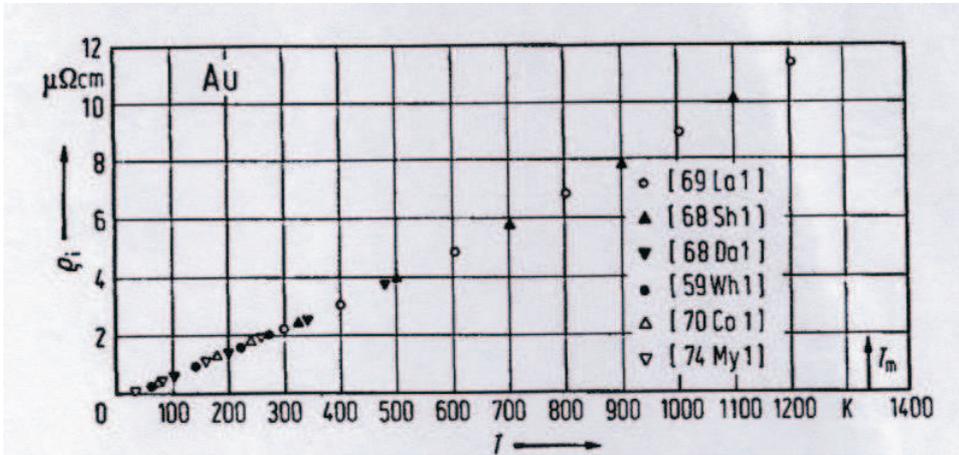
anitproportional zu der Phononendichte  $n_{\text{Phonon}}(T)$ :

$$\frac{1}{\tau_{\text{Elektron-Phonon}}(T)} \sim n_{\text{Phonon}}(T) \quad (2.19)$$

Die Phononendichte steigt für  $T \gtrsim \Theta_D$  proportional zur Temperatur an und somit auch die inverse freie Weglänge. Hieraus folgt für die Temperaturabhängigkeit der Stoßrate  $\omega_{\tau, \text{Elektron-Phonon}}(T)$  der Zusammenhang

$$\rho_{\text{bulk}}(T) \propto \omega_{\tau, \text{Elektron-Phonon}}(T) \propto \frac{1}{\tau_P(T)} \propto T. \quad (2.20)$$

Demnach diesem Temperaturbereich ist also ein linearer Anstieg des spezifischen Widerstandes  $\rho_{\text{bulk}}$  mit der Temperatur zu erwarten. Der Zusammenhang kann experimentell verifiziert werden, wie Abbildung 2.5 für Gold (bulk) zeigt.



**Abbildung 2.5:** spezifischer Widerstand  $\rho_i$  von Gold (bulk material) über der Temperatur. Er ergibt sich aus experimentellen Daten minus Restwiderstand ( $\rho_i = \rho_{\text{bulk}} - \rho_D$ ). Der Restwiderstand  $\rho_D$  entsteht durch Verunreinigungen im Metall.[7]

Im nanoskaligen Bereich ist der Einfluss der Drahtgröße auf die Temperaturabhängigkeit ist nicht genau geklärt. Es steht die Frage im Raum, ob und in welcher Weise die Grenzflächen für verschiedene Temperaturen unterschiedliche Beiträge zur Stoßrate liefern [27]. Experimentell beobachtet Steinhögl et al. keine solchen Effekten [42].

## 2.2.4 Messtechnische Größen

Um die dynamische Leitfähigkeit in Verbindung mit messbaren optischen Größen zu bringen, bedient man sich der Maxwellgleichung in einem Medium:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}} \quad (2.21)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \dot{\mathbf{D}} + \mathbf{j} \quad (2.22)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.23)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.24)$$

Hier ist  $\mathbf{E}$  die elektrische Feldstärke,  $\mathbf{B} = \mu_0 \mu_\infty \mathbf{H}$  die magnetische Induktion und  $\mathbf{H}$  die magnetische Feldstärke. Mit  $\mu_0$  ist die relative Permeabilität des Vakuums, mit  $\mu_\infty$  die relative Permeabilität des Mediums bezeichnet.  $\rho$  gibt die Ladungsdichte an. Die Stromdichte  $\mathbf{j}$  ist über das ohmsche Gesetz (Gleichung 2.8) mit der Feldstärke verknüpft. Als Verschiebungsstrom bezeichnet man

$$\dot{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \dot{\mathbf{E}} + \dot{\mathbf{P}} = \epsilon_\infty \epsilon_0 \dot{\mathbf{E}} \quad (2.25)$$

, mit der Polarisation  $\mathbf{P}$ .  $\epsilon_0$  ist die relative Dielektrizität des Vakuums und  $\epsilon_\infty$  die Hintergrunddielektrizitätskonstante (vgl. Abschnitt 2.1) des Mediums bezeichnet. Durch Einsetzen von Gleichung 2.8 und Gleichung 2.25 in 2.22 erhält man:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_\infty \epsilon_0 \dot{\mathbf{E}} + \sigma(\omega) \mathbf{E} \quad (2.26)$$

Wendet man den Rotationsoperator ( $\nabla \times$ ) auf Gleichung 2.26 an und leitet Ausdruck 2.21 nach der Zeit ab, so erhält man

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\mu_0 \mu_\infty \nabla \times \dot{\mathbf{H}} \quad (2.27)$$

$$\nabla \times \dot{\mathbf{H}} = \epsilon_\infty \epsilon_0 \ddot{\mathbf{E}} + \sigma(\omega) \dot{\mathbf{E}} \quad (2.28)$$

Nimmt man des weiteren einen homogenen, isotropen Festkörper mit der Ladungsdichte ( $\rho = 0$ ) an und benutzt die Relation  $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \Delta \mathbf{E}$ , so verkürzt sich Gleichung 2.27 zu:

$$\Delta \mathbf{E} = \mu_0 \mu_\infty \nabla \times \dot{\mathbf{H}} \quad (2.29)$$

Durch Einsetzen von 2.28 folgt die Wellengleichung im Medium:

$$\Delta \mathbf{E} = \mu_0 \mu_\infty \epsilon_0 \epsilon_\infty \ddot{\mathbf{E}} + \mu_0 \mu_\infty \sigma(\omega) \dot{\mathbf{E}} \quad (2.30)$$

Man bezeichnet  $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$  als Lichtgeschwindigkeit in Vakuum und  $v = \frac{1}{\sqrt{\mu_\infty \epsilon_\infty}} = \frac{c}{n}$  als

Gruppengeschwindigkeit im Medium.  $n$  gibt hierbei den Brechungsindex des Materials an. Da für fast alle Medien, ausgenommen Ferroelektrika, gilt  $\mu_\infty = 1$ , ergibt sich  $\epsilon_\infty = n^2$ . Mit diesen Bezeichnungen schreibt man:

$$\Delta \mathbf{E} = \frac{\epsilon_\infty}{c^2} \ddot{\mathbf{E}} + \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_\infty c^2} \dot{\mathbf{E}} \quad (2.31)$$

Hieraus erhält man mit dem Ansatz einer ebenen Welle  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$  die Dispersionsrelation bzw. den komplexe Brechungsindex  $n(\omega)$ :

$$n(\omega) = \frac{k(\omega)}{k_0} = \sqrt{\epsilon_\infty + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \epsilon_0}} \quad (2.32)$$

$k_0 = \frac{\omega}{c}$  ist die Wellenzahl für die Vakuumlösung ( $\epsilon_\infty = 1$  und  $\sigma(\omega) = 0$ ). Über  $\epsilon_\infty = n^2$  erhält die komplexe dielektrische Funktion:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \epsilon_\infty + \chi_D(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{i\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.33)$$

her. Sie setzt sich aus einem Realteil

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty(\omega) - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2} \quad (2.34)$$

und einem Imaginärteil

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_P^2 \omega_\tau}{\omega^3 + \omega \omega_\tau^2} \quad (2.35)$$

zusammen.

Um den Zusammenhang zu messbaren Größen herzustellen, soll eine ebene Welle im Medium betrachtet werden, welche sich in x-Richtung ausbreitet:

$$E = E_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad (2.36)$$

Der komplexe Brechungsindex  $n(\omega)$  (Gleichung 2.32) soll nun in einen Realteil ( $n_{\text{real}}(\omega)$ ) und Imaginärteil ( $\kappa(\omega)$ ) unterteilt werden:

$$n(\omega) = n_{\text{real}}(\omega) + i\kappa(\omega) \quad (2.37)$$

Somit ergibt sich für Gleichung 2.36 unter Verwendung von  $k_0 = \frac{\omega}{c}$

$$E = E_0 e^{i(kx - \omega t)} = E_0 e^{i(n(\omega)k_0 x - \omega t)} = E_0 e^{i\omega(n_{\text{real}}(\omega)x/c - t)} e^{-\kappa(\omega)\omega x/c} \quad (2.38)$$

Man erkennt, dass  $e^{-\kappa(\omega)\omega x/c}$  zu einem exponentiellen Abfall der Feldstärke  $E_0$  führt. Diesen "Abfall" bezeichnet man als Absorption. Der imaginäre Anteil des Brechungsindex

der  $n(\omega)$  ist für die Größe der Absorption verantwortlich. Aus diesem Grund bezeichnet man in als Absorptionskoeffizienten ( $\kappa(\omega)$ ) und schreibt:

$$\kappa(\omega) = \sqrt{-\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}} \quad (2.39)$$

Es wird nun das elektrische Feld einer elektromagnetischen Welle (EM-Welle) betrachtet, welche auf eine Grenzfläche trifft. Sie wird innerhalb des Mediums nur einen endlichen Weg zurücklegen, da  $E_0$  durch die Absorption abgeschwächt wird. Ein Maß hierfür ist die Eindringtiefe  $\delta(\omega)$ . Sie ist über

$$\delta(\omega) = \frac{c}{\omega\kappa(\omega)} \quad (2.40)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten  $\kappa(\omega)$  verknüpft. Anhand der Absorption kann also auf die Leitfähigkeit geschlossen werden. Typische Parameter für Gold findet man in Abschnitt 2.1.

## 2.3 Rayleigh-Instabilität

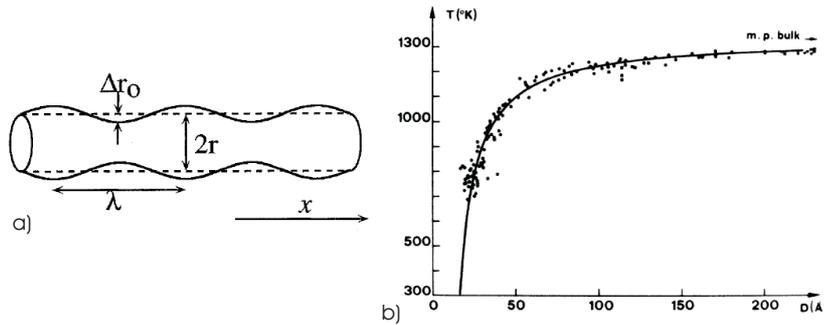
Experimentell wurde bereits beobachtet, dass Nanodrähte (Durchmesser 40 nm) unterhalb der Schmelztemperatur von Bulk in eine Kette kleiner Partikeln zerfallen[44, 22]. Dieser Zerfall kommt nicht durch eine verminderte Schmelztemperatur aufgrund der Partikelgröße zu stande. Ein größenabhängiges Schmelzen erwartet man erst für Partikelgrößen  $< 10$  nm, wie Abbildung 2.6.b für Gold zeigt. Der Ursprung des Zerfalls liegt nicht im Volumenschmelzen sondern in der Rayleigh-Instabilität[44], welche im Folgenden betrachtet wird.

Der Gleichgewichtszustand eines jeden Systems mit isotroper Oberflächenspannung ist die Kugelgestalt, da hier die Oberfläche minimal ist. Nimmt man einen Zylinder mit einer sinusförmigen Störung des Radius an, so besteht die Möglichkeit, dass sich der Zylinder in eine Kette von kleinen Kugeln aufteilt (Abbildung 2.6.a). Lord Rayleigh beschrieb 1897 erstmals dieses Phänomen. Ein Zylinder mit Durchmesser  $D$  erfährt eine sinusförmige Störung des Radius  $r$  mit Amplitude  $\Delta r_0$  und Periodizität  $\lambda$ .

$$R = r + \Delta r_0 \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (2.41)$$

Abbildung 2.6.a) illustriert dies. Die die sinusförmigen Variation im Radius führt zu einer Krümmung  $K$  der Oberfläche, welche entlang der x- Achse variiert und in erster Näherung durch

$$K = \frac{1}{r + \Delta r} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (2.42)$$



**Abbildung 2.6:** a) Sinusförmige Schwankungen im Radius eines Zylinders[43]. b) Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur für Goldnanopartikel. Die Punkte symbolisieren Messdaten, die durchgezogene Linie ergibt sich aus Rechnungen nach[10].

beschrieben wird. Aus der Krümmung kann man über die Gibbs- Thompson Formel

$$\Delta\mu = K\gamma\Omega \quad (2.43)$$

das chemische Potential an jedem Punkt der Oberfläche berechnen.  $\gamma$  beschreibt hierbei die Oberflächenspannung und  $\Omega$  das atomare Volumen. Unter der Annahme, dass es sich um eine sehr kleine Störung gegenüber dem Radius des Zylinders handelt ( $\Delta r_0 < r$ ) und

$$\frac{\lambda}{r} > 2\pi, \quad (2.44)$$

dem Rayleigh-Kriterium, haben die Punkte mit minimalen Radius eine höhere chemische Energie als die maximalen Radius. Sind diese Bedingungen erfüllt, ist das System nicht länger stabil. Bei genügend großem  $\lambda$  beginnt sich die Oberfläche zu verformen. Durch Oberflächendiffusion wandern die Oberflächenatome von den Minima zu Maxima und der Zylinder zerfällt in eine Kette von einzelnen Kugeln.

Das Rayleigh-Kriterium ist prinzipiell für Zylinder mit beliebigen Radien anwendbar. Allerdings wird der Effekt wegen kinetischer Beschränkungen nur bei kleinen Größen auftreten. Im Makroskopischen ist er bedeutungslos solange man sich unterhalb der Schmelztemperatur befindet. Im nanoskaligen Bereich ist der Zerfall schon unterhalb der Schmelztemperatur zu beobachten, da er mit dünner werdenden Radien für immer niedrigere Temperaturen einsetzt [44]. Die zugeführte thermische Energie reicht der atomaren Diffusion aus, um die kinetische Limitierungen zu überwinden. Es ist zu erwarten dass für immer kleinere Radien die thermische Instabilität bei immer tieferen Temperaturen einsetzt.

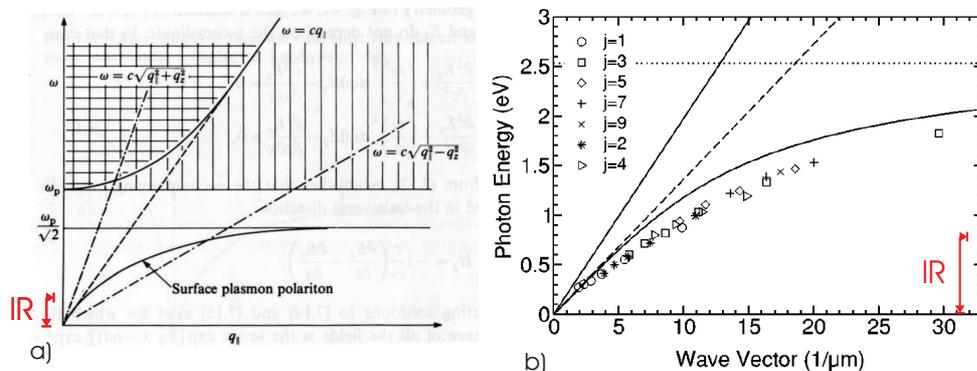
## 2.4 Partikel-Plasmon

Es soll in diesem Abschnitt das Prinzip des Partikel-Plasmons erläutert werden. Zur besseren Einordnung wird zuerst das Modell des Oberflächen-Plasmon-Polaritons vorgestellt. Danach wird das Partikel-Plasmon im Rahmen eines semiklassischen Modells eingeführt. Zu Ende des Kapitels werden Rechnung zu Streuung und Absorption kleiner Partikel in der *quasistatischen Näherung* (zur Erläuterung siehe Abschnitt 2.4.3) gezeigt.

### 2.4.1 Grundlage: Oberflächen-Plasmon-Polariton

Als Oberflächen-Plasmon-Polariton bezeichnet man eine gekoppelte Schwingung der Elektronendichte in einem Metall und einer elektromagnetischen Welle[49]. Sie tritt nur an Grenzflächen zwischen metallischen und dielektrischen Medien auf. Da die Intensität des elektrischen Feldes senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfällt, sind Ladungen, Energie und elektromagnetische Felder der longitudinalen Schwingung auf den Bereich der Grenzfläche konzentriert. Die Eigenschaften des Oberflächen-Plasmon-Polaritons hängen somit stark von denen des Metalls (dielektrische Funktion, Rauheit der Oberfläche) und des dielektrischen Mediums (Brechungsindex) ab.

Um das Prinzip der Oberflächen zu verdeutlichen, ist die Dispersionsrelation des Oberflächen-Plasmon-Polariton in Abbildung 2.7.a) aufgetragen. Sie zeigt alle möglichen Anregungen eines halb unendlich freien Elektronengases eines Metalls an der Grenzfläche mit Vakuum. Keine Anregungen existieren in dem verbotenen Frequenzbereich



**Abbildung 2.7:** a) mögliche Anregungen eines halb-unendlich freien Elektronengases[49]  
 b) Oberflächen-Plasmon-Polariton (OPP) Dispersionsrelation für Gold: gepunktete Linie: Lichtkurve in Vakuum. gepunktete Linie: Lichtkurve in Quarzglas. durchgezogene Linie: OPP eines dünnen Goldfilms auf einer ebenen Quarzoberfläche. Die Punkt symbolisieren Gold-Nanodrähte dar[39]

zwischen der Plasmalfrequenz des Festkörpermaterals  $\omega_p$  und der Oberflächenplasmon-

frequenz  $\frac{\omega}{\sqrt{2}} = \omega_{\text{OP}}$ . Beide Zweige des Oberflächen-Plasmon-Polariton nähern sich asymptotisch der Lichtkurve (gepunktete Linie) an. Der Zweig oberhalb der Plasmafrequenz nähert sich für kleine  $q$  der  $\omega_{\text{P}}$  an. Der Zweig unterhalb von  $\frac{\omega_{\text{P}}}{\sqrt{2}}$  nähert sich für hohe Wellenzahlen der dispersionslosen Oberflächenplasmonenkurve (durchgezogene Gerade) an. Das Oberflächenplasmon kann als Oszillationen des Elektronengases um die positiven Atomrümpfe an der Grenzfläche interpretiert werden. Es ist hier keine Kopplung mit dem elektromagnetischen Feld vorhanden.

Der für die Messungen interessante IR-Spektralbereich befindet sich in dem linken unteren Bereich der Kurve. Diese ist in Abbildung 2.7.b vergrößert dargestellt. Hier muss die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit von Licht berücksichtigt werden. Als Folge davon nähert sich die Dispersionskurve für das Oberflächen-Plasmon-Polariton der Dispersionskurve für Photonen in Luft an. Gleichzeitig sind in dieser Abbildung noch singuläre Resonanzen von Partikelplasmonen (Punkte) dargestellt. Das Partikelplasmon ähnelt in seiner Natur dem Oberflächen-Plasmon-Polariton. Auch hier handelt es sich um gekoppelte Schwingungen der Elektronendichte eines Metalls mit einer einfallenden elektromagnetischen Welle. Der wohl fundamentalste Unterschied zwischen den beiden Plasmentypen ist, dass bei dem Partikelplasmon eine singuläre Resonanz auftritt, wobei bei dem Oberflächen-Plasmon-Polariton eine Dispersion in Energie und Impuls zu beobachten ist.

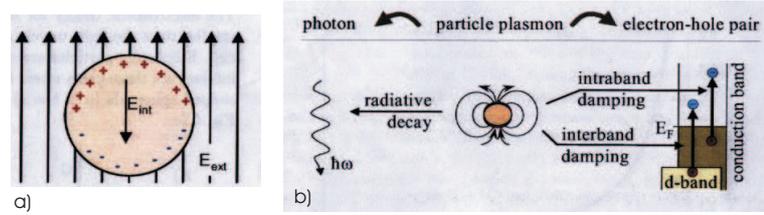
Sowohl die Eigenschaften des Oberflächen-Plasmon-Polaritons als auch die des Partikel-Plasmons sind im hochfrequenten also durch die Materialeigenschaften des Metalls bestimmt. Je mehr man sich zu kleineren Frequenzen bewegt, desto mehr spielen auch die Eigenschaften des umgebenen Mediums eine Rolle. Für die IR-Mikroskopie an kurzen Nanodrähten erwartet man keinen Einfluss der Materialeigenschaften (siehe Abbildung 2.7.b).

Im Folgenden werden die Begriffe Partikel-Plasmon und Plasmon synonym verwendet.

## 2.4.2 Semiklassisches Modell

Viele Eigenschaften der Partikelplasmonen können in einem semiklassischen Modell interpretiert werden. Man geht von einem Partikel in der Größenordnung der Eindringtiefe  $\delta_{\text{skin}}$  einer EM-Welle in einem Metall aus. Trifft sie auf den Partikel werden die Leitungsbandelektronen wie in Abbildung 2.8 zu sehen gegen die positiven Atomrümpfe verschoben. Es entstehen sich nicht kompensierende Oberflächenladungen. Die Anziehung zwischen negativen und positiven Ladungsträger bewirkt eine Rückstellkraft, welche die Resonanzfrequenz bestimmt.

Die Dämpfung der Ladungsträgerschwingung geschieht im Wesentlichen auf zwei Arten: Entweder durch Emission von Strahlung oder durch nichtstrahlende Mechanismen. Um dies zu verstehen, stellt man sich das Plasmon als Überlagerung einzelner schwingender Elektronen vor. Die Dämpfung entsteht in diesem Bild durch den Stoß der Elektronen mit Phononen, Elektronen und Defekten zustande. Man ordnet jedem der beiden



**Abbildung 2.8:** a) Teilchen im Feld.  $E_{\text{ext}}$  ist die Feldstärke der einfallenden Welle.  $E_{\text{int}}$  beschreibt das von den Ladungsträgern erzeugte Feld. b) Beitrag verschiedenen Dämpfungsmechanismen: strahlende und nichtstrahlende Dämpfung[41]

Dämpfungsprozesse ein Stoßrate zu:  $\tau_{\text{nonrad}}$  für die nichtstrahlende Dämpfung,  $\tau_{\text{rad}}$  für die strahlende Dämpfung. Mit  $\tau_{\text{tot}} = \tau_{\text{rad}} + \tau_{\text{nonrad}}$  bezeichnet man die Stoßrate bei der Dämpfungsprozesse gemeinsam. Durch die Stöße werden die Elektronen, je nach Ursprung entweder über Inter- oder Intrabandanregungen in das Leitungsband angehoben. Die Bewegung der Elektronen im Leitungsband führt zu einem Strom  $j(t)$  im Partikel, welcher den Widerstand des Metalls spürt. Die so dissipierte Energie wird in Wärme umgewandelt.

### 2.4.3 Quasistatische Näherung

Unter der quasistatischen Näherung versteht man, dass das äußere elektrische Feld homogen über den Partikel ist. Dies ist für Partikel mit  $D \ll \lambda$  der Fall. Im visuellen Spektralbereich ist die Annahme für Nanopartikel bis zu 40 nm im Durchmesser gerechtfertigt und bringt die Vereinfachungen, dass die Wechselwirkung zwischen metallischem Partikel und elektrischem Feld im Rahmen der Elektrostatik beschrieben werden kann[41]. Man betrachtet ein einzelnes Elektron des oszillierenden Elektronengases in dem Metall. Auf das einzelne Elektron wirkt nicht nur das externe Feld der einfallenden Welle, sondern auch das durch die Polarisation der übrigen Ladungsträger gegebene interne Feld. Das Elektron spürt so ein effektives Feld, welches aufgrund seiner lokalen Wirkung mit  $E_{\text{lok}}$  bezeichnet wird. Eine ausführliche Herleitung der Lorentz- Beziehung

$$E_{\text{lok}} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (2.45)$$

findet man in [23]. Die Polarisation  $P$  ist mit dem atomaren Dipolmoment  $p$  über die Relation  $P = \alpha p$  verknüpft.

#### Kugel

Es sei nun als Partikel eine Kugel mit Durchmesser  $D$  angenommen. Mit Hilfe der Clausius- Mossotti- Beziehung

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha \quad (2.46)$$

erhält man für die Polarisierbarkeit

$$\alpha = 4\pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2.47)$$

wobei  $\epsilon_m$  die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums ist. Mit  $\epsilon$  ist die dielektrische Funktion der Metallkugel bezeichnet, die frequenzabhängig sein kann. Die Polarisation zeigt Resonanzverhalten, wenn  $|\epsilon + 2\epsilon_m|$  minimal wird. Für den Fall eines kleinen Imaginärteils ( $\epsilon_2(\omega) \ll 1$ ) ist das System resonant für

$$\epsilon_1 = -2\epsilon_m. \quad (2.48)$$

Im Modell der freien Elektronen (siehe Gleichung 2.34) erhält man für die Resonanzfrequenz unter der Annahme ( $\omega^2 \gg \omega_T^2$ ) im quasistatischen Limes

$$\omega_1 = \frac{\omega_P}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}} \quad (2.49)$$

,wobei  $\omega_P$  die Plasmafrequenz im Festkörper beschreibt. Für eine Goldkugel in Vakuum würde man also ein Partikelplasmon bei  $24000 \text{ cm}^{-1}$  erwarten. Dies wie in ?? zu sehen ist, nicht der Fall. Grund hierfür sind Interbandbeiträge (siehe 2.1).

### Ellipsoid

Die hier angestellten Überlegungen können im quasistatischen Limes auch auf nicht sphärische Geometrien übertragen werden. Eine gute Näherung der in der Arbeit untersuchten Nanodrähte ist ein prolater Ellipsoid  $a$  mit den Achsen  $a$ ,  $b$  und  $c$ . Für die mikroskopische Polarisierbarkeit entlang der jeweiligen Achse erhält man

$$\alpha_i = V_{\text{Ellipsoid}} \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon - \epsilon_m)} \quad (2.50)$$

mit dem Volumen  $V_{\text{Ellipsoid}} = \frac{4\pi}{3}abc$  und den geometrischen Depolarisierungsfaktoren  $L_i$ . Sie unterliegen der Summenregel  $\sum L_i = 1$ . Für Kugeln gilt  $L_i = \frac{1}{3}$ , womit man aus Gleichung 2.50 wieder Ausdruck 2.47 erhält, für den betrachteten prolateren Partikel gilt:

$$L_a = \frac{1 - e^2}{e^2} \left( -1 + \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1 + e}{1 - e} \right) \right), \quad e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}. \quad (2.51)$$

#### 2.4.4 Streuung und Absorption in der quasistatischen Näherung

Es stellt sich nun die Frage wie die mikroskopische Polarisierbarkeit  $\alpha$  in messbaren Größen sichtbar wird.

Trifft eine EM auf einen Partikel so wird sich die Intensität der Welle ändern. Diesen Vorgang bezeichnet man als Extinktion. Man definiert den Extinktionskoeffizienten

## 2 Theoretische Grundlagen

über  $C_{\text{ext}} = \frac{W_{\text{ext}}}{I_{\text{in}}}$ . Hierbei ist  $I_{\text{in}}$  die Intensität einfallenden Strahlung und  $W_{\text{ext}}$  die vom Partikel abgestrahlte Leistung. Die Abstrahlung von Leistung ist durch zwei Prozesse verursacht: Dies ist zum einen die Streuung, zum anderen die Absorption, welche in Verbindung mit den Dämpfungsmechanismen gebracht werden können. Die Streuung hat ihre Ursache in der strahlenden Dämpfung, die Absorption in der nichtstrahlenden Dämpfung. Für den Streukoeffizienten schreibt man  $C_{\text{ext}} = \frac{W_{\text{abs}}}{I_{\text{in}}}$ , für den Absorptionskoeffizient  $C_{\text{abs}} = \frac{W_{\text{abs}}}{I_{\text{in}}}$ , mit analogen Bezeichnungen zu  $C_{\text{ext}}$ .

$$C_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha| \quad (2.52)$$

$$C_{\text{abs}} = k \text{Im}\{\alpha\} \quad (2.53)$$

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}} \quad (2.54)$$

mit  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Eine Herleitung dieser Formel unter Benutzung der Mie- Theorie findet man in [8]. Mit den Koeffizienten berechnet sich beispielsweise die gestreute Intensität  $I_{\text{sca}}(\omega)$  zu:

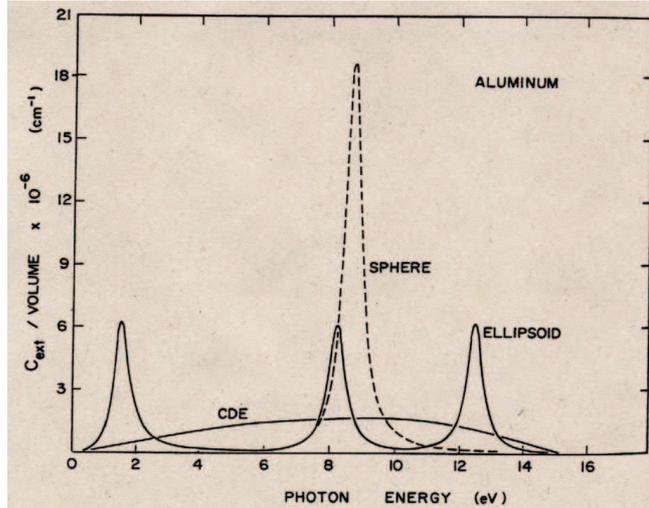
$$I_{\text{sca}}(\omega) = \frac{I_0(\omega)}{A} C_{\text{sca}}. \quad (2.55)$$

Hierbei ist  $I_0(\omega)$  die Intensität der einfallenden Welle und  $A$ , die Fläche an der gestreut wird. Die Zusammensetzung der Extinktion (Gleichung 2.54) ändert sich stark mit der Größe der Partikel. Für kleine Partikel ( $D < 30 \text{ nm}$ ) spielt die Streuung eine untergeordnete Rolle, hier dominiert die Absorption[41]. Werden die Partikel größer, so steigt die Effizienz des Streumechanismus, die Absorption kann vernachlässigt werden.

Abbildung 2.9 zeigt die nach Gleichung 2.52, 2.53 und 2.54 errechnete Extinktion für einen Aluminiumpartikel über der Photonenenergie. Die gestrichelte Kurve stellt die Resonanz einer Aluminiumkugel dar. Wie erwartet ist für den Fall eines kugelförmigen Partikels aufgrund der Geometrie nur eine einzelne Resonanz zu erkennen. Für einen Ellipsoiden (durchgezogene Linie) erhält man 3 unterschiedliche Resonanzfrequenzen, da die Längen der Achsen unterschiedlich sind. Die Resonanz bei hohen Energien ist durch die kleinste Achse hervorgerufen, die bei kleinen durch die längste Achse. Nähert man die untersuchten zylindrischen Drähte mit einem Ellipsoid an, können die beobachteten Resonanzen als rotverschobene Partikelplasmonen interpretiert werden. Es ist zu beachten, dass die Rechnungen in der quasistatischen Näherung durchgeführt wurden.

### Grenzen der quasistatischen Näherung

Die Grenzen dieses Modells liegen auf der Hand: Es wird hier nur der quasistatische Fall beschrieben. Dies genügt solange der Durchmesser bzw. Länge der Partikel viel kleiner



**Abbildung 2.9:** Aufgetragen ist der Extinktionskoeffizient  $C_{\text{ext}}$  (vgl. Gleichung 2.54) über der Photonenenergie. Die Rechnung für einen Aluminium Partikel in der quasistatischen Näherung durchgeführt

als die Wellenlänge ist. Die Welle wird in dem Bereich  $D$  bzw.  $L$  als räumlich homogen angesehen. Dies ist bei den untersuchten Drähten nicht der Fall. Im Folgenden sei ein zur langen Partikelachse ( $L$ ) parallel einfallendes Feld betrachtet. Die elektrischen Felder innerhalb des Partikels sind aufgrund von Retardierungseffekten phasenverschoben. Bei den Überlegungen zu Gleichung 2.45 setzt sich das lokale Feld, welches der Dipol spürt, aus dem externen Feld und dem von den Dipolen erzeugten Feld zum Zeitpunkt  $t$  der Betrachtung zusammen. Man stelle sich vor, dass das von den Dipolen erzeugte elektrische Feld zuerst aufgebaut werden muss. Dies nimmt eine gewisse Zeit, nämlich  $\Delta t = \frac{L}{c}$  in Anspruch, da die sich die Ladungsträger erst von einem Ende zum anderen Ende des Drahtes bewegen müssen. Im quasistatischen Grenzfall wird die elektrische Feldstärke nach Zeit  $\Delta t$  immer noch die gleiche sein, da die Länge  $L \ll \lambda$  viel kleiner als die Wellenlänge ist. Ist hingegen die Länge in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge, so wird das Feld nicht mehr das gleiche sein. Das Elektron im Partikel spürt also zum Zeitpunkt  $t$  der Betrachtung nicht das von den Dipolen erzeugte Feld  $E_{\text{ind}}(t)$ , sondern das von den Dipolen zum Zeitpunkt  $t - \Delta t$  erzeugte Feld  $E_{\text{int}}(t - \Delta t)$ , welches phasenverschoben zu dem einfallenden Feld ist.

## 2.5 Lichtstreuung und Absorption von Drähten in Resonanz ( $\lambda \approx L$ )

Während im vorherigen Abschnitt das Modell des Partikel-Plasmons und erste Streusimulationen für  $\lambda \gg D$ ,  $\lambda \gg L$  gezeigt wurden, sollen im Folgenden verschiedene Modelle zur Beschreibung der resonanten Streuung und Absorption ( $\lambda \approx L$ ) an Dräh-

ten der Länge  $L$  vorgestellt werden. Mit Hilfe dieser Modelle kann die Streuung an den untersuchten Drähten beschrieben werden. Als erste Näherung dient das Modell des Antennendipols. Besser wird die Streuung an den untersuchten Drähten durch eine analytische Näherung (Sreuung an einem perfekt leitenden Zylinder) nach [37] beschrieben. Die Streusimulationen werden im Folgenden mit RCS-Simulationen bezeichnet. Zur Namensgebung siehe Kapitel 4). Man erhält resonante Strukturen im Streuquerschnitt, die denen der Experimente gleichen. Um den so erhaltenen spektralen Verlauf des Streuquerschnitts zu beschreiben, wird die Fanokurve eingeführt. Am Ende des Abschnitts wird eine komplette elektromagnetische Beschreibung [4] der Streuung an Drähten mit  $L \gg \lambda$  vorgestellt.

### 2.5.1 einfachstes Modell: Antennendipol

Die schwingenden Ladungen des Partikel-Plasmens formen einen Dipol, was an eine Antenne erinnert. Aus diesem Grund wird in erster Näherung im Verlauf der Arbeit immer wieder auf das einfache Modell des oszillierenden Dipols zurückgegriffen. In den Experimenten fällt die EM-Welle senkrecht auf den Draht ein. Das elektrische Feld habe die Wellenlänge  $\lambda = \lambda_0 n$ , was zu einer Schwingungsdauer  $T = \frac{\lambda}{c}$  führt. Mit  $\lambda_0$  ist die Wellenlänge in Vakuum bezeichnet, mit  $n$  der Brechungsindex des umgebenden Mediums. Die Ladung benötigt die Zeit  $t$  um von dem einem Ende zum anderen zu gelangen. Das Partikel-Plasmon bewegt sich also mit einer Geschwindigkeit  $c_{PP} = \frac{2L}{t}$ , wobei  $L$  die Länge des Drahtes ist. Stimmt die Zeit  $t$  mit der Schwingungsdauer  $T$  überein treten Resonanzeffekte auf:

$$T = t = \frac{2L}{c} = \frac{\lambda}{c} \quad (2.56)$$

$$L = \frac{\lambda}{2} = \frac{\lambda_0 n}{2} = \frac{\lambda_0 \sqrt{\epsilon}}{2} \quad (2.57)$$

In der für die Arbeit gebräuchlicheren Form schreibt man

$$\omega_{\lambda/2}[\text{cm}^{-1}] = \frac{[\text{cm}]}{\sqrt{\epsilon}L} m \quad (2.58)$$

wobei  $\omega_{\lambda/2}$  in Wellenzahlen angegeben wird (vgl. Abschnitt 3.1). Es ist hier noch zusätzlich das Auftreten höherer Moden ( $m = 1$ , ist die Grundmode) berücksichtigt. In diesem Modell sind keine Retardierungseffekte berücksichtigt.

### 2.5.2 Analytische Näherung der Resonanzstreuung

Ist die Länge  $L$  des betrachteten Zylinders in der Größenordnung der Wellenlänge  $\lambda$  und der Durchmesser  $D$  sehr klein gegen die Länge, so liegt der Fall des oszillierenden

Dipols vor (Abschnitt 2.5.1). Schwingt der Dipol in Resonanz, erhält man aufgrund von resonanten Strömen ein stärkeres Strahlungsfeld. Man erwartet also aus den Rechnungen erhöhte Streuquerschnitte für Frequenzen, welche die Resonanzbedingung erfüllen. Als Streuquerschnitt ist hier der Quotient aus pro Einheitsraumwinkel abgestrahlten Leistung und pro Einheitsfläche auf das Target einfallende Intensität definiert[37].

Es wurden zahlreiche Methoden erdnen um das Problem der Streuung an einem im Vergleich zur Wellenlänge dünnen ( $D \ll \lambda$ ) perfekt leitenden Zylinder zu beschreiben [37], welche allesamt nur Näherungen darstellen. Die in der Arbeit benutzte Formel zur Berechnung der Streuquerschnitte geht auf einen Ansatz von van Bloch et al. [47] zurück. Abbildung 2.10 zeigt die Parameter und Geometrie des Systems. Hierbei be-

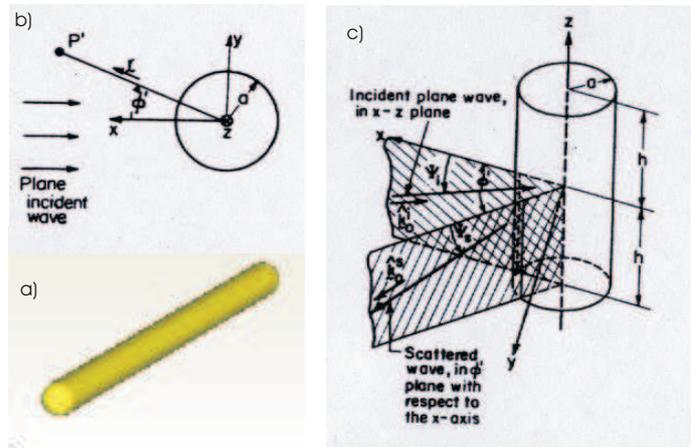


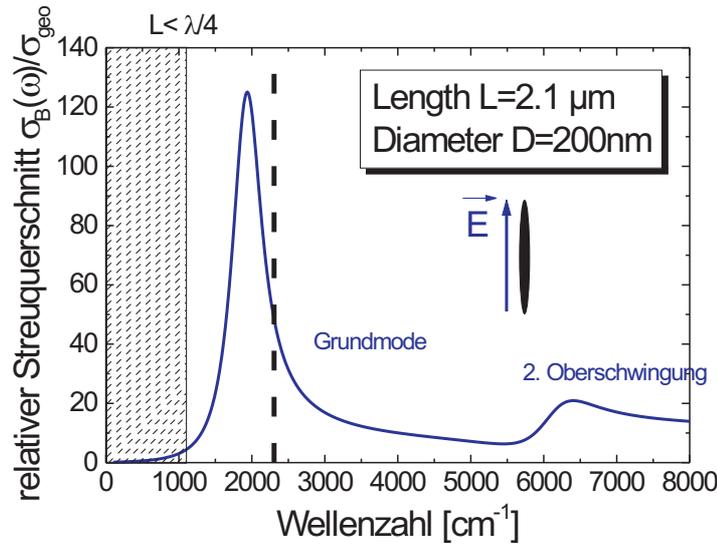
Abbildung 2.10: Geometrie der RCS-Simulationen

zeichnet  $a$  den Radius und  $h$  die halbe Länge des entlang der  $z$ -Achse orientierten Zylinders. An dieser Stelle sei auch das Aspektverhältnis  $q = \frac{h}{a} = \frac{L}{D}$  eingeführt.  $\phi$  gibt den Winkel zwischen ein- und ausfallender Feld in der Ebene senkrecht zur  $z$ -Achse an. Abbildung 2.10.c zeigt eine Skizze des Zylinders in der  $\psi_i$  bzw.  $\psi_s$  als der Winkel zwischen einfallender bzw. gestreuter Welle und der zur Drahtachse senkrechten Achse definiert wird. In dem vorliegenden Fall betrachtet man einen dünnen Draht ( $ka \ll 1$ ) mit  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , was zur Annahme führt, dass der Strom entlang einer Linie konzentriert ist. Diese Annahme macht auch deutlich, dass nur ein elektrisches Feld entlang des Drahtes einen Strom im Zylinder anregen kann. Dies wird durch  $\gamma_i$  und  $\gamma_s$ , welche jeweils die Polarisation des elektrischen Feldes zur Einfalls- bzw. Ausfallsebene angeben, beschrieben. Ein Winkel  $\gamma_i = 0$  bedeutet senkrechte Polarisation in Bezug zur Einfallssebene. Es wird auch anhand der Gleichung 2.59 klar, dass keine Streuung für senkrechte Polarisation zu erwarten ist. Aufgrund der Rotationssymmetrie ist das gestreute Feld näherungsweise konstant für einen beliebigen azimuten Winkel  $\phi$ . Man erhält die hier in abgekürzter Form präsentierte Formel für den Fall der Rückwärtsstreuung ( $\psi = \psi_i = \psi_s$ ) an einem

perfekt leitenden Zylinder:

$$\sigma_{\gamma_i, \gamma_s}^B(\psi, k, h, a) = \frac{16\pi}{k^2} \cos^2(\gamma_i) \cos^2(\gamma_s) \cdot \xi(\psi, k, h, a) \quad (2.59)$$

Hierbei bezeichnet  $\sigma_{\gamma_i, \gamma_s}^B(\psi, k, h, a)$  den Streuquerschnitt für Rückwärtsstreuung. Er für den Rest der Arbeit ist  $\sigma_{\text{RCS}}(\omega, q) = \sigma_{\gamma_i, \gamma_s}^B(\psi, k, h, a)$  definiert. Der Ausdruck  $\xi(\psi, k, h, a)$  ist hier aufgrund seiner länglichen Form nicht explizit aufgeführt. Er kann im Anhang nachgeschlagen werden. Abbildung 2.11 zeigt den mit Gleichung 2.59 ausgerechneten relativen Streuquerschnitt eines  $2,1 \mu\text{m}$  langen und  $200 \text{ nm}$  dicken Zylinders in Abhängigkeit der Frequenz im mittleren Infrarot. Das einfallende elektrische Feld wird als par-



**Abbildung 2.11:** Gültigkeitsbereich der Simulationen. Aufgetragen ist der das Verhältnis  $\frac{\sigma_{\text{RCS}}(\omega, q)}{\sigma_{\text{geo}}}$  über der Wellenzahl  $\omega$ , wobei  $\sigma_{\text{geo}} = L \cdot D$  den geometrischen Streuquerschnitt bezeichnet.

allel zur langen Zylinderachse polarisiert ( $\gamma_i = 0$ ). Für  $L < \frac{\lambda}{4}$  ist Gleichung 2.59 nicht mehr gültig, was durch den schraffierten Bereich gekennzeichnet ist. Die Bedingung  $ka \ll 1$  ist erst für dicke Drähte nicht mehr erfüllt und soll hier zuerst nicht beachtet werden. Die gestrichelte Linie gibt die aus der Antennentheorie gemäß Gleichung 2.58 erwartete Resonanzfrequenz ( $\omega_{\lambda/2}$ ) der Grundmode ( $m = 1$ ) an. Der Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{RCS}}(\omega, q)$  des Zylinders wird unterhalb dieser Frequenz maximal; eine Rotverschiebung ist deutlich zu erkennen. Die Frequenz maximaler Amplitude soll im folgenden als  $\omega_{\text{RCS}}$  bezeichnet werden. Der Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{RCS}}(\omega_{\text{RCS}}, q)$  ist deutlich größer als aus dem geometrischen Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{geo}} = L \cdot D$  erwartete. Ein erster Hinweis auf Feldverstärkung in Resonanz. Das zweite Maximum kann gemäß Gleichung 2.57 der zweiten Oberschwingung eines Dipols zugeordnet werden, auch hier tritt verstärkte Streuung

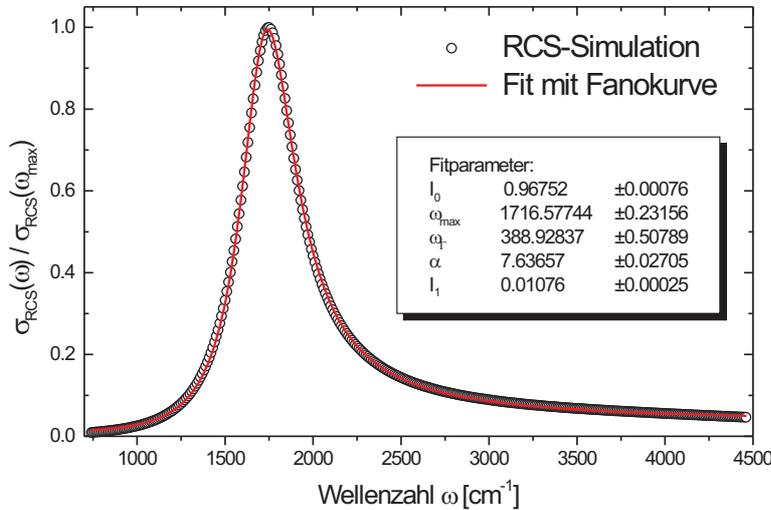
auf. Eine eingehendere Beschreibung findet man in Abschnitt 4.1.

### 2.5.3 Beschreibung durch Fanokurve

Der spektrale Verlauf des Streuquerschnitts in Abbildung 2.59 weist eine asymmetrische Form der Grundmode auf. Die Beschreibung eines solchen asymmetrischen Verlaufs kann durch eine Fanokurve geschehen. Da in den Experimenten gleiche Formen auftreten, wird eine vereinfachte Form der Fanolinie zum Fitten der experimentellen Daten benutzt.

$$S(\omega) = I_0 \cdot \frac{\left(1 + \frac{2(\omega - \omega_{\text{res}})}{a\omega_{\Gamma}}\right)^2}{1 + \left(\frac{2(\omega - \omega_{\text{res}})}{a}\right)^2} + I_1 \quad (2.60)$$

Hier ist  $\omega_{\text{res}}$  die Resonanzfrequenz und  $\omega_{\Gamma}$  die Halbwertsbreite.  $S(\omega)$  beschreibt die Extinktion,  $I_0$  die Intensität.  $I_1$  gibt einen Offset an. Der Parameter  $\alpha$  spiegelt die asymmetrische Form der Kurve wieder. Die Abhängigkeit der neueingeführten Parameter  $\omega_{\text{res}}$  und  $\omega_{\Gamma}$  von den Simulationenparameter  $L, D$  ist in Kapitel 4 betrachtet. Gleichung 2.60 ist eine Näherung im Resonanzbereich ( $\omega_{\text{res}} \approx \omega$ ), wie aus [28] nachvollzogen werden kann. Für die Näherung ist  $I_1 \ll I_0$  und kann somit im Folgenden vernachlässigt werden (siehe Fitparameter in 2.12). In Abbildung 2.12 ist ein fanoartiges Linienprofil (Gleichung 2.60) an eine simulierte Streukurve (2.59) angefitet. Es ist zu erkennen, dass



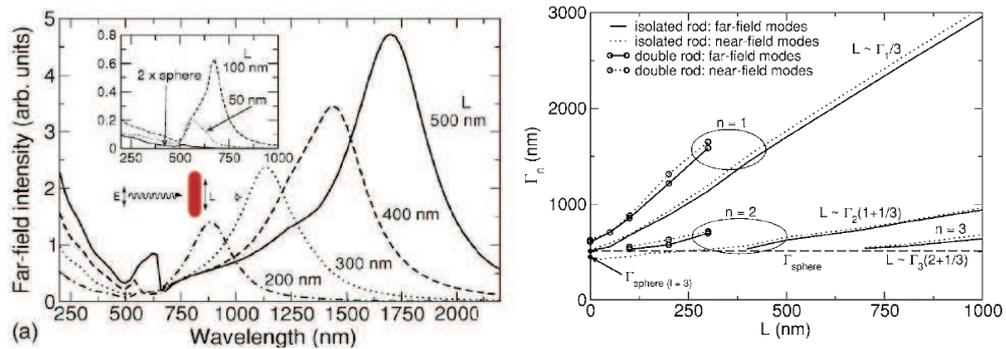
**Abbildung 2.12:** RCS-Simulation an einem perfekt leitenden Draht ( $L = 2.5 \mu\text{m}$ ,  $D = 100 \text{ nm}$ ) (offene Punkte). Die Grundmode kann mit einem fanoartigen Linienprofil (durchgezogene Linie) angefitet werden.

der Fit im Resonanzbereich sehr gut das Profil der Grundmode beschreibt. Die geringen

Abweichungen außerhalb des Resonanzbereiches sollen nicht weiter interessieren. Es ist also gerechtfertigt das durch Näherungen erhaltene, vereinfachte fanoartige Linienprofil zur Auswertung einzusetzen.

### 2.5.4 Modellierung eines kurzen Drahtes

Im Folgenden sind Ergebnisse zur Streuung an kurzen Drähten diskutiert, die auf Rechnungen von Aizpurua et al. basieren [4]. Sie wurden im Wellenlängenbereich von 250 nm – 2250 nm durchgeführt. Er benutzt ein Modell eines Zylinders der Länge  $L + D$ , wobei  $D$  den Durchmesser bezeichnet. Die Länge  $L = 0$  stellt also eine Kugel dar. Die Rechnung berücksichtigt sowohl die Materialeigenschaften des Drahtes und dessen Umgebung als auch die Retardierung. In denen von Aizpurua durchgeführten Kalkulationen sind die Maxwellgleichungen für inhomogene Medien mit scharfen Randbedingungen gelöst, welche über Oberflächenintegrale implementiert sind. Man erhält Ausdrücke für Ladungs- und Stromverteilungen entlang der Oberflächen. Das externe Feld wechselwirkt selbstkonsistent mit den induzierten Ladungen und Strömen. Auf diese Weise kann das gestreute Feld direkt aus dem einfallenden Feld berechnet werden. In Abbil-



**Abbildung 2.13:** a) Fernfeldintensität in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  (parallele Polarisation) b) Aufgetragen ist hier die Wellenlänge maximaler Amplitude  $\Gamma_1$  über der Länge.  $\Gamma_1$  sind aus (a) extrahiert. Es soll nur der Fall einzelner Drähte (durchgezogene Linie) interessieren.

Abbildung 2.13 ist die so errechnete Fernfeldintensität gegen die Wellenlänge für verschiedene  $L$  aufgetragen. Für  $L = 0$  befindet sich der Peak bei circa 500 nm. Mit steigender Länge verschiebt sich das Maximum immer weiter ins Infrarote, was sich auch aus quasistatischen Betrachtungen erkennen läßt. In dem dargestellten Fall ist die Verschiebung jedoch stärker aufgrund der Retardierung. Der Peak stellt die erste Mode der oszillierenden Ladungsverteilung dar. Die dazugehörige Wellenlänge sollte im einfachen Modell der Antennentheorie der  $\lambda/2$  Resonanzbedingung folgen. Dies ist hier nicht der Fall. Stattdessen erhält man aus den Rechnungen die Beziehung

$$L \approx \frac{\Gamma_1}{3}$$

## 2.5 *Lichtstreuung und Absorption von Drähten in Resonanz ( $\lambda \approx L$ )*

zwischen Wellenlängen der maximalen Intensität und und Länge des Drahtes. Aizpurua schreibt dies Effekten an den Enden des Drahtes zu.

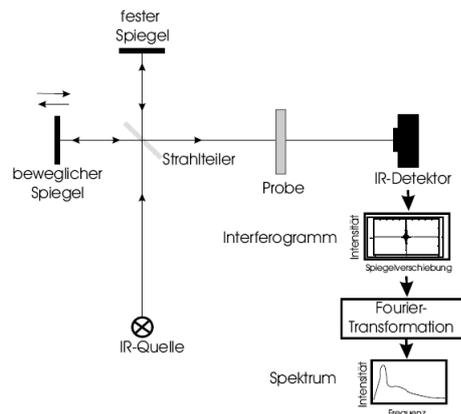


# 3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die bei den Messungen verwendeten Apparaturen und Messmethoden vorgestellt. Zudem sind äußere Einflüsse auf den jeweiligen experimentellen Aufbau beschrieben.

## 3.1 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie)

Im Folgenden wird die Methode der FTIR- Spektroskopie vorgestellt und der prinzipielle Aufbau eines FTIR-Spektrometers besprochen.



**Abbildung 3.1:** Prinzip der FTIR-Spektroskopie [40]

Das Hauptbauteil des FTIR-Spektrometers ist das in Abbildung 3.1 gezeigte zweiarmige Michelson-Interferometer. Der von der Lichtquelle kommende IR -Strahl wird durch einen Kaliumbromid Strahlteiler in zwei Hälften zerlegt. Die beiden Teilstrahlen werden an einem beweglichen bzw. festen Spiegel reflektiert und treffen auf den Strahlteiler und von dort auf den Detektor. Hierbei interferieren beide Strahlen.

Um den Sachverhalt zu vereinfachen sei die einfallende Lichtwelle zuerst als monochromatisch angenommen. Für den elektrischen Feldstärkevektor schreibt man

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(kx - \omega t)} \tag{3.1}$$

### 3 Experimentelle Grundlagen

Der Wegunterschied  $\Delta x$  der beiden Strahlen führt zu einer Phasenverschiebung der beiden Wellenzüge so, dass sich für die Feldstärke am Detektor

$$\mathbf{E}(x, t) = \frac{\mathbf{E}_0}{2} e^{i(kx - \omega t)} (1 + e^{i\Delta x}) \quad (3.2)$$

ergibt. Da die Intensität proportional zum Betragsquadrat der Feldstärke ist, erhält man unter Verwendung der Eulerschen Formeln folgenden Ausdruck.

$$I(\Delta x) = |\mathbf{E}(x, t)|^2 = \frac{\mathbf{E}_0^2}{2} (1 + \cos(k\Delta x)) = I_0 (1 + \cos(k\Delta x)) \quad (3.3)$$

Da eine thermische Strahlungsquelle, der Globar (zur Erläuterung siehe 3.3.1.2), mit einer weitestgehend dem schwarzen Strahler ähnelnden Intensitätsverteilung im Spektrometer verwendet wird, muss die einfallende Welle als polychromatisch betrachtet werden. Dadurch ergibt sich eine Wellenzahlabhängigkeit der Intensität  $I_0$  und Gleichung 3.3 geht in ein Integral über die verschiedenen Wellenzahlen über:

$$I(\Delta x) = \int_0^\infty I(k) (1 + \cos(k\Delta x)) dk = \text{const.} + \int_0^\infty I(k) \cos(k\Delta x) dk \quad (3.4)$$

$I(\Delta x)$  wird als Interferogramm bezeichnet. Dieses enthält eigentlich schon alle Informationen, welche in dieser Form allerdings noch recht unzulänglich sind. Durch eine Fouriertransformation erhält man das Frequenzspektrum  $I(k)$

$$I(k) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{ikx} I(\Delta x) d\Delta x \quad (3.5)$$

mit welchem leichter gearbeitet werden kann. Hierbei sind nur physikalisch sinnvolle Werte mit  $k > 0$  berücksichtigt. Die Fouriertransformation wird von der Software OPUS übernommen.

$I(k)$  wird in erster Linie von der Strahlungsquelle, dem Detektor und anderen äußeren Parametern abhängen. Um diese Effekte zu eliminieren wird das an der Probenposition gemessene Spektrum  $P(\omega)$  auf eine Referenzmessung  $R(\omega)$  bezogen. Man definiert als **relative Transmission** der Probe

$$T(\omega) = \frac{P(\omega)}{R(\omega)}. \quad (3.6)$$

$P(\omega)$  und  $R(\omega)$  werden auch als Einkanalspektren bezeichnet. Abbildung 3.2 zeigt schematisch das Prinzip der relativen Transmissionsmessungen.

Die Wellenzahl wird in der IR-Spektroskopie üblicherweise mit  $\omega$  bezeichnet und in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. In diesem Abschnitt wurde sie abweichend von der gängigen Notation mit  $k$  bezeichnet, um Missverständnisse zu vermeiden.

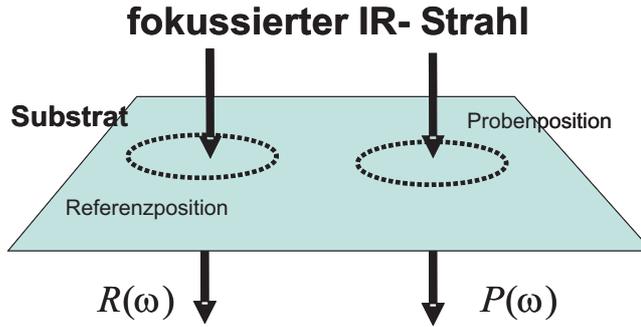


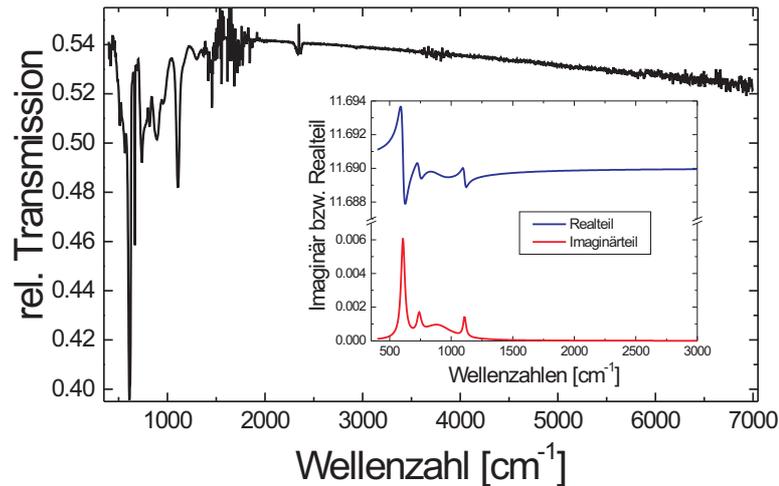
Abbildung 3.2: Meßprinzip der relativen Transmission

## 3.2 IR- optische Eigenschaften

Im Folgenden soll auf die Eigenschaften der bei Experimenten verwendeten Substrate und Materialien eingegangen werden, damit deren etwaige Einflüsse auf die Messungen und Messergebnisse diskutiert werden können. Für die an einzelnen Drähten durchgeführte IR-Mikroskopie wurde Kaliumbromid (KBr), für die IR-Messungen an Drahtensystemen wurde Silizium als Substrat verwendet. Die Grundanforderung ist die Infrarotdurchlässigkeit des jeweils verwendeten Materials, so dass die Methode der relativen Transmissionsmessung (siehe 3.1) anwendbar ist.

### 3.2.1 Silizium

Silizium ist ein indirekter Halbleiter mit einem Bandgap von  $E_g = 1.12 \text{ eV}$  ( $\approx 9000 \text{ cm}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur ( $T_{\text{Raum}} = 300^\circ \text{K}$ ). Dieser Übergang kann von der IR-Strahlung nicht angeregt werden, weshalb im mittleren IR keine Absorption möglich ist. Abbildung 3.3 zeigt ein typisches Transmissionsspektrum von Silizium gegen Vakuum. Die Abnahme der Intensität um circa 50% kommt durch die hohe Reflektivität des Siliziumwafers zu Stande. Bei Raumtemperatur kann die dielektrische Funktion von Silizium im Bereich von  $1200 \text{ cm}^{-1}$  bis  $7000 \text{ cm}^{-1}$  in erster Näherung als konstant ( $\epsilon_{\text{Si}} \approx 11.69$ ) angenommen werden. Für verschiedene Temperaturen ändert sich der Brechungsindex ( $n_{\text{Si}}$ ) und somit die Dielektrizitätskonstante geringfügig (vgl. Abschnitt 2.2.4). Im Bereich zwischen  $77^\circ \text{K}$  und  $400^\circ \text{K}$  kann die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex durch  $n_{\text{Si}}(T) = 3.38(1 + 3.9 \cdot 10^{-5}T[\text{K}])$  beschrieben werden [19]. Durch die Streuung an einer unebenen Oberfläche sinkt die relative Transmission mit steigender Wellenzahl. Die Absorptionsbanden im Bereich von  $500 \text{ cm}^{-1}$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sind durch Multiphononenabsorption verursacht. Bei der Multiphononenabsorption handelt es sich um eine Zwei-Phononenabsorption (circa  $620 \text{ cm}^{-1}$ ), die durch Ankoppeln des elektrischen Feldes an nichtverschwindende Quadrupolmomente zu Stande kommt [46]. Da es sich hierbei um eine Absorption durch Phononen handelt, sind die Absorptionsbanden temperaturabhängig [48]. Eine Temperaturbestimmung ist so möglich und wurde im Bereich von  $T = 300^\circ \text{K}$  bis  $T = 600^\circ \text{K}$  in [30] durchgeführt.



**Abbildung 3.3:** Transmissionspektrum Silizium im mittleren IR bei Raumtemperatur. Die Multiphononenabsorption kann durch Brendelozillatoren beschrieben werden. Der Einsatz zeigt den Real- bzw. Imaginärteil der angefitzten dielektrischen Funktion

Die Bande bei  $1106\text{ cm}^{-1}$  identifiziert man als Absorptionsbande von Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ). Die Oxidschicht wurde nicht kontrolliert aufgebracht, sondern kommt durch den Kontakt von Silizium mit Sauerstoff zu stande. Hieraus resultiert eine inhomogene Schichtdicke. Die Absorptionsbande tritt somit in den Einkanalspektren an Proben- bzw. Referenzposition verschieden stark auf. Um gleiche Messbedingungen für beide Positionen zu erhalten, sollte darauf geachtet werden, dass der Peak im relativen Transmissionspektrum verschwindet.

Betrachtet man den Siliziumwafer als eine dünne Schicht, so erwartet man Dünnschichtoszillationen. Die Dicke des verwendeten Siliziumwafers beträgt  $375\text{ }\mu\text{m}$  (vgl. [25]), die daraus resultierenden Oszillationen haben eine so hohe Frequenz, dass sie bei einer Auflösung von  $8\text{ cm}^{-1}$  nicht sichtbar sind. Mißt man mit höherer Auflösung werden sie im Spektrum sichtbar.

### 3.2.2 Kaliumbromid (KBr)

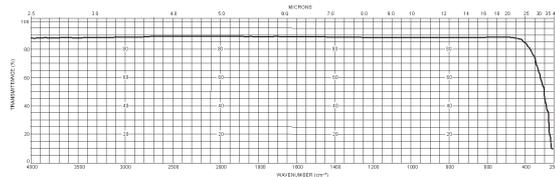
Für die IR-mikroskopische Untersuchung einzelner Gold-Nanodrähte wurde als Substrat Kaliumbromid (KBr) gewählt. Einige für die Messungen relevante Daten sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Wie daraus zu erkennen ist, besitzt KBr eine im mittleren IR konstante Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_{\text{KBr}} \approx 1.53$ ). Was auch Grundvoraussetzung für die Messung an kurzen Drähten ( $1\text{ }\mu\text{m} - 4\text{ }\mu\text{m}$ ) ist, da bei Materialien mit kleiner Dielektrizitätskonstante nur schwache Spiegelladungen auftreten und somit die Intensität der Schwin-

gungsmoden gering unterdrückt wird. Die Wahl empfiehlt sich, da schon der Strahlteiler

**Tabelle 3.1:** Materialparameter KBr [30]

|                  |      |
|------------------|------|
| Brechungsindex   | 1.53 |
| Kristallstruktur | NaCl |
| Spaltfläche      | 100  |

im Spektrometer aus KBr besteht (siehe 3.4.1) und somit zusätzliche Absorptionslinien vermieden werden können. Abbildung 3.4 zeigt die Transmission von KBr im mittleren



**Abbildung 3.4:** Transmission von KBr im mittleren IR. Frequenzangaben in Wellenzahlen [25]

IR. Gut zu Erkennen ist, dass die Transmission unterhalb von  $500\text{ cm}^{-1}$  stark abfällt. Bei Messungen ist somit die Intensität in diesem Bereich gering. Aus diesem Grund fließen nur Daten oberhalb  $500\text{ cm}^{-1}$  in die Auswertung ein.

KBr besitzt eine sehr hohe Wasserlöslichkeit, so dass selbst erhöhte Luftfeuchtigkeit die Oberfläche angreift. Gelangen auch nur kleinste Mengen an Wasser auf die Oberfläche, entstehen Ätzkrater. Dies erweist sich bei der Probenpräparation als Problem (siehe 3.4.2). In diesen Bereichen können aufgrund der Oberflächeninhomogenitäten keine Messungen durchgeführt werden. Weiterhin sollte KBr mit Sorgfalt behandelt werden, da aufgrund der geringen Härte schon leichteste Berührungen die Oberfläche verkratzen.

Bei der IR-Mikroskopie werden Gold-Nanodrähte auf einem KBr-Substrat untersucht. Hierbei liegen die Drähte auf der Oberfläche. Um dies zu beschreiben führt man näherungsweise eine effektive Dielektrizitätskonstante ein [21]:

$$\epsilon_{\text{eff}} \approx \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{Substrat}} + \epsilon_{\text{m}}) \quad (3.7)$$

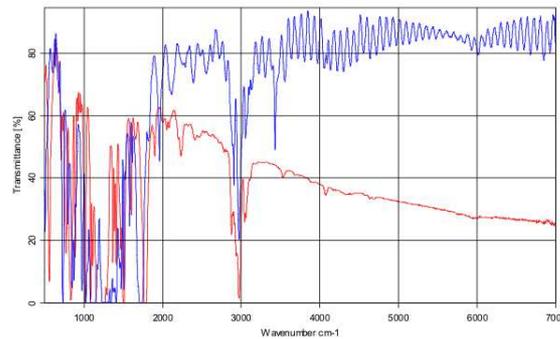
Sie setzt sich anteilig aus der Dielektrizitätskonstante des Substrats ( $\epsilon_{\text{Substrat}}$ ) und der der Dielektrizitätskonstante Mediums oberhalb des Substrates ( $\epsilon_{\text{m}}$ ) zusammen.

### 3.2.3 Polycarbonat

Die Golddrähte werden in einer Polycarbonatmatrix eingebettet. Abbildung 3.5 zeigt ein Transmissionsspektrum einer  $30\text{ }\mu\text{m}$  dicken Polycarbonatfolie mit Referenz Vaku-

### 3 Experimentelle Grundlagen

um. Unterhalb  $1900\text{ cm}^{-1}$  treten stark ausgeprägte Absorptionsbanden auf. Messungen



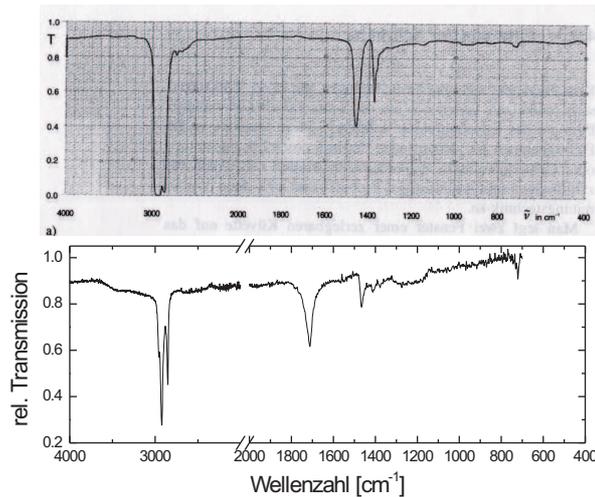
**Abbildung 3.5:** Transmission einer  $30\text{ }\mu\text{m}$  dicken Polykarbonatfolie (rote Kurve) und  $30\text{ }\mu\text{m}$  dicken Polyethylniterephthalat-Folie im mittleren IR (blaue Kurve) [30]. Es soll nur die Polykarbonatfolie betrachtet werden.

sind in diesem Wellenzahlenbereich nicht möglich. Anhand der relativ starken Absorptionsbanden zwischen  $1400\text{ cm}^{-1}$  bis  $1800\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  kann das Auftreten von Polycarbonat in den IR-Spektren identifiziert werden.

#### 3.2.4 Paraffin

Im Rahmen dieser Arbeit wurden IR-mikroskopische Untersuchungen zur Feldverstärkung an in Resonanz schwingenden Drähten durchgeführt. Hierzu benötigt man ein Adsorbat welches Schwingungsbanden im Resonanzbereich des Drahtes besitzt, relativ einfach auf die Probe aufgebracht werden kann und das Substrat (KBr) nicht anätzt. Die Wahl fiel auf Kerzenwachs (Paraffin).

Paraffin ist ein Gemisch aus gesättigten offenkettigen Kohlenwasserstoffen mit mittlerer Kohlenstoffzahl. Die chemische Summenformel lautet  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , wobei  $n$  zwischen 20 und 45 variiert. Da es sich bei Paraffin also um ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen handelt erscheinen die Schwingungsbanden der Methylen bzw. Methylgruppen im IR-Spektrum. Ein Blick auf Abbildung 3.6.a, die ein Infrarotspektrum von Paraffinöl (*Nujol*) zeigt, bestätigt dies: Deutlich zu erkennen sind drei Absorptionsbanden, bei circa  $\omega = 2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega = 1470\text{ cm}^{-1}$  und  $\omega = 1380\text{ cm}^{-1}$ , wobei erste nochmals in zwei Schwingungsbanden aufspaltet. Die Schwingungsbanden bei  $\omega = 2930\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\omega = 2960\text{ cm}^{-1}$  setzen sich aus den antisymmetrischen Streckschwingung der Methyl- bzw. Methylengruppe zusammen. Die symmetrischen Streckschwingungen erscheinen bei  $\omega = 2850\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\omega = 2870\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum. Bei  $\omega = 1470\text{ cm}^{-1}$  überlagern sich die Banden der symmetrischen Deformationsschwingung der Methylengruppe mit der assymetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppe. Die symmetrische Deformationsschwingung der gleichen Gruppe ist bei  $\omega = 1380\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die *rocking*-Schwingung der Methylengruppe tritt bei  $720\text{ cm}^{-1}$  auf und ist in den gemessenen Spektren aufgrund ihrer geringen Intensität nicht zu beobachten. Abbildung 3.6 zeigt zum



**Abbildung 3.6:** Transmissionsspektrum von a) Paraffinöl (*Nujol*) aus [18] b) auf KBr aufgedampftes Paraffin aus Messungen (vgl. Abbildung 5.33)

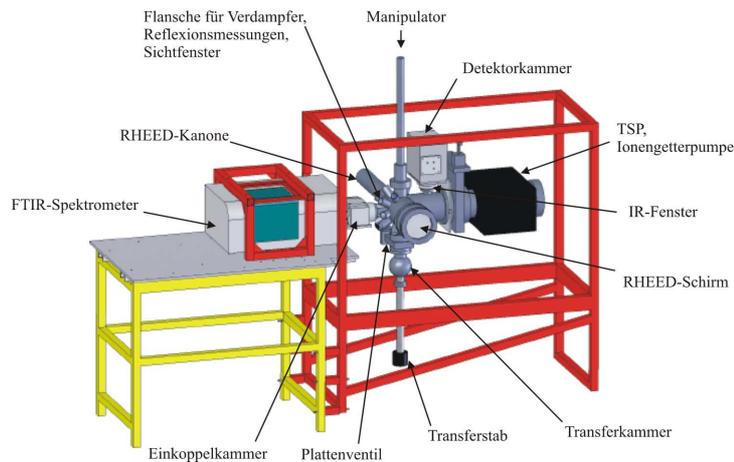
Vergleich ein aufgenommenes Spektren von Paraffin auf KBr. Die Schwingungsbanden bei  $\omega = 2930 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega = 2930 \text{ cm}^{-1}$  können wie oben identifiziert werden, allerdings mit kleinen Verschiebungen der Schwingungsfrequenzen. Für die Streckschwingungsfrequenzen erhält man Abweichungen von bis zu 10 Wellenzahlen, welche sowohl durch den Einfluss des Substrats (vgl. [36]) als auch durch den festen Aggregatzustande entstehen. Gleiches gilt für die kleineren Wellenzahlendifferenzen der Deformationsschwingung bei  $\omega = 1470 \text{ cm}^{-1}$ . Die Schwingungsbande bei  $\omega = 1380 \text{ cm}^{-1}$  kann nicht nachgewiesen werden, im Gegensatz dazu taucht eine weitere Schwingungsbande bei  $\omega = 1710 \text{ cm}^{-1}$  auf. Ausgenommen der Schwingungsbanden ist der Brechungsindex von Paraffin im mittleren IR mit  $\epsilon_{\text{Paraffin}} = 2.02$  [2] konstant.

### 3.3 Labormessungen

Die hier als Labormessungen betitelten Experimente wurden in einer **Ultra**hoch-**Vaku**um-Apperatur (UHV) am Kirchhoff Institut für Physik durchgeführt. Der Versuchsaufbau bietet die Möglichkeit an einem Ensemble von Drähten zu messen. Mit Hilfe dieses Aufbaus soll die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes sowie die thermische Stabilität jeweils in Abhängigkeit von dem Drahtdurchmesser untersucht werden.

### 3.3.1 Experimenteller Aufbau

Die Apparatur wurde nicht ausschließlich zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bzw. thermische Stabilität konzipiert. Es sind auch *in-situ* Beobachtungen von dünnen Filmen möglich, weshalb sie mit noch anderen nicht benötigte Mess- und Präparationsinstrumente ausgestattet ist. Im Folgenden werden nur die benötigten Komponenten betrachtet. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus sowie Konstruktionspläne findet man unter[25]. Der Aufbau besteht im wesentlichen aus einer UHV-Kammer inklusive Transfersystem und einem FTIR- Spektrometer. Zugleich ist die Möglichkeit der VIS-Spektroskopie gegeben. Das Bild 3.7 zeigt schematisch den Gesamtaufbau der Kammer.



**Abbildung 3.7:** Schematische Darstellung des Gesamtaufbaus der Messapparatur [30]

#### 3.3.1.1 Die UHV-Apparatur

Die UHV-Apparatur setzt sich aus zwei Bausteinen zusammen. Zum aus der Probenkammer (UHV-Kammer) mit einem Druck im Bereich von  $p_{\text{UHV}} \approx 1 * 10^{-9}$  mbar, in welcher die Messungen durchgeführt werden. Zum anderen aus dem Transfersystem ( $p_{\text{Transfer}} \approx 1 * 10^{-8}$  mbar), welches zum Transferieren der Probe in den Probenraum dient. Beide Kammern sind durch ein Plattenventil miteinander verbunden. Den Druck in der UHV-Kammer mißt man mit einer Heißkathodenmessröhre, den Druck in der Transferkammer mit einer Kalbkathodenmessröhre.

Die UHV-Kammer an sich ist ein Stahlzylinder mit zahlreichen Flanschen an welchem Messinstrumente zur Analyse und Manipulation der Probe angebracht sind. Das IR-Spektrometer ist über die Einkoppelkammer mit dem Probenraum verbunden (vgl. 3.3.1.2). An den beiden Sichtflanschen 12 und 13 (Abbildung 3.8) befinden sich Halterungen für optische Spektroskopie (vgl.3.3.1.3).

Zur Veränderung der Probenposition in  $x, y, z$ -Richtung dient der Manipulator (Abbildung 3.7). So besteht die Möglichkeit die Messposition innerhalb des Ultrahochvakuum zu verändern, was die Voraussetzung für das oben beschriebene Messprinzip ist (Referenzmessung, etc). Mittels einer Dreheinheit des Manipulators können verschiedenen Winkel in der  $x - y$ -Ebene realisiert werden. Der Manipulator beinhaltet einen Kryostat, mit dem durch Kühlung Temperaturen bis  $-174^\circ\text{C}$  zu erreichen sind. Das Heizen der Probe geschieht über Widerstand des Siliziumwafers (siehe 3.3.3). Die Probe (Siliziumwafer) ist an einem eigens für die temperaturabhängigen Messungen konzipierten Probenhalter befestigt [30]. An der dem Spektrometer abgewandten Seite befindet sich eine Ionengitterpumpe und eine stickstoffgekühlte Titan-Sublimations-Pumpe (TSP) mit welcher das UHV erreicht und gehalten wird.

Der zwei-komponentige Aufbau (Analysekammer und Transfersystem) ermöglicht einen schnellen Wechsel der Probe ohne das UHV zu zerstören, da die Probenkammer nicht belüftet werden muss. Durch einen Flansch an der Transferkammer kann die Probe von außen übergeben werden. Ist dieser geschlossen, pumpt man die Kammer stufenweise durch eine Vorpumpe (Drehschieberpumpe  $p \approx 1 \cdot 10^{-2}$  mbar) und später mit einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMH 260) auf Hochvakuum ( $p_{\text{Transfer}} \approx 1 \cdot 10^{-8}$  mbar). Der Druck wird mittels einer Kaltkathodenmessröhre gemessen. Hat der Druck in der Transferkammer eine ausreichende Güte wird das Plattenventil geöffnet und die Probe kann an den Manipulator mit Hilfe der Transfergabel übergeben werden. Dadurch steigt für kurze Zeit der Druck in der UHV-Kammer an. Allerdings sind die Verunreinigung so gering, dass nach Anbringen der Probe am Manipulator und schließen des Plattenventils wieder UHV erreicht werden kann. Um die Güte des Druckes in der Transferkammer zu erhöhen wird die Kammer ausgeheizt. Ist die Analysekammer einmal belüftet muss eine aufwändige Ausheizprozedur des gesamten Aufbaus durchgeführt werden, um wieder UHV wieder zu erreichen.

### 3.3.1.2 IR-Spektrometer

Zur IR-Spektroskopie wird das Infrarotspektrometer *Tensor 27* der Firma Bruker verwendet. Als Strahlungsquelle dient ein durch Spannung geheiztes Stück Siliziumcarbit, genannt Globar, welches breitbandig im Bereich von  $350\text{ cm}^{-1}$  bis  $7000\text{ cm}^{-1}$  emittiert. Zur Teilung des Strahls wird ein KBr-Strahlteiler verwendet. Als Detektor dient ein DLaTGS-Detektor mit geringer Ansprechzeit. Die Kühlung auf die Arbeitstemperatur ( $-40^\circ\text{C}$ ) erfolgt durch Peltierelemente. Der Detektor besteht aus ferroelektrischen Kristallen mit einer hohen Unsymmetrie, welche ein elektrisches Dipolmoment und damit eine permanente Polarisation hervorruft. Wird der Detektor durch Lichteinfall erwärmt, ändern sich die Abstände im Kristallgitter, was die Änderung der Polarisation zur Folge hat. Die hierbei entstehenden Oberflächenladungen können als elektrisches Signal abgegriffen werden und sind proportional zur einfallenden Strahlung.

Mit dem IR-Spektrometer ist es möglich zum einen in der dafür vorgesehenen Samplekammer innerhalb des Gerätes und zum anderen Infrarotstrahl über einen separaten

### 3 Experimentelle Grundlagen

Ausgang in die UHV-Kammer einzukoppeln. Da die in der Arbeit beschriebenen Messungen in der UHV-Kammer durchgeführt wurden, soll hier nur auf diesen Strahlengang eingegangen werden. Die Zahlen in Klammer der Komponenten beziehen sich auf Abbildung 3.8. Das Licht verläßt als paralleles Bündel das Spektrometer und wird zuerst

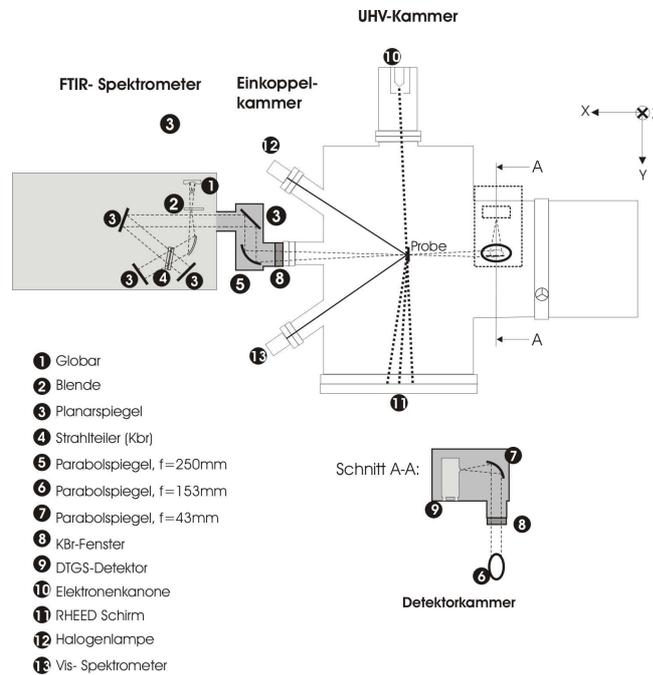


Abbildung 3.8: Strahlengang für IR- und VIS-Spektroskopie [30]

über einen in der Einkoppelkammer befindlichen Planarspiegel (3), dann durch einen Parabolspiegel (5) mit der Brennweite  $f = 250\text{mm}$  in die UHV-Kammer gelenkt. Da Spektrometer, Einkoppelkammer und Detektorkammer mit Druckluft gespült werden, sind Einkoppelkammer und Detektorkammer jeweils durch ein infrarot durchlässiges KBr-Fenster (8) von der UHV-Kammer getrennt. In der Mitte der UHV-Kammer trifft der IR-Strahl auf die Probe. Dort misst man in Transmission. Ein in x- und z Richtung verstellbarer Parabolspiegel (6) fängt das Licht auf und lenkt es aus der UHV-Kammer in die Detektorkammer. Hier wird der Strahl durch einen Parabolspiegel, aufgefangen, so dass der Strahl exakt auf die  $1\text{mm} \times 1\text{mm}$  große Detektorfläche fokussiert werden kann. Eine Justierung der Spiegel (3), (5) und (6) ist nur einmalig nötig. Position des Spiegels (7) sollte nach einer Detektorentnahme, zum Beispiel vor dem Ausheizprozedere, und erneutem Einsetzen, kontrolliert und neu justiert werden.

#### 3.3.1.3 Visuelle Spektroskopie (VIS-Spektroskopie)

Bei der visuellen Spektroskopie betrachtet man den Spektralbereich von  $300\text{nm}$  bis  $900\text{nm}$ . Die VIS-Spektroskopie wird in Reflexion betrieben (Abbildung 3.8). Als Lichtquelle dient bei dem Versuchsaufbau eine Halogenlampe. Das Signal wird über ein

Glasfaserkabel zu einer Linse (12) mit verstellbarer Brennweite auf die Probe gelenkt. Ist das Licht auf die Probe fokussiert hat der Strahl einen Durchmesser von circa 6 mm. Das von der Probe reflektierte Licht gelangt in eine zweite Linse (13) und wird über eine Glasfaser an den Detektor (*USB2000* der Firma *Ocean Optic*) übertragen. Mittels Dreipunkthalterungen kann der Strahl justiert werden. Das Auslesen und Darstellung der Informationen geschieht mit einer in Labview integrierten Software. Hier sind die wichtigsten Parameter Integrationszeit (vergleichbar mit der Belichtungszeit einer Kamera) und Anzahl der zu mittelnden Spektren.

### 3.3.2 Probenpräparation

Die zu untersuchenden Gold-Nanodrähte werden von der Materialforschungsgruppe der GSI in Darmstadt präpariert (siehe 1.2) und stehen danach in einer Polycarbonatfolie eingebettet zur Verfügung. Um die Drähte aus den Polymerfolien zu lösen wird der mit Gold besputterte Teil der Folie herausgeschnitten und in ein Glasgefäß mit Dichlormethan (DMC) (Reinheit > 99,9%) gegeben. Zum Abscheiden der Golddrähte aus dem Polymer-Dichlormethan-Gemisch wurden zwei verschiedene Methoden angewandt:

- **Methode A:** Stellt man das Gemisch in ein Ultraschallbad, so lösen sich die Drähte von dem Goldfilm ab und schwimmen frei in der Lösung. Danach entfernt man den Goldfilm und zentrifugiert das Gemisch bei  $4000 \frac{\text{Umdrehungen}}{\text{min}}$  25 min lang. Danach schöpft man den oberen Teil der Lösung ab und gibt frisches DCM hinzu. Dieser Schritt wird 5 Mal wiederholt.
- **Methode B:** Hier lässt man den Goldfilm 24 h lang in der Lösung ruhen. Anschließend tauscht man das DCM gegen frisches DCM aus. Auch dieser Vorgang wird 5 mal wiederholt. Am Ende führt man den Goldfilm mit Drähten in ein Ultraschallbad ein und löst die Drähte ab.

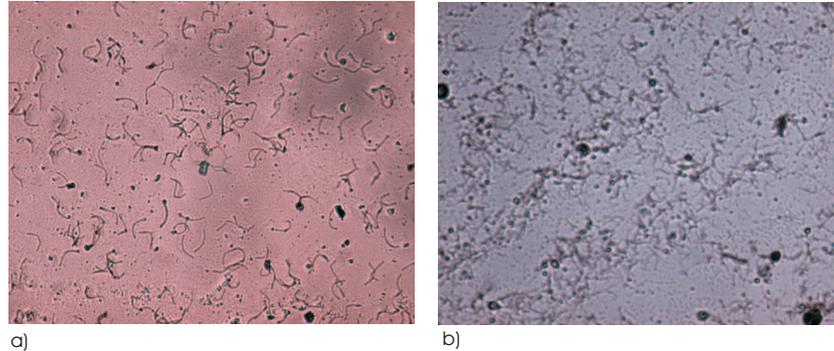
Verfahren B liefert letzten Endes eine höhere Drahtdichte auf Kosten der Reinheit der Probe, wie insbesondere bei FNSi11 und FNSi12 zu sehen ist (Abbildung 3.9). Die Verunreinigungen müssen in Kauf genommen werden, um gerade bei dünneren Drähten ein einigermaßen moderate Drahtdichte zu erzielen. Aus diesem Grund fand diese Methode bei fast allen Messungen Verwendung (Tabelle 3.2).

**Tabelle 3.2:** .

| Präparationsmethode | Messreihe  |
|---------------------|--|
| A                   | FNSi03, FNSi08, FNSi10                                 |
| B                   | FNSi01, FNSi02, FNSi04, FNSi07, FNSi09, FNSi11, FNSi12 |

### 3 Experimentelle Grundlagen

Um die Drahtdichte in der Dichlormethanolösung zu bestimmen, gibt man einen Tropfen der Lösung auf einen Glasobjektträger und betrachtet ihn unter dem Durchlichtmikroskop (Abbildung 3.9). Aus den Aufnahmen kann durch Abzählen der Drähte die prinzi-



**Abbildung 3.9:** a) Mikroskopieaufnahme (20facheVergrößerung) der nach Methode A präparierten Probe FNSi02: Die 200 nm dicken Drähte weisen eine geringe Drahtdichte auf. Der polykristalline Charakter der Drähte ist gut zu erkennen. b) Mikroskopieaufnahme (40facheVergrößerung) der nach Methode B präparierten Probe FNSi12: Die Drähte (50 nm) weisen eine hohe Drahtdichte auf 50 nm. Die scheinbar unterschiedlichen Farben sind durch die Aufnahme bedingt

piell die Drahtdichte bestimmt werden. Zu beachten ist allerdings, dass die Strahlfläche  $A_{\text{Spot}}$  in der Fokalebene  $A_{\text{Spot}} \approx 2.1 \text{ mm}^2$  beträgt. Der Bildausschnitt zeigt eine Fläche von circa  $0.06 \text{ mm}^2$ . Selbst auf solch kleinen Skalen ( $200 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ ) sind starke Dichteschwankungen zu sehen. Die Methode kann also höchsten dazu dienen, abzuschätzen auf welcher Probe eine höhere Drahtdichte vorliegt. Auch auf den Bildern zu sehen sind Verunreinigung auf der Oberfläche. Diese können zum Einen Polycarbonatreste der Folie, zum anderen auch im Dichlormethan enthaltene Schmutzpartikel sein. Weiterhin erscheinen manche Drähte auf den Bildern verschieden dick zu sein. Die Ursache hierfür können 2 dicht beieinander liegende Drähte sein oder Reste der Polycarbonatmatrix, welche noch an den Drähten haftet. Dies muss gerade bei der Auswertung zur thermischen Stabilität bedacht werden.

Als Substrat dient ein  $380 \mu\text{m}$  dicker rechteckiger Siliziumwafer mit den Abmessungen  $5 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ . Im Ultraschallbad wird er zuerst 15 min in Aceton, dann 15 min in Methanol gereinigt. Ist der Wafer mit Reinstwasser ab gespült, werden einige Tropfen der Gold-Dichlormethanolösung aufgebracht. Es ist zu beachten, dass der Wafer nicht vollständig mit der Lösung bedeckt wird, da reines Silizium für die Referenzmessung benötigt wird. Auch sollte die Lösung nicht im Randbereich des Wafers aufgebracht werden, da er hier durch Klammern am Probenhalters befestigt ist [30].

### 3.3.3 Temperaturmessung

Für die Messungen essentiell ist eine zuverlässige Temperaturbestimmung. Es wurden zwei Methoden angewandt: zum einen die Bestimmung mittels Thermoelement und zum andern, für Temperaturen  $> T = 800\text{ K}$ , durch Messung des Siliziumwiderstand.

Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich anwendbar ist die Temperaturmessung mittels Thermoelement. Die beiden Enden des Thermodrahtes sind auf einer Tantalklammer angepunktet, welche an dem Siliziumwafer festgeklemmt ist. Die so abgegriffene Thermospannung wird zu einer Referenztemperatur, meist Raumtemperatur, in Bezug gesetzt. Aus der Spannungsdifferenz errechnet sich die Temperatur am Wafer. Der Nachteil dieser Methode liegt in der Verwendung der Tantalklammer. Ist die Klammer nicht richtig am Siliziumwafer kontaktiert, so zeigt das Thermoelement erst nach einiger Zeit die Temperatur des Siliziumwafers an. Zudem finden die spektroskopischen Proben- und Referenzmessungen meist nicht in der nächsten Umgebung der Tantalklammer statt, so dass die gemessene Temperatur nicht genau der Temperatur an den Messpositionen entspricht. Dies fällt hauptsächlich bei höheren Temperaturen ins Gewicht. Die Tantalklammer erwärmt sich nicht gleich dem Silizium, sondern bleibt bei hohen Temperaturen immer ein wenig unterhalb der Siliziumtemperatur. Dies kann durch die Glühfarbe des Wafers bzw. der Tantalklammer beobachtet werden. Hieraus resultiert, dass bei hohen Temperaturen die gemessene Temperatur stets tiefer als die wirkliche Temperatur ist (vgl. 5.5: FNSi11).

Weiterhin kann die Temperatur über den Widerstand des Siliziums berechnet werden. Daher ist es sinnvoll kurz die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Silizium zu besprechen. Bei undotiertem Silizium setzt sich die Leitfähigkeit wie folgt zusammen:

$$\sigma_{\text{undot}} = e(\mu_n + \mu_p)n(T) \quad (3.8)$$

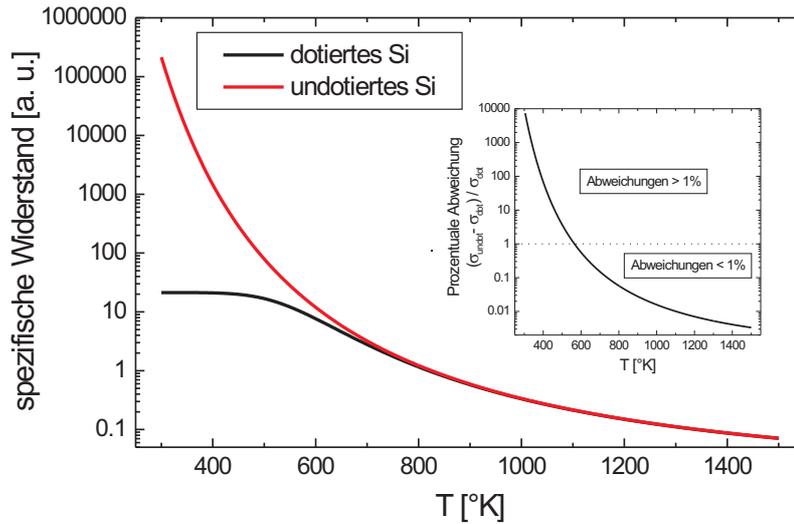
$\mu_n$  beschreibt die Beweglichkeit der Elektronen,  $\mu_p$  die der Löcher. Die Temperaturabhängigkeit beider spielt hier nur eine untergeordnete Rolle und soll im folgenden vernachlässigt werden. Die temperaturabhängige Elektronendichte ist durch

$$n(T) = n_i \frac{T}{300\text{ K}} e^{\frac{-E_g}{b_B}(\frac{1}{T} - \frac{1}{300\text{ K}})} \quad (3.9)$$

beschreibbar.  $n_i$  gibt die Elektronendichte bei  $T = 300^\circ\text{ K}$ ,  $E_g$  die Energiedifferenz zwischen Valenz und Leitungsband an. Für dotiertes Silizium erweitert sich Gleichung 3.8 um die Donatorendichte  $n_D$ .

$$\sigma_{\text{dot}} = e(\mu_n + \mu_p)(n(T) + n_D) \quad (3.10)$$

Werte für  $n_i$ ,  $E_g$  und  $n_D$  entnimmt man [25]. Trägt man die spezifische Widerstand von dotierten  $\rho_{\text{dot}} = \frac{1}{\sigma_{\text{dot}}}$  bzw. undotierten Silizium  $\rho_{\text{undot}} = \frac{1}{\sigma_{\text{undot}}}$  über der Temperatur auf, so erhält man den in Abbildung 3.10 gezeigten Verlauf. Undotiertes und dotiertes



**Abbildung 3.10:** Aufgetragen ist der spezifische Widerstand (logarithmische Auftragung) (a. u.) von undotiertem (schwarze Kurve) und dotiertem Silizium (rote Kurve) über der Temperatur  $T$ . Der Einsatz gibt einen Eindruck, ab welcher Temperatur die spezifischen Widerstände weniger als 1% abweichen.

Silizium unterscheiden sich hier deutlich. Erst über  $T = 700$  K setzt für das dotierte Silizium die intrinsische Leitfähigkeit ein, zuvor besitzt das undotierte Silizium einen größeren spezifischen Widerstand als dotiertes Silizium ( $\rho_{\text{dot}} \ll \rho_{\text{undot}}$ ).

Bei Versuchen die Temperatur über Gleichung 3.8 zu bestimmen, traten größere Abweichungen auf (siehe [25]), so dass die Temperaturbestimmung in den Experimenten auf folgender phänomenologischer Formel [32] für die intrinsische Leitfähigkeit basiert:

$$\log_{10} \sigma = 4.247 - 2.924 \cdot 10^3 T^{-1} [\text{K}] \quad (3.11)$$

Die Gleichung ist bis zu einer Temperatur von  $T = 1273$  K gültig. Allerdings beschreibt sie nur die intrinsische Leitfähigkeit. Da in den Messungen dotiertes Silizium verwendet wurde, kann Gleichung 3.11 erst ab  $T = 700$  K zur Temperaturbestimmung eingesetzt werden (vgl. Abbildung 3.10). Aus der Leitfähigkeit errechnet man über

$$R(T) = \frac{L_{\text{Si}}}{B_{\text{Si}} D_{\text{Si}} \sigma(T)} \quad (3.12)$$

den Widerstandes des Siliziumwafers, wobei  $L_{\text{Si}}$  die Länge,  $B_{\text{Si}}$  die Breite und  $D_{\text{Si}}$  die Dicke des Wafers angeben.

Aufgrund der oben angesprochenen Kontaktierungsprobleme der Tantalklammer an den Siliziumwafer, erweist sich die Methode der Temperaturbestimmung über den Wider-

stand des Siliziums als geeigneter. Da sie allerdings erst ab einer Temperatur von 700 K eingesetzt werden kann, wird standardmäßig die Temperatur über das Thermoelement gemessen. Desweiteren bietet die Temperaturmessung mittels Thermoelement einen messtechnischen Vorteil: Die Temperatur kann über ein Netzteil geregelt werden (siehe 3.3.4).

### 3.3.4 Messprozess

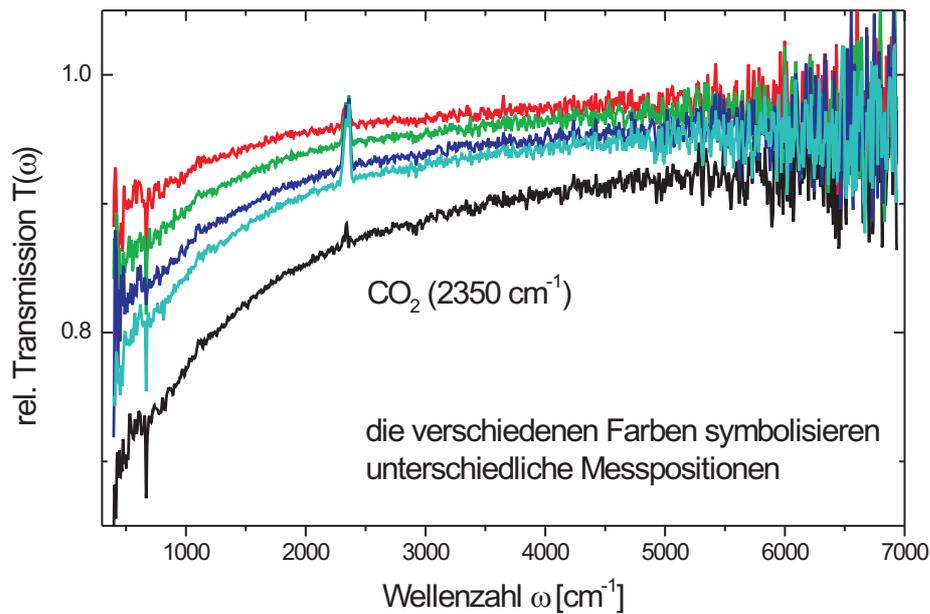
Die Messungen zum spezifischen Widerstand bzw. thermischen Stabilität stellen unterschiedliche Anforderung an die Messtechnik: So wird bei den Messungen zum temperaturabhängigen spezifischen Widerstand die Temperatur auf einem Wert, beispielsweise  $T = 370 \text{ K}$ , festgehalten. Bei dieser Temperatur werden Proben- und Referenzmessung durchgeführt. Bei den Untersuchungen zur thermischen Stabilität wird die Temperatur kontinuierliche bzw. gepulst geändert. Die Probe wird in beiden Fällen mit Strom geheizt. Die am Widerstand des Siliziumwafer dissipierte Energie wird Wärme umgewandelt.

Bevor auf die Messtechniken im Detail eingegangen wird, noch ein Wort zur Temperaturverteilung auf dem Wafer. Wie beschrieben, wird der Siliziumwafer durch Stromfluss zwischen den Halterungen des Probenhalters geheizt (siehe auch [30]). Da der elektrische Widerstand von Silizium einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt, können sich Stromlinien ausbilden. Entlang dieser Linien ist die Temperatur höher als auf der restlichen Probe. Es entstehen Temperaturunterschiede auf dem Siliziumwafer, welche bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen.

Beiden Experimenten ist die Justierung der Probe, des IR-Strahl und der visuellen Spektroskopie auf die Kammermitte gemein. Hierzu werden an Flansch 12, 13 Laserdioden angebracht mit deren Hilfe die Kammermitte bestimmt wird[25]. Durch Verschieben der Probe in x- und z-Richtung wird mit Hilfe des Infrarotstrahls die Abmessungen der Probe bestimmt. Zuerst wird ein Referenzspektrum an einer beliebigen Stelle aufgenommen, danach Probenmessungen an verschiedenen Stellen durchgeführt. Man erhält die in Abbildung 3.11 gezeigten Spektren. Als Messposition wird diejenige Position ausgewählt, welche im Spektrum das stärkste Signal (Abfall der Transmission bei kleiner Wellenzahlen) aufweist. Ist die Position bestimmt, werden die Laserdioden durch die Linsen der visuellen Spektroskopie ersetzt. Diese sind schon grob auf die Mitte gerichtet, das Signal wird durch geringfügige Änderungen noch optimiert.

#### Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands

Um die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Golddrähten zu bestimmen werden bei fixen Temperaturwerten (zumeist 120 K, 170 K, 220 K, 300 K, 370 K und 470 K) IR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Aufgrund der Ungenauigkeit der Temperaturmessmethode mittels Thermoelement dienen sie nur als Temperaturrichtwerte. Durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff erreicht man die niedrigen Temperaturen, die durch Gegenheizen konstant gehalten werden. Das Netzteil (*FuG*) gibt einen Strom



**Abbildung 3.11:** Die gezeigten Transmissionspektren wurden an verschiedenen Probenpositionen aufgenommen. (Aufnahmeparameter: 100 scans; Auflösung:  $8 \text{ cm}^{-1}$ , Apertur 0.5)

durch die Probe, welcher eine Temperaturerhöhung des Siliziumwafers und somit der Golddrähte hervorruft. Die Temperatur wird über das Thermoelement gemessen und durch einen Temperaturregler (*Eurotherm*) angezeigt. Gleichzeitig kann hier die gewünschte Temperatur eingestellt werden. Der Temperaturregler dosiert den Strom des *FuG*-Netzteils so, dass die eingestellte Temperatur gehalten wird. Bei dieser Temperatur wird nun abwechselnd eine Proben- bzw. Referenzmessung (IR-Spektroskopie) mit jeweils 300 *scans* bei einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt. Durch abwechselndes Messen ( $5x$ ) kann ein langfristiger Drift der Intensität des Globars sowie das Auftreten von Wasser- und Kohlenstoffdioxidbanden vermieden werden.

Es ist anzumerken, dass sich durch Änderung der Temperatur die Positionen bis zu 1 mm in  $z$ -Richtung verschieben. Um dennoch IR-spektroskopische Messungen bei verschiedenen Temperaturen an der gleichen Position durchzuführen, wird jeweils der Abstand vom Rand der Probe bei Raumtemperatur bestimmt und für jede Temperatur konstant gehalten. Dies ist allerdings erst ab Messreihe FNSi09 berücksichtigt. Gleichzeitig wird optische Spektroskopie betrieben.

### Thermische Stabilität

Die wohl einfachste Methode zur Bestimmung der thermischen Stabilität ist die Probe kontinuierlich zu Heizen (Temperaturrampe) und gleichzeitig IR- und VIS-Spektroskopie zu betreiben.

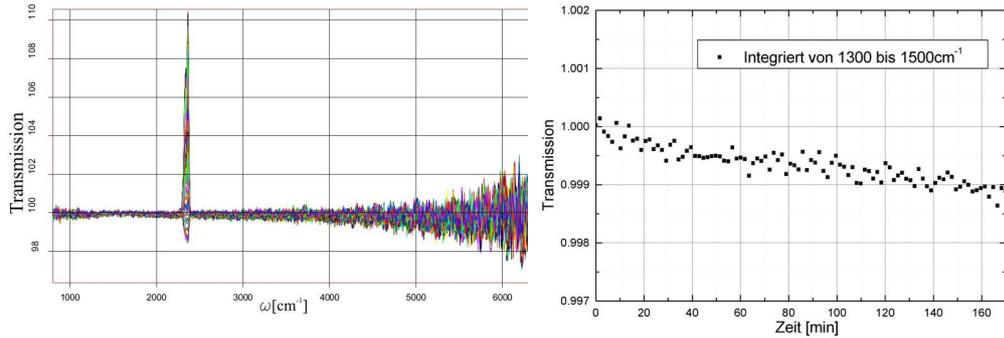
kopie zu betreiben. Messungen über einer Temperatur von  $T = 700$  K erweisen sich als nicht möglich, da mit steigender Temperatur die Multiphononenabsorption des Siliziums zunimmt. Zudem beginnt der Siliziumwafer selbst ab einer bestimmten Temperatur Licht zu emittieren. Es wurden zahlreiche Versuche (Vergrößern der Blende, Messungen ohne Global) vorgenommen um die Überlagerung zwischen Globalstrahlung und von Silizium emittierter Strahlung zu vermeiden und IR-Messungen durchzuführen, ohne Erfolg. Aus diesem Grund wurden die Messungen zur Thermischen Stabilität mit einer gepulsten Heizmethode durchgeführt.

Man heizt die Probe für kurze Zeit auf die gewünschte Temperatur, läßt sie auf eine festgelegte Referenztemperatur abkühlen und startet eine Referenz- dann eine Probenmessung; so umgeht man die Multiphononenabsorption sowie Überlagerungen. Irreversible Änderungen wie zum Beispiel die thermische Instabilität von Golddrähten können so als Veränderungen im IR-Spektrum bzw. der optischen Spektroskopie beobachtet werden, reversible Änderungen des Siliziums (Multiphononenabsorption), fallen dabei nicht ins Gewicht. Mittels verschiedener Netzteile (*Heinzinger, Statron*) werden die Strompulse realisiert. Die Messtemperatur wird durch ein weiteres Netzteil (*FuG*) in Verbindung mit einem Temperaturregler (*Eurotherm*) konstant auf  $T = 370$  K gehalten. Die Temperatur fällt nach Beendigung des Heizens relativ schnell auf diesen Wert zurück und die temperaturabhängigen Effekte des Siliziums sind nur noch schwach. Als günstig erweisen sich folgende Parameter: Pulszeit 50 s, Abkühl- und Stabilisierungsphase 9 min und Messphase 10 min. Die verschiedenen Temperaturintervalle (zwischen 25 K und 100 K) kommen dadurch zu Stande, dass die Maximaltemperatur der Heizpulse nicht direkt angegeben werden kann, sondern über den Strom der Netzteile geregelt wird. Ein typischer Verlauf der Temperatur über der Zeit findet man in Abbildung 5.41. Die größte Unbekannte liegt in der Messmethode an sich, da nicht bekannt ist wie sich der Einfluß der Pulszeit auf die thermische Stabilität auswirkt (vgl. Diskussion ??).

### 3.3.5 Einfluß des experimentellen Aufbaus und der Messmethodik

Durch das Verwenden einer thermischen Strahlungsquelle (Global) und dem DTGS-Detektor ist für die IR-Messungen ein relativ stabiler Messaufbau realisiert. Wie anhand von Abbildung 3.12 zu sehen ist, schwanken die aufgenommenen 100%- Linien kaum, das Rauschen beträgt etwa 0,02%. Ein Blick auf die langfristige Stabilität (Messdauer 3 Stunden) zeigt einen Drift von ca. 0,01%. Das relativ starke Rauschen in den einzelnen Spektren ab ungefähr  $5000\text{ cm}^{-1}$  kommt durch die abnehmende Intensität des Globals bei hohen Wellenzahlen zustande. Deutlich zu sehen ist die Schwingungsbande von  $\text{CO}_2$ , die sich allerdings als unproblematisch erweist, da man an einem breitbandigem Meßsignal interessiert ist (vgl. Abbildung 3.11). Die  $\text{CO}_2$ -Bande kommt durch die Spülung der Detektorkammer mit Druckluft zu Stande. Bei manchen Experimenten treten Wasserbanden bei  $1500\text{ cm}^{-1}$  auf, welche sich mit dem Messsignal der Golddrähte überlagern. Durch die abwechselnde Messung von Referenz und Probe vermeidet man die Schwankungen größtenteils.

### 3 Experimentelle Grundlagen



**Abbildung 3.12:** Links: 100 Messungen mit je 200 Scans (Apertur von 0.5 mm, Auflösung:  $8 \text{ cm}^{-1}$ ) über einen Zeitraum von 3 h. Rechts: im Bereich von  $1300 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1500 \text{ cm}^{-1}$  integrierte Transmission .[30]

Einen wesentlich größeren Einfluß auf die Messungen zum spezifischen Widerstand hat das temperaturabhängige Verhalten des Siliziums. Durch die mit steigender Temperatur zunehmende Multiphononenabsorption sind oberhalb 700 K mangels Intensität keine Messungen mehr möglich. Die Untersuchungen zum spezifischen Widerstand werden allerdings nur bis zu einer Temperatur von 470 K durchgeführt. Grund hierfür sind die oben erwähnten Stromlinien. Bei der Aufnahme von Referenz- und Probenspektrum können, je nach Position, Temperaturunterschiede auftreten. Misst man bei unterschiedlichen Temperaturen trägt die Multiphononenabsorption unterschiedlich stark zur Absorption bei. Zudem erwarteten Signal der Golddrähte addiert sich das temperaturabhängige Verhalten des Silizium. Für die Messungen stellt dies eine denkbar ungünstige Situation, da beide Effekt im gleichen Wellenzahlenbereich zu finden sind. Um diesen Effekt zu reduzieren bedient man sich des 2-Phononenpeaks ( $\approx 620 \text{ cm}^{-1}$ ). Sind die Temperaturen an Proben- und Referenzposition gleich, sollte der 2-Phononenpeaks im relativen Transmissionspektrum  $T(\omega)$  verschwinden, sind die Temperaturen verschieden, so tritt er auf. Die Referenzposition muss bei bekannter Probenposition also, so gewählt werden, dass der 2-Phononenpeak im relativen Transmissionspektrum ( $T(\omega)$ ) verschwindet. Eine solche Justierung gelingt allerdings nur für Temperaturen  $< 500 \text{ K}$ .

## 3.4 IR- Mikroskopie einzelner Drähte

Die IR-Mikroskopie einzelner Gold-Nanodrähte wurde an der Angströmquelle (ANKA) im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Es wird hier der experimentelle Aufbau beschrieben

### 3.4.1 Experimenteller Aufbau

Abbildung 3.13 zeigt schematisch den Gesamtaufbau des IR- Strahlengangs bei ANKA. Als IR- Quelle dient ein Synchrotron. Für Vergleichstudien kann auch ein Global

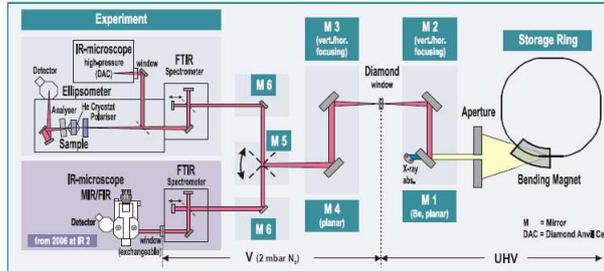


Abbildung 3.13: schematischer Aufbau des IR-Strahlengangs bei ANKA[6]

benutzt werden. Innerhalb des Speicherrings werden die Elektronen mit Hilfe von Magneten auf festen Bahnen gehalten. Beim Eintritt der Elektronen in den Magneten wird sogenannte *edge radition* erzeugt[11].

Die breitbandige Strahlung wird aus dem Synchrotron ausgekoppelt und den einzelnen Messstationen bei ANKA zugeteilt. Der Strahl verläßt den Speicherring durch ein Diamantfenster (Abbildung 3.13) und wird dann über verschiedene Spiegel in das IFS66S/v FTIR- Spektrometer geleitet, um von dort in das IR-scope 2 zu gelangen. Beide Geräte wurden von der Firma Bruker hergestellt. In dem IR-Mikroskop nimmt der Strahl den in Abbildung 3.14 gezeigten Gang. Die Strahlung wird durch eine Schwarzschild-

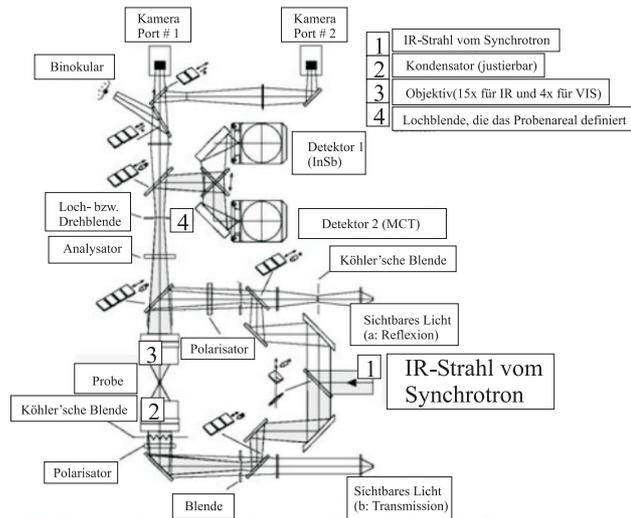


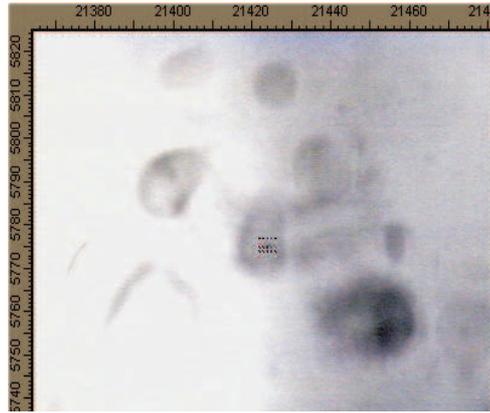
Abbildung 3.14: IR- scope 2

optik auf die Probe fokussiert. Mit Hilfe eines x, y, z- Tisches kann die Probe in den Fokus gebracht werden. Bei dem benutzten Schwarzschildobjektiv (36fache Vergrößerung) sind die Linsen eines gewöhnlichen Objektivs durch eine Anordnung von Spiegel ersetzt, da die IR- Strahlung durch herkömmliche Linsen aus Glas absorbiert werden würde. Mit der Lochblende kann das gewünschte Messgebiet definiert werden. In allen durchgeführten Messungen der Arbeit ist die Blende standardmäßig auf die kleinstmögliche Fläche mit Durchmesser  $8.33 \mu\text{m}$  in der Fokusebene eingestellt, um das beste Messsignal-Hintergrundsignal-Verhältnis zu erzielen. Optional kann vor und nach der Probe jeweils ein Polarisator eingeführt werden. Zur Signalaufnahme dient ein Mercury- Cadmium- Tellur (MCT) - Detektor. Er gehört der Gruppe der Halbleiterdetektoren an, welche sich durch eine schnelle Aufnahmezeit auszeichnen und im Vergleich zu thermischen Detektoren (DTGS- Detektor), eine wesentlich höhere Empfindlichkeit aufweisen. Allerdings muss er mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Das Halbleitermaterial  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  besitzt bei  $T = 77^\circ \text{K}$  eine Bandlücke von  $E_g = 0.1\text{eV}$ [18]. Somit kann die einfallende IR- Strahlung ab einer Frequenz von  $850 \text{cm}^{-1}$  Elektronen aus dem Valenzelektronenband in das Leitungsband anheben, wodurch sich die Leitfähigkeit des Materials erhöht. Die zu dem einfallenden Signal proportionale Leitfähigkeit wird gemessen. Messungen unterhalb  $850 \text{cm}^{-1}$  müssen mit Vorsicht behandelt werden.

#### 3.4.2 Probenpräparation

Das Herauslösen der Golddrähte aus der Polycarbonatfolie geschieht prinzipiell nach der gleichen Vorgehensweise wie in 3.3.2 (Methode B) beschrieben. Als Substrat dient hier KBr: es wird in eine rechteckige Form gebracht und mit einem Tropfen der Lösung benetzt. Dieser sollte relativ klein sein, damit beim Verdunsten des Dichlormethans kein Wasser aus der Luft auf der Oberfläche kondensiert und das KBr anätzt. Eine möglichst homogene Oberfläche spielt bei den relativen Transmissionsmessungen eine entscheidende Rolle für die Qualität der Messergebnisse (vgl. 3.4.4). Bei der Präparation ist die Reinheit des Dichlormethans entscheidend. Durch unsachgemäße Handhabung (zum Beispiel längeres Offenstehen der Flasche) reichert sich das Lösungsmittel mit Wasser an, was Ätzerscheinungen mit sich bringt.

Für die Adsorbatmessungen ist es nötig die Golddrähte zusätzlich mit Paraffin zu bedampfen. Das aufgedampfte Paraffin sollte einen möglichst homogenen Film mit ortsunabhängiger Dicke, zumindest im Bereich von  $20 \mu\text{m}$ , besitzen. Experimentell ist dies bis zu diesem Zeitpunkt nicht gelungen. Das aufgedampfte Paraffin sammelt sich in kleinen Inseln (siehe Abbildung 3.15) mit verschiedenen Dicken an. Um die Probe mit Paraffin zu bedampfen wird ein kleiner Behälter mit herkömmlichem Kerzenwachs auf einer Heizplatte erhitzt. Der Behälter ist mit einer Platte abgedeckt, die eine Bohrung mit  $4 \text{mm}$  Durchmesser besitzt. Über dem Loch liegt der zu bedampfende Ausschnitt des Substrats auf. Als problematisch erweist sich hierbei das Erhitzen des KBr. Erwärmt sich das Substrat zu sehr, kondensiert der Dampf nicht auf der Probe. Um diesem Effekt zu unterdrücken wird zwischen Wachsbehälter und Metallplatte sowie Metallplatte



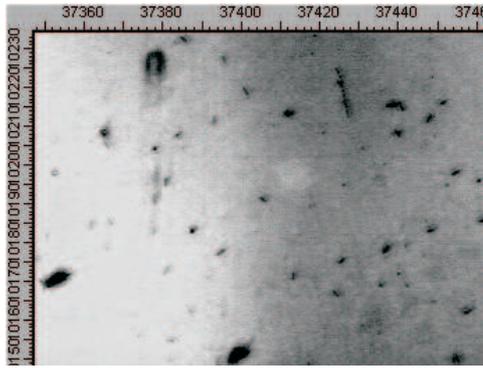
**Abbildung 3.15:** a) Beim Aufdampfen bilden sich Paraffininseln

und Substrat eine Papierschicht angebracht. Zudem wird auf das Substrat ein Kupferblock, der wiederum durch Papier von der Platte getrennt ist, als Kältereservoir gestellt. Nur durch geschickte Parameterwahl war ein Aufdampfen des Wachses möglich. Folgende Parameter wurden benutzt: Aufdampftemperatur:  $T = 150^\circ\text{C}$  und Aufdampfzeit:  $t = 5\text{ min}$ .

### 3.4.3 Messprozess

Der KBr Wafer mit den Golddrähten liegt, wie oben beschrieben, auf einem  $x-y$ -Tisch. Er kann mit der Schrittgröße von  $1\mu\text{m}$  angesteuert werden. Zunächst wird der IR-Strahl auf die Probenebene fokussiert. Mit einer Jusiervorrichtung am Kondensator kann der Strahl in der  $x-y$ -Ebene verschoben und somit in die optimale Position gebracht werden. Zur Definition der optimalen Position siehe 3.4.4. Um die gesuchten Drähte zu lokalisieren wird nun in den sichtbaren Modus des Mikroskops gewechselt. Es erweist sich bei einer 36fachen Vergrößerung als schwierig, gerade dünne Drähte (Durchmesser  $\leq 100\text{ nm}$ ) zu finden und nicht mit Verunreinigungen der Oberfläche zu verwechseln. Abbildung 3.16 verdeutlicht dies. Ist der Draht gefunden wird das sichtbare Licht aus- und der IR-Strahl eingeschaltet. Es sollte bis zur Messung einige Minuten gewartet werden damit sich der Detektor stabilisieren kann.

An dieser Stelle tritt ein messtechnisches Problem auf: zwischen dem Bild im sichtbaren und der Position des IR-Strahl existiert ein Offset. Wechselt man den zu untersuchenden Draht oder bringt einen Polarisator in den Strahlengang so ändert sich der Offset. Im Durchschnitt beträgt der Versatz  $2\mu\text{m}$  bis  $4\mu\text{m}$ , möglich sind aber auch bis zu  $8\mu\text{m}$ . Es genügt also nicht, an der Position des Drahtes zu messen, an der er im Sichtbaren lokalisiert wurde. Stattdessen wird ein Raster über den Draht gelegt. Im Abstand von  $1\mu\text{m}$  werden dabei Spektren aufgenommen, die nach der Position des stärksten Signals auszuwerten sind. Typischerweise wählt man ein  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  ausgedehntes Feld mit  $20\text{ scans}$  pro Spektrum und einer Auflösung von  $16\text{ cm}^{-1}$ . Das entspricht einer

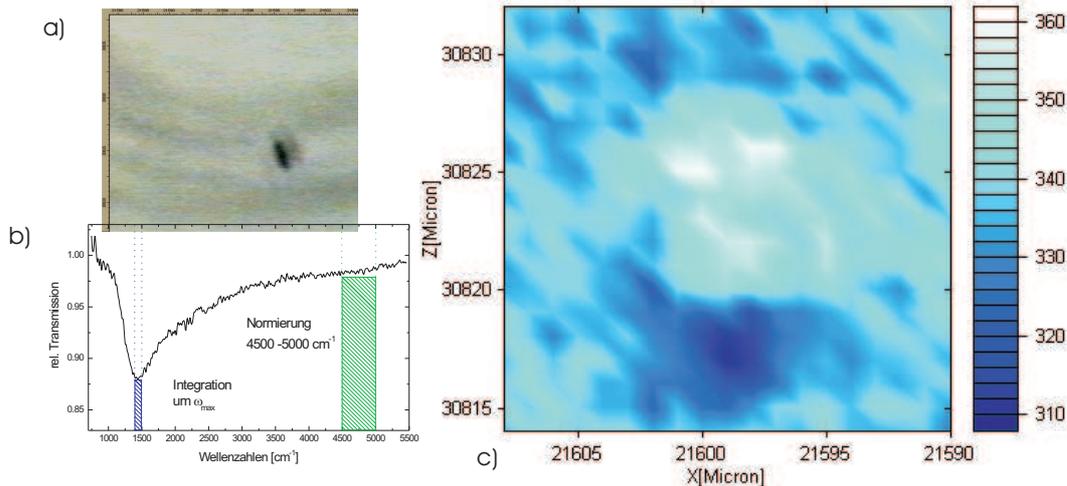


**Abbildung 3.16:** Mikroskopieaufnahme 200 nm –Drähte. Die Drähte sind nur schwer von Verunreinigungen zu unterscheiden.

Gesamtmesszeit von circa 20 min. Am Beispiel eines kurzen Drahtes (Draht 4, siehe Abschnitt 5.1.2) soll das Vorgehen demonstriert werden. Nach der Aufnahme eines Feldes wertet man die erhaltenen Daten wie folgt aus: Zuerst betrachtet man sich die Einzelspektren und sucht nach resonanten Strukturen. Für einen Draht der Länge  $L \approx 2.2 \mu\text{m}$  erwartet man die Resonanzfrequenz zwischen  $1200 \text{ cm}^{-1}$  und  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Abbildung 3.17.b zeigt eine solche Struktur. Zur Positionsbestimmung wird nun eine Integration um die Frequenz maximalen Amplitude ( $\omega_{\text{max}}$ ) durchgeführt. Typischerweise betragen die Integrationsgrenzen  $\omega_{\text{max}} \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ . Die so erhaltenen Werten stellen die aufsummierte Transmission im Integrationsbereich dar. Sie kann eindeutig der Spektralenposition zugeordnet werden. Zuvor sollte allerdings eine Offsetkorrektur durchgeführt werden, um die Resonanz klar herauszuarbeiten (siehe 3.4.4). Als Ergebnis erhält man ein sogenanntes *mapping*, wie es in Abbildung 3.17 zu sehen ist. Hier ist die relative Transmission über x und y- Position aufgetragen. Weiß bedeutet 100%- Transmission, je blauer das Bild wird desto stärker ist die Extinktion. In dem Bereich der stärksten Extinktion befindet sich der Draht. Vergleicht man die Drahtposition aus der IR-Messung mit der Drahtposition aus der VIS-Mikroskopieaufnahme, so ergibt sich für diesen Aufbau ein Offset von circa  $5 \mu\text{m}$ . An der IR-spektroskopisch bestimmten Drahtposition führt man nun die gewünschten Messungen mit höherer Genauigkeit durch, typischerweise mit einer höheren Anzahl von *scans* (100) und besserer Auflösung ( $8 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### 3.4.4 Einfluss der Messapparatur

Der experimentelle Aufbau bietet die Möglichkeit neben der Synchrotronstrahlung auch mit einem thermischen Strahler (Globar), als Infrarotstrahlungsquelle zu arbeiten. Der Hauptunterschied zwischen beiden liegt in der Intensität, deren spektraler Verteilung sowie der Fokussierung des Lichtes. Dies wird deutlich, wenn man Abbildung 3.18 betrachtet: Hier wurde ein Einkanalspektrum aufgetragen, welches mit Synchrotron bzw. mit Globar vermessen ist. Im Strahlengang befindet sich ein Si- Substrat ohne Drähte. Die Spektren zeigen somit die Intensitätsverteilung der jeweilig benutzten Strahlungs-

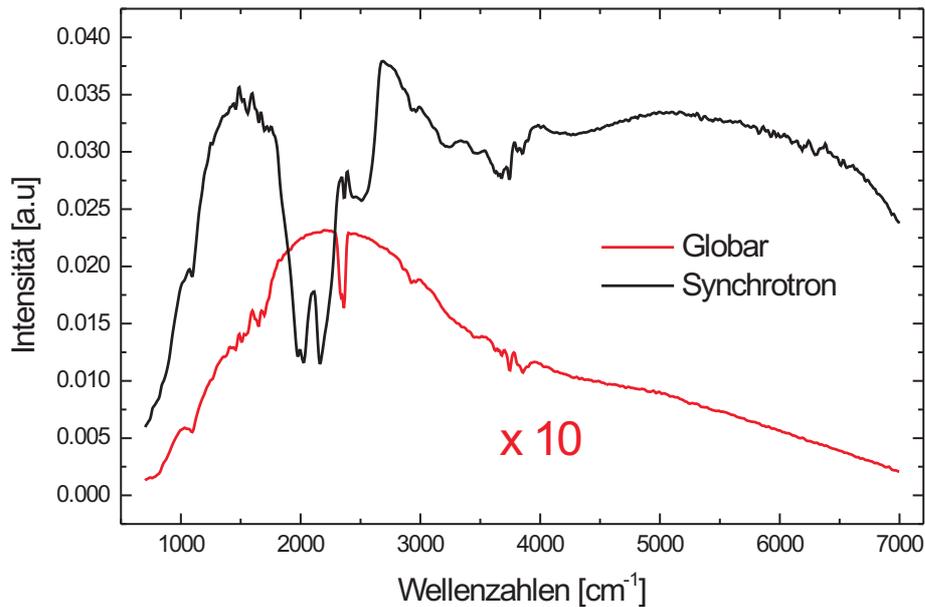


**Abbildung 3.17:** a) Aus der lichtmikroskopischen Aufnahme des untersuchten Drahtes ( $L \approx 2.18 \mu\text{m}$ ,  $D = 200 \text{ nm}$ ) bestimmt man die Position bei 21598.5/30823.5 b) Spektrum aus der näheren Umgebung des Drahtes. Man findet die Frequenz maximaler Amplitude ( $\omega_{\text{max}} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ ) Die rote und blaue Geraden kennzeichnen die Integrationsgrenzen c) bei dem *mapping* ist die integrierte Transmissison [%] über der  $x - y$ - Ebene aufgetragen. Aus dem *mapping* bestimmt man die Drahtposition: 21599/30818

quelle. Es ist zu sehen, dass die Intensität des Synchrotrons (rote Kurve) deutlich größer als die der thermischen Strahlungsquelle (blaue Kurve) ist. In dem für die Messungen interessanten Bereich um 1500 Wellenzahlen liest man eine 25fache höhere Intensität der Synchrotronstrahlung im Vergleich zum Globar ab. Unter dem Aspekt der Intensität eignet sich die Synchrotronstrahlung besser zur Untersuchung.

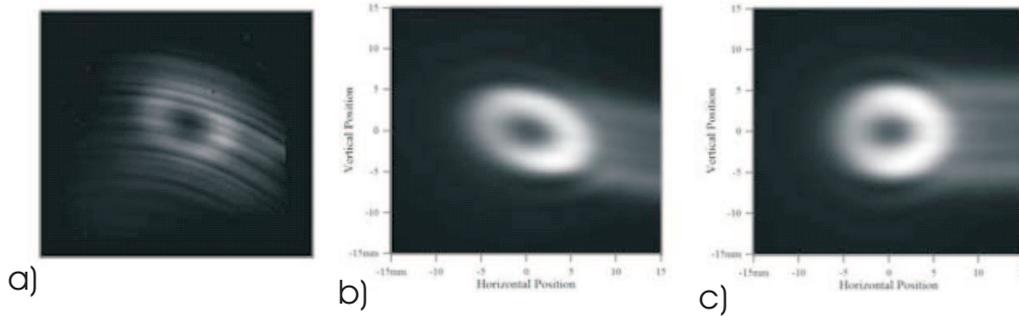
Das Augenmerk soll nun noch einmal auf das Profil der *edge radiation* gerichtet werden: Wie Abbildung 3.19 zeigt, besitzt die aus dem Synchrotron ausgekoppelte Strahlung zum Zeitpunkt des Austritts ein idealerweise ringförmiges Strahlprofil mit radialer Polarisation. Nicht geklärt ist, in wie weit sich das Profil bei der Fokussierung auf die Probe erhalten bleibt und welche Einflüsse dies auf die Messungen hat. Ändert sich das Strahlprofil nicht, so muss dies bei der Interpretation der Spektren berücksichtigt werden. Das Spektrum des Drahtes enthält dann nicht ausschließlich Informationen über die Eigenschaften des Drahtes, sondern zusätzliche Informationen über das Strahlprofil. Diese sollen mit immer kleiner werdenden Drähten immer mehr in den Vordergrund treten, bis schließlich der Draht als Probe für den Strahl dienen kann. In Abschnitt 5.2 wird dies diskutiert: hier wurden die Strahleigenschaften der Synchrotron bzw. Globarstrahlung mit Hilfe eines einzelnen Drahtes charakterisiert. Die genaue Kenntnis der Strahlgeometrie ist für die Auswertung von entscheidender Bedeutung.

Ein Nachteil der Synchrotronstrahlung im Vergleich zur thermisch erzeugten Infrarotstrahlung ist die Intensitätsschwankungen des Strahls (Abbildung 3.20). Hierbei müssen zwei Arten unterschieden werden: zum Einen kann die Strahlintensität in ihrer Gesamt-



**Abbildung 3.18:** Einkanalspektrum eines Si-Wafer: die Intensität des Synchrotrons (schwarze Kurve) ist um Faktor 25 größer als die des Globars (rote Kurve). Der spektrale Intensitätsverlauf des Globars ist um Faktor 10 vergrößert dargestellt.

heit schwanken, was sich im Spektrum durch ein Anheben bzw. Absenken der 100%-Linie als Ganzes bemerkbar macht. Diese Schwankungen können durch abwechselndes Messen von Proben und Referenzposition auf ein Minimum reduziert werden. Ist dies nicht ausreichend, besteht die Möglichkeit über die Software eine Offset- Korrektur vorzunehmen. Zum Anderen kann sich der Verlauf der spektralen Intensität ändern, wie in Abbildung 3.20 zu sehen. Die hier dargestellten Kurven zeigen alle signifikante Abweichungen von der gewünschten 100%- Linie. Durch verstellen der Strahlposition in der  $x - y$ -Ebene können diese Abweichungen auf Kosten der Intensität reduziert werden. Die optimale Strahlposition ist also ein Kompromiss zwischen möglichst hoher Intensität und wenig Intensitätsschwankungen. In der blauen Kurve (Abbildung 3.20) identifiziert man die Phononenabsorption von Diamant bei etwa  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , welche auf das Diamantfenster zwischen Synchrotron und Spektrometer zurückgeführt werden kann. Durch Positionsschwankungen des Strahls durchläuft er unterschiedliche Stellen im Diamantfenster. Es kommt zu der beobachteten Absorption. Bei der Auswertung der Spektren kurzer Drähte sind die Absorptionsbanden besonders zu berücksichtigen, da diese in der Resonanz oder auf der Flanke der Resonanz liegen. Bei der schwarzen Kurve treten zusätzlich Absorptionsbanden von Kohlenstoffdioxid ( $2350 \text{ cm}^{-1}$ ) und Wasser



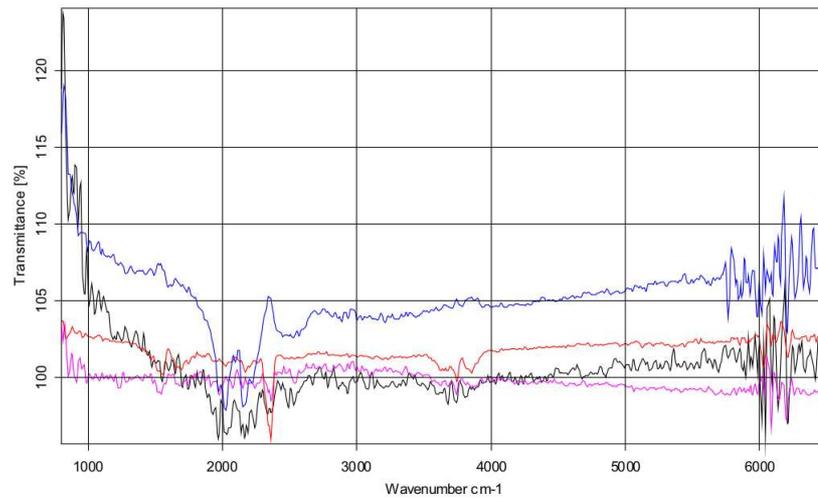
**Abbildung 3.19:** *Edge Radiation* zum Zeitpunkt des Austritts aus dem Synchrotron: ein ringförmiges Strahlprofil ist zu sehen. a) Messungen b+c) Rechnungen[34]

( $1700\text{ cm}^{-1}$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) auf, welche zeitlich nicht konstant sind. Dies spielt bei den Paraffinmessungen eine Rolle, da die Absorptionsbande von Paraffin in dem gleichen Wellenlängenbereich wie die des Wassers liegt. Ist die Paraffinbande intensitätsarm, so kann sie nur schwer aus dem Rauschen der Wasserbande identifiziert werden.

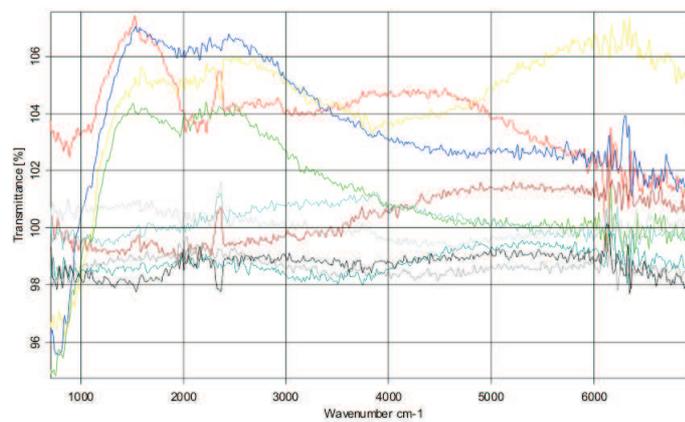
Um die Einflüsse der benutzten Messapparatur zu vervollständigen, muss das Substrat (KBr), auf dem sich die Golddrähte befinden, mit in die Diskussion eingebezogen werden. Um einen Eindruck über die Homogenität der KBr- Oberfläche zu erlangen wurde eine relative Transmissionsmessung mit verschiedenen Proben- und Referenzpositionen durchgeführt. Befinden sich beide Stellen außerhalb der aufgetropften Lösung so erhält man die erwartete 100%- Linie. Misst man innerhalb des Tropfens in einem scheinbar homogenen Bereich zwischen den Drähten, so erhält man die in Abbildung 3.21 gezeigten 100%- Linien. Hieraus ist sehr gut zu erkennen, dass das KBr durch die Behandlung mit der Dichlormethanolösung beschädigt wurde. Je größer die Entfernung zwischen Referenz und Probenposition ist, desto größer die auftretenden Schwankungen. Es empfiehlt sich daher die Referenzposition so nahe wie möglich an der Probenposition zu wählen, ohne jedoch ein Effekt der Probe selbst zu sehen. Die gezeigten Spektren enthalten nicht nur den Einfluß des KBr sondern auch die oben erwähnten Strahlinstabilitäten.

Unter den erwähnten Instabilitäten erweisen sich gerade die Paraffin-Messungen als äußerst schwierig, da hier entweder eine große zeitliche oder räumliche Differenz zwischen Probe und Referenzmessung liegt.

### 3 Experimentelle Grundlagen



**Abbildung 3.20:** Strahlstabilität am Beispiel eines relativen Transmissionsmessung von Silizium gegen Silizium. Es sind Offsetschwankungen, breitbandige Schwankungen und Absorptionsbanden zu unterscheiden.



**Abbildung 3.21:** Relative Transmissionsmessungen (KBr gegen KBr) an verschiedenen Positionen mit (bunte Farben) und ohne (dunkle Farben) Dichlormethanlösung

# 4 Simulationen: Resonanzstreuung

## $(\lambda \approx L)$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Rechnungen zum resonanten Streuverhalten eines Drahtes durchgeführt, um die experimentellen Ergebnisse zu interpretieren. Zum einen wurden analytische Lösungen des Streuproblems entsprechend dem *Handbook of Radar Cross Sections*[37] in ein Programm implementiert. Sie werden im Folgenden mit Radar cross section-Simulationen (RCS-Simulationen) bezeichnet. Zum anderen wurden Simulation mit der kommerziellen Software CST Microwave Studio (MWS) an der GSI in Darmstadt durchgeführt. Sie werden mit MWS-Simulationen bezeichnet. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse geschieht in Zusammenhang mit den experimentellen Resultaten in Kapitel 5.

In den folgenden Kapiteln wird immer wieder die Rede von verschiedenen Resonanzfrequenzen, bzw. Frequenzen maximaler Amplitude sein. Um den Überblick zu bewahren sind hier die Größen tabellarisch zusammengestellt. Im Rahmen dieses Kapitels wird,

**Tabelle 4.1:** Bezeichnungen der Resonanzfrequenzen bzw. Frequenzen maximaler Amplitude

|                       |   |
|-----------------------|---|
| $\omega_{\lambda/2}$  | Resonanzfrequenz aus Antennentheorie (siehe Gleichung 2.58) |
| $\omega_{\text{RCS}}$ | Frequenz maximaler Amplitude aus RCS-Simulationen           |
| $\omega_{\text{MWS}}$ | Frequenz maximaler Amplitude aus MWS-Simulationen           |

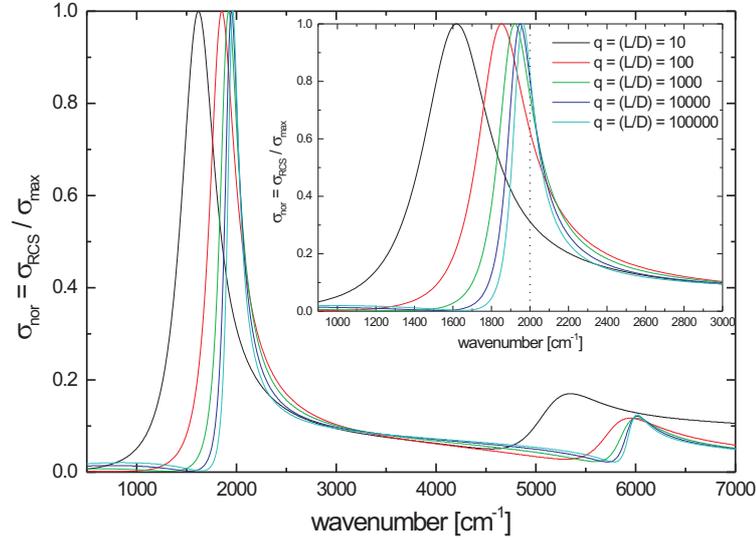
solange nicht anders erwähnt, nur die Grundmode betrachtet. Für das umgebende Medium wird standardmäßig Vakuum angenommen. Ausnahmen werden explizit erwähnt.

### 4.1 RCS-Simulationen

Ausgehend von Gleichung 2.59 berechnet man den Streuquerschnitt eines perfekt leitenden Zylinders der Länge  $L$  mit Durchmesser  $D$  im Fall der Rückwärtsstreuung im Resonanzbereich. Wie bereits in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, fließt der Parameter  $q = \frac{L}{D}$ , das Aspektverhältnis, in die Rechnungen mit ein. Eigenschaften wie beispielsweise die Resonanzfrequenz sind nicht länger nur von der Länge  $L$  abhängig, sondern auch durch den Durchmesser beeinflusst. Bei den durchgeführten Simulationen steht die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite vom Aspektverhältnis im Vordergrund.

#### 4 Simulationen: Resonanzstreuung ( $\lambda \approx L$ )

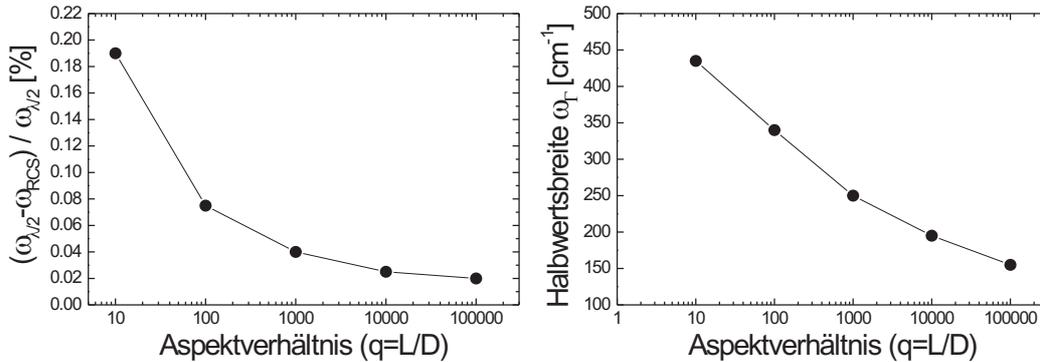
Zur Streusimulation wurde ein Draht mit fester Länge  $L = 2.5 \mu\text{m}$  angenommen und der Durchmesser  $D$  variiert, so dass das Aspektverhältnisse zwischen  $q = 10$  und  $q = 100000$  entstehen (Abbildung 4.1 ). Es ist hier der normierte Streuquerschnitt



**Abbildung 4.1:** a) Streuverhalten eines  $2.5 \mu\text{m}$  langen Drahtes in Abhängigkeit der Dicke. Zum besseren Vergleich ist der normierte Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{nor}}(\omega) = \frac{\sigma_{\text{RCS}}(\omega)}{\sigma_{\text{RCS}}(\omega_{\text{max}})}$  über der Wellenzahl aufgetragen. b) Vergrößerter Ausschnitt der Grundmode

( $\sigma_{\text{nor}}(\omega) = \frac{\sigma_{\text{RCS}}(\omega)}{\sigma_{\text{max}}(\omega)}$ ) gegen die Wellenzahlen aufgetragen.  $\sigma_{\text{RCS}}(\omega)$  bezeichnet den aus den Simulationen erhaltene Streuquerschnitt (vgl. 2.5.2).  $\sigma_{\text{max}}(\omega) = \sigma_{\text{RCS}}(\omega_{\text{RCS}})$  gibt den maximalen Streuquerschnitt für jedes  $q$  an, auf welchen normiert wurde, um die spektralen Verläufe der Streuquerschnitte besser vergleichen zu können. Für jedes Aspektverhältnis erkennt man zwei Maxima: während das erste der Grundmode ( $\omega_{\text{RCS}}^0 \approx 1600 \text{ cm}^{-1} - 1950 \text{ cm}^{-1}$ ) der Resonanz entspricht, identifiziert man das zweite als zweite Oberschwingung ( $\omega_{\text{RCS}}^2 \approx 5300 \text{ cm}^{-1} - 6000 \text{ cm}^{-1}$ ). Die 1. Oberschwingung  $\omega_{\text{RCS}}^1$  ist im Spektrum nicht zu sehen, da sie nicht dipolaktiv ist und somit durch eine ebene Welle nicht anregbar ist. Im folgenden wird ausschließlich die Grundmode betrachtet. Die angegebenen Resonanzfrequenzen  $\omega_{\text{RCS}}$  und Halbwertsbreiten  $\omega_{\text{F}}$  beziehen sich auf die Grundmode. Aus dem spektralen Verlauf wurden die Halbwertsbreite und die Frequenz maximaler Amplitude  $\omega_{\text{RCS}}$  abgelesen.  $\omega_{\text{RCS}}$  entspricht nicht exakt der Resonanzfrequenz  $\omega_{\text{res}}$ , welche man durch den Fit mit einer Fano-Kurve erhalten würde. Da hier aber nur qualitative Änderungen interessieren und die Abweichung klein sind ( $> 2\%$  bei  $q = 10$  und  $0.2\%$  für  $q = 100000$ ), können sie vernachlässigt werden. Weiterhin ist schon die in 2.5.3 besprochene asymmetrische Form der Grundmode (fanoartiges Linienprofil) zu erkennen. In Abbildung 4.1 ist die Grundmode vergrößert dargestellt. Es ist deutlich

eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleinen Wellenzahl für fallendes  $q$  zu sehen. Die errechneten Resonanzfrequenzen weichen stark von den aus der Antennentheorie erhaltenen Resonanzfrequenz  $\omega_{\lambda/2}$  (gepunktete Linie) ab. Selbst für hohe  $q$ , also ein unendlich dünner Draht ist eine Diskrepanz zu sehen, obwohl dies am ehesten dem Bild des Dipols gleichen sollte. Man schreibt dieses Verhalten Strahlungs- und Retardierungseffekten zu. Zur genaueren Diskussion siehe 5.1.3.



**Abbildung 4.2:** a) Prozentuale Abweichung  $\frac{\omega_{RCS} - \omega_{\lambda/2}}{\omega_{\lambda/2}}$  nimmt mit steigenden Aspektverhältnis ( $q = \frac{L}{D}$ ) ab. b) Aufgetragen ist die Halbwertsbreite ( $\omega_{\Gamma}$ ) über dem Aspektverhältnis  $q$

Trägt man die errechneten Frequenzen maximaler Amplitude über dem Aspektverhältnis  $q = \frac{L}{D}$  auf, verdeutlicht sich der Sachverhalt. In Abbildung 4.2 ist hier die prozentuale Abweichung der simulierten Resonanzfrequenz  $\omega_{RCS}$  von der  $\omega_{\lambda/2}$  in Abhängigkeit von  $q$  aufgetragen. Der Bereich, der in den Messungen auftretenden Aspektverhältnisse ( $q = 8 - 90$ ), ist grau unterlegt. Ein ähnliche Abhängigkeit vom Aspektverhältnis weist die Halbwertsbreite auf, wie in Abbildung 4.2 zu sehen. Für kleiner werdende  $q$ , bei fester Länge, also bei dicker werdenden Drähten, nimmt die Halbwertsbreite immer mehr zu. Dies ist in einem einfachen Modell in 4.3 veranschaulicht.

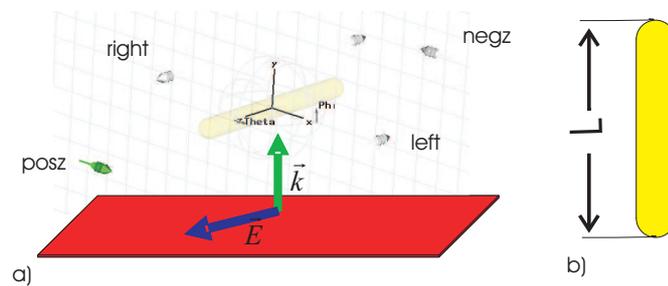
## 4.2 Simulationen mit Microwave Studio (MWS-Simulationen)

Im Folgenden soll zuerst die von MWS verwendete Simulationsmethode beschrieben werden. Anschließend sind die Ergebnisse zu den Simulationen im Fernfeld und Nahfeld (Feldverstärkung) vorgestellt. Bei den Rechnungen im Fernfeld ist vor allem die Abhängigkeit der Resonanzeigenschaften vom Aspektverhältnis und Materialeigenschaften von Interesse. In den Berechnungen des Nahfeldes interessiert die Verstärkung des elektrischen Feldes in nächster Umgebung des Drahtes.

### 4.2.1 Simulationsmethode

Allen Simulationen ist das Modell des Drahtes gemeinsam. Es handelt sich hier um einen Draht der Länge  $L$  mit Durchmesser  $D$  und dem Aspektverhältnis  $q = \frac{L}{D}$ . Die Länge des an den Enden abgerundeten ist wie in Abbildung 4.3 zu sehen definiert. Je nach Aufgabenstellung ist das Drahtmaterial als perfekt leitend oder mit der Leitfähigkeit von Gold beschrieben. Hierzu stehen zwei weitere Modelle zur Verfügung: einmal die statische Leitfähigkeit und zum anderen die dynamische. Sie wird durch das Drudemodell beschrieben.

Ist der Draht wie oben beschrieben modelliert müssen die Probenpositionen definiert werden. Für den Fall, dass das Streuproblem im Fernfeld betrachtet wird, werden die Probenpositionen (siehe Abbildung 4.3) im gewünschten Abstand zum Draht positioniert. Hier wird der Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{TD}}(\omega) = \frac{W_{\text{rad}}}{I_0}$  in Abhängigkeit der Frequenz



**Abbildung 4.3:** Simulationsgeometrie: Eine ebene Welle ( $E \parallel$  Drahtachse) fällt in  $y$ -Richtung auf den Draht ein. Die Pfeile symbolisieren die Meßpositionen im Fernfeld (Skizze ist nicht maßstabsgetreu)

aufgezeichnet.  $W_{\text{rad}}$  ist die vom Objekt abgestrahlte Leistung,  $I_0$  die Intensität der einfallenden Welle [1]. Eine andere Art der Aufzeichnung muss bei den Nahfeldrechnungen gewählt werden, da man hier an der Intensität des elektrischen Feldes bei einer bestimmten Frequenz, in Abhängigkeit vom Abstand zum Draht interessiert ist. Zur Aufzeichnung dient ein sogenannter Feldmonitor. Hierbei genügt aufgrund der Rotationsymmetrie des Drahtes die Feldverteilung in einer Ebene zu betrachten wobei sowohl  $x$ -,  $y$ - als auch  $z$ -Komponente des elektrischen Feldes zu berücksichtigen sind. Man lässt nun eine ebene Welle mit Wellenvektor  $k_z$  in  $z$ -Richtung auf den Draht einfallen. Das elektrische Feld ist, solange nicht anders erwähnt parallel zum Draht. Die Feldstärke ist standardmäßig als  $E = 1 \frac{V}{m}$  definiert. Um das Streuproblem zu lösen, muss je nach Aufgabenstellung eine in MWS zur Verfügung stehende Lösungsmethode gewählt werden. Für den beschriebenen Fall (breitbandiges Spektrum und Feldmonitore) eignet sich am besten der *transient solver*. Er rechnet die zeitliche Entwicklung der Felder an bestimmten Orten zu bestimmten Zeiten aus. Dies geschieht durch den sogenannten Leap-frog Algorithmus [1].

Man stellt sich die Simulationsumgebung als ein Gitter (*mesh*). An den einzelnen Gitterpunkten werden die Berechnungen des elektrischen Feldes durchgeführt. Die model-

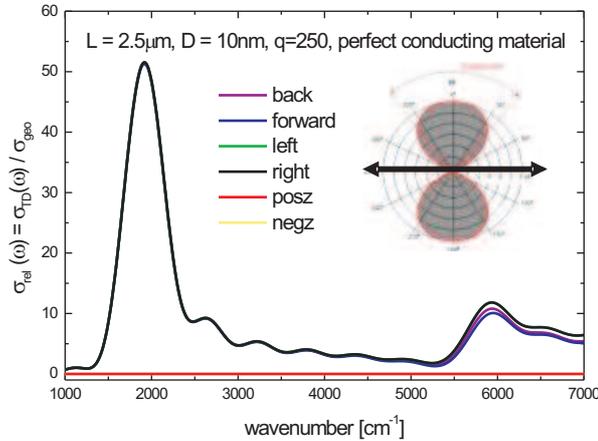
lierten Struktur wird mit Hilfe einer automatisierten Methode in das *mesh* eingeführt. Die automatisch generierte Größe des Gitters stellt ein Kompromiss zwischen Dauer der Simulation und Größe der Gitterabstände dar. Ist der Gitterabstand zu klein gewählt wird an jedem Punkt gerechnet, was natürlich die Simulationszeit erhöht. Ist der Gitterabstand zu groß, erreicht man zwar eine kurze Simulationszeit, allerdings können kleine Details in der Struktur nicht mehr aufgelöst werden (vgl. 4.3).

Die Simulation an sich ist in der *time domain* durchgeführt: als Eingangssignal dient ein Gauß- Puls dessen zeitliche Entwicklung berechnet wird. Aus dem gestreuten und eingegangenen Gaußsignal wird über Diskrete Fourier Transformation (DFT) in der Frequenzdomäne die entsprechenden Signale berechnet [1].

### 4.2.2 Resultate

Es werden zuerst die Simulationsergebnisse der Fernfelduntersuchungen, danach die Simulation zur Feldverstärkung im Nahfeld vorgestellt.

Abbildung 4.4 zeigt den spektralen Verlauf des relativen Streuquerschnitts eines perfekt leitenden Drahtes ( $L = 2.5 \mu\text{m}$ ,  $D = 10 \text{ nm}$ ,  $q = 250$ ) an verschiedenen Probenpositionen. Als relative Streuquerschnitt ( $\sigma_{\text{rel}}^{\text{MWS}}(\omega) = \frac{\sigma_{\text{MWS}}(\omega)}{\sigma_{\text{geo}}}$ ) soll der Quotient aus simuliertem ( $\sigma_{\text{MWS}}(\omega)$ ) und geometrischem  $\sigma_{\text{MWS}}(\omega) = L \cdot D$  definiert werden. Die Proben liegen in der  $x - z$ -Ebene ( $y = 0$ ) und werden, wie in Abbildung 4.3 zu sehen, bezeichnet. Es



**Abbildung 4.4:** Relativer Streuquerschnitt für verschiedene Positionen (vgl. Abbildung 4.3). Im Fernfeld kann ein dipolförmiges Strahlungsprofil angenommen werden.

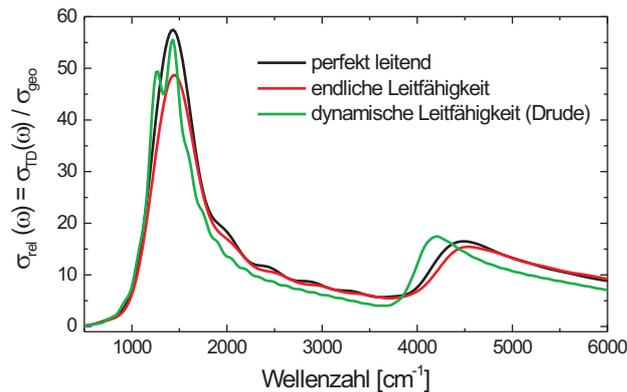
fällt die Grundmode der Resonanz bei circa  $1900 \text{ cm}^{-1}$  ins Auge, sowie die zweite Oberschwingung bei circa  $5800 \text{ cm}^{-1}$ . Die schwachen Oszillationen zwischen  $2500 \text{ cm}^{-1}$  und  $5000 \text{ cm}^{-1}$  sowie zwischen  $6500 \text{ cm}^{-1}$  und  $7000 \text{ cm}^{-1}$  sind programmbedingt und besitzen

#### 4 Simulationen: Resonanzstreuung ( $\lambda \approx L$ )

keine physikalische Ursache. Sie verschwinden bei Simulationen mit höherer Genauigkeit. Die Spektren der Positionen *negz* und *posz* weisen keine Intensität auf, die anderen 4 hingegen besitzen alle den gleichen Verlauf bis auf simulationsbedingte Abweichungen oberhalb  $5000 \text{ cm}^{-1}$ . Das dipolförmige Strahlungsprofil (Abbildung 4.4) erwartet man. Es ist ausreichend in den folgenden Simulationen eine der 4 Probenpositionen zu betrachten. Für den Vergleich mit den in 4.1 gewonnenen Ergebnissen wurde Position *back* (Rückwärtsstreuung) gewählt um exakt gleiche Voraussetzungen zu gewährleisten. Ansonsten soll zur Auswertung die Streuung in Vorwärtsrichtung (*forward*) betrachtet werden, da sie eher dem experimentellen Aufbau entspricht.

#### verschiedene Materialmodelle

Um den Einfluss des Drahtmaterials auf die Spektren zu untersuchen, wurden Streusimulationen an einem  $3.2 \mu\text{m}$ - langen Draht der Dicke  $200 \text{ nm}$  durchgeführt. Zur Verfügung standen 3 Materialmodelle von Gold, die über die Leitfähigkeit charakterisiert sind: für einen perfekt leitenden Draht erhält man die schwarze Kurve, für einen Draht mit einer statischen Leitfähigkeit ( $S = 4.09 \cdot 10^7 \frac{\text{S}}{\text{m}}$  [1]) die rote Kurve und für die dynamische Leitfähigkeit nach dem Drudemodell ( $\omega_P = 72000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_\tau = 216 \text{ cm}^{-1}$  [35]) das grüne Spektrum (Abbildung 4.5). Der spektrale Verlauf des relativen Streuquerschnittes des



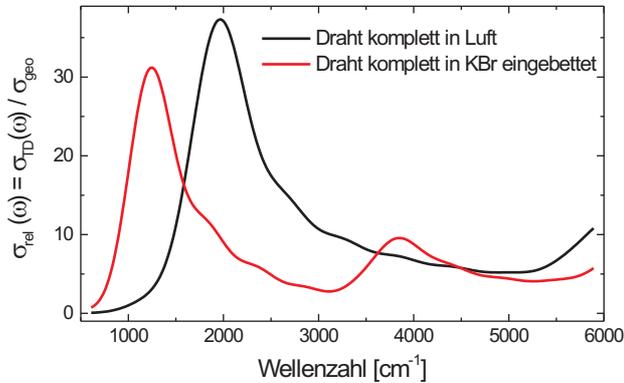
**Abbildung 4.5:** Streusimulationen an einem Draht ( $L = 3.2 \mu\text{m}$ ,  $D = 200 \text{ nm}$ ) für verschiedenen Materialmodelle

perfekt leitenden Drahtes gleicht dem der statischer Leitfähigkeit: im Fall der statischen Leitfähigkeit ist die Intensität der Grundmode schwächer ausgeprägt. Die Abweichung beträgt ungefähr 15%. Nimmt man eine endliche Leitfähigkeit an, so wird nicht nur an dem Draht gestreut, sondern zusätzlich tritt Absorption durch das Material auf. Durch die Absorptionsverluste wird die Intensität der gestreuten Welle geringer als im Fall einer endlichen Leitfähigkeit, was in 4.5 zu sehen ist. Der Vollständigkeit wegen ist hier das Simulationsergebnis der dynamischen Leitfähigkeit aufgeführt. Der spektrale Verlauf gleicht dem der anderen beiden. Bei der Grundmode jedoch sind signifikante

Abweichungen zu sehen. Sie sind programmbedingt und haben keine physikalische Ursache. Das System war hier nicht hinreichend gut beschrieben, so dass die Simulation abbrach.

### Einfluss des Umgebungsmaterials

Von entscheidender Bedeutung für die Lage der Resonanzfrequenz der Grundmode ist neben Länge und Durchmesser des Drahtes das umgebene Medium bzw. dessen dielektrische Funktion oder Konstante. Für die Streusimulation an einem  $2.3 \mu\text{m}$  langen und  $210 \text{ nm}$  dicken Draht im Vakuum ergibt sich der in Abbildung 4.6 gezeigte relative Streuquerschnitt (schwarze Kurve). Führt man die gleichen Rechnungen an einem in KBr ( $\epsilon_{\text{KBr}} \approx 2.34$ ) eingebetteten Draht durch, verschiebt sich die Grundmode zu kleineren Wellenzahlen (rote Kurve). Dieses Verhalten ist in der je nach Medium ver-

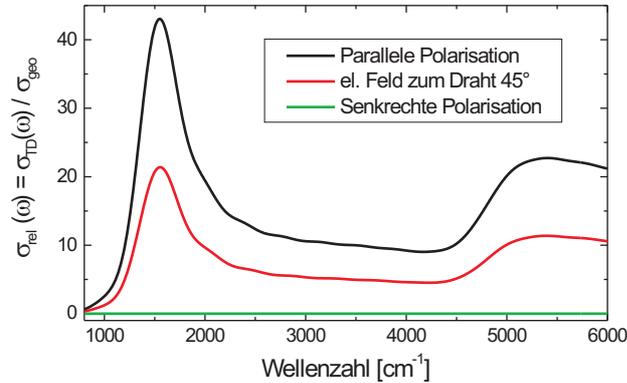


**Abbildung 4.6:** Streusimulationen für verschiedene Umgebungsmaterialien: Ist der Draht komplett in KBr eingebettet verschiebt sich die Frequenz maximaler Amplitude zu kleineren Wellenzahlen  $\omega_{\text{MWS}}^{\text{KBr}} = 1250 \text{ cm}^{-1}$ . Ist der Draht in Luft eingebettet erhält man  $\omega_{\text{MWS}}^{\text{air}} = 1970 \text{ cm}^{-1}$ .

schiedenen Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes begründet und kann gut im einfachen Modell der stehenden Welle anhand Gleichung 2.58 nachvollzogen werden. Die hier durchgeführten Rechnung wurden nicht ohne Grund an KBr und Luft gerechnet, sie sollen vielmehr zum Verständnis der Lage der Resonanzfrequenz in den gemessenen Spektren beitragen. Man wird weder die für  $\epsilon_{\text{air}} \approx 1$  noch die für  $\epsilon_{\text{KBr}} \approx 2.34$  simulierte Resonanzfrequenz erhalten, sondern eine Resonanzfrequenz zwischen den beiden Grenzfällen, da der Draht weder komplett in Luft noch komplett in KBr eingebettet ist. Er liegt vielmehr auf dem Substrat auf. Um dies zu beschreiben kann phänomenologisch eine effektive Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\text{eff}}$  eingeführt werden mit  $\epsilon_{\text{Luft}} < \epsilon_{\text{eff}} < \epsilon_{\text{KBr}}$ . Es ist zu beachten, dass in der Konstante sich auch formabhängige Effekte niederschlagen solange sie nicht korrigiert werden (vgl. 5.1.3).

### Polarisationsabhängigkeit

Es sind hier die Simulationsergebnisse für 3 verschiedene Polarisationsrichtungen in Abbildung 4.7 gezeigt. Im ersten Fall ist das elektrische Feld der einfallenden Welle parallel zur langen Drahtachse polarisiert (grüne Kurve). Im Fall senkrechter Polarisation ergibt sich die blaue Kurve und für einen Winkel von  $45^\circ$  die rote Kurve. Die simulierten Ver-

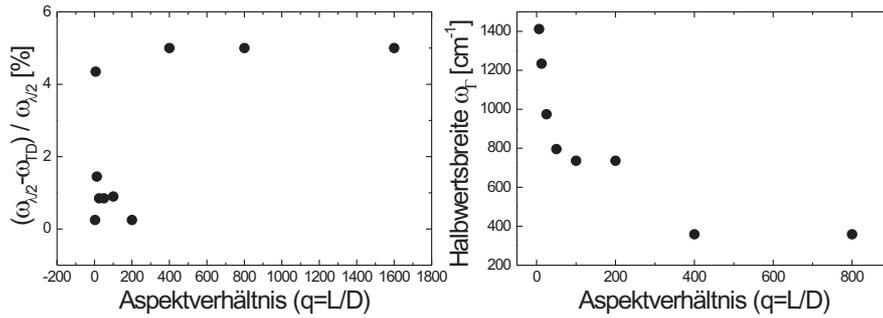


**Abbildung 4.7:** Polarisationsabhängigkeit des Streuquerschnittes: Ist das Feld parallel zur langen Drahtachse polarisiert (schwarze Kurve) erhält man maximale Extinktion. Für die senkrechte Komponente (grüne Kurve) ist die Streuung unterdrückt.

läufe stimmen mit den Erwartungen überein. Für den Fall senkrechter Polarisation tritt keine Resonanz in dem untersuchten Wellenlängenbereich, was auch anhand von Gleichung 2.59 zu sehen ist. Trifft das Licht unter paralleler Polarisation auf den Draht so wird die Resonanz maximal angeregt. Alle Winkeleinstellungen zwischen paralleler und senkrechter Polarisation besitzen anteilige Komponenten. In den durchgeführten Experimenten an einzelnen Drähten verschwindet die senkrechte Komponente jedoch nicht ganz. Eine Erklärung hierfür findet sich in 5.1.3.

### Untersuchungen zum Aspektverhältnis

Im Rahmen der Arbeiten mit MWS wurden analog den RCS-Simulationen Simulationen zur Resonanzfrequenz  $\omega_{\text{MWS}}$  und Halbwertsbreite  $\omega_{\Gamma}$  in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses  $q$  durchgeführt. Um verschiedene Aspektverhältnisse ( $q = 25 - 3125$ ) zu realisieren ist die Länge des Drahtes ( $L = 2.5 \mu\text{m}$ ) festgehalten, variiert wird der Durchmesser ( $D = 100 \text{ nm} - 0.8 \text{ nm}$ ). Es soll hier nur der Bereich der Grundmode interessieren, der weitere Kurvenverlauf ist nicht mit in die Diskussion einbezogen. Aus den in 4.8 gezeigten Daten wurde soweit es möglich war die Frequenz maximaler Amplitude sowie die Halbwertsbreite abgelesen. Es gilt die gleiche Näherung wie bei den Simulationen entsprechend dem Handbook of Radar Crosssections. Die Verlauf der Grundmode ist wiederum mit einem fanoartigen Linienprofil beschreibbar. Trägt man nun analog zu



**Abbildung 4.8:** Aufgetragen ist die prozentuale Abweichung  $\frac{\omega_{\text{MWS}} - \omega_{\lambda/2}}{\omega_{\lambda/2}}$  über dem Aspektverhältnis ( $q = \frac{L}{D}$ ) b) Aufgetragen ist die Halbwertsbreite ( $\omega_{\Gamma}$ ) über dem Aspektverhältnis  $q$

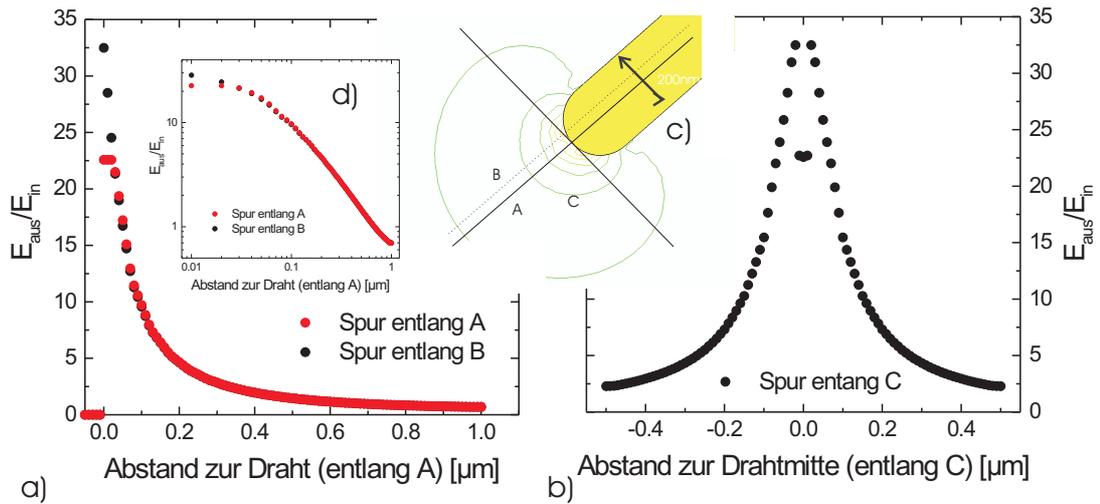
Abbildung 4.2 die prozentuale Abweichung der erwarteten Dipolresonanz von  $\omega_{\text{MWS}}$  bzw.  $\omega_{\text{RCS}}$  über dem Aspektverhältnis auf erhält man Abbildung 4.8. In diesem Bild ist kein klarer Trend der Abweichung in Abhängigkeit von dem Aspektverhältnis zu erkennen. Es scheint zwar so als würde die Verschiebung mit zunehmenden  $q$ , also kleineren Durchmessern, abnehmen, dann allerdings gleich bleiben. Für die in Abbildung 4.8 aufgetragene Halbwertsbreite ist ein zu Figur 4.2 analoges Verhalten zu erkennen, allerdings mit einem viel steileren Abfall der Halbwertsbreite für steigende Aspektverhältnisse. Für kleine  $q$  erhält man aus dem Spektrum größere Halbwertsbreiten, die sich für steigendes Aspektverhältnis der Halbwertsbreite  $\omega_{\Gamma} = 359 \text{ cm}^{-1}$  annähern. Dieses abweichende Verhalten kann auf das *mesh* zurückgeführt werden. Eine ausführliche Diskussion der Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses sowie der Einfluss des *meshs* ist in Abschnitt 4.3 zu finden.

### Simulationen im Nahfeld

Im Rahmen der Fernfeldbetrachtung zur Streuung wurden noch andere Aufgabenstellungen (z.B. verschiedenförmige Drahtenden) simuliert. Sie werden nicht zur Diskussion benötigt und sind deshalb nicht aufgeführt.

Im Nahfeld eines Drahtes erhält man die in Abbildung 4.9.c gezeigte Feldverteilung. Aufgetragen ist die Amplitude des gestreuten elektrischen Feldes und somit gleichzeitig der Verstärkungsfaktor. Aufgrund der Drahtsymmetrie reicht es aus ein Drahtende zu betrachten. Man erkennt die starke räumliche Konzentration der Feldverstärkung. Entfernt man sich 100 nm vom Drahtende, ist das Nahfeld auf mehr als die Hälfte abgefallen. Bei den Simulationen erhält man eine unerwartete Doppelstruktur am Drahtende. Abbildung 4.9.b verdeutlicht dies: Es scheint als würde das elektrische Feld entlang der Linie C erst ansteigen. Nähert man sich der Drahtmitte sinkt sie wieder ab. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in dem *mesh* und dem Abstand (standardmäßig 5 nm oder 10 nm) der Punkte, welche abgespeichert werden. Eine Simulation an einem 50 nm

#### 4 Simulationen: Resonanzstreuung ( $\lambda \approx L$ )



**Abbildung 4.9:** a) Nahfeldverteilung an der Drahtspitze über der  $x-y$ -Ebene b) Verlauf der Feldverstärkung entlang der Gerade A bzw. B c) Verlauf der Feldverstärkung entlang der Gerade C d) exponentielle Auftragung von a)

dicken Draht gibt Aufschluss über den Sachverhalt (Abbildung 4.10) Das elektrische Feld wird ausschließlich an den Gitterpunkten errechnet. Je nach Abspeicherintervall werden Werte auch zwischen den Gitterpunkten extrapoliert. Ist das *mesh* klein gegen die Struktur und den zu untersuchenden Bereich, stellt dies kein Problem dar. Dies ist in den Simulationen allerdings nicht der Fall (Abbildung 4.10). Punkt 1 stellt einen simulierten Wert da, Punkt 2 wurde durch Extrapolation erzeugt. Punkt 3 und Punkt 0 werden nicht abgespeichert. Punkt 0 kann allerdings keine höhere Feldverstärkung als Punkt 1 oder 2 besitzen, da beide Punkte gleiche Feldverstärkung aufweisen müssten. Aus den Simulationen ergibt sich also, dass an der Spitze scheinbar das Feld geringer verstärkt wird, als beispielsweise dicht daneben. Der Effekt kommt durch die Lage des Punktes 0 zu Stande, da er sich genau auf einer Singularität befindet. Es stellt sich natürlich die Frage, welcher Feldverstärkungswert simuliert und welcher. Dies lässt sich ohne ein Bild des *mesh*s nicht beantworten. Aus diesem Grund wird als Maß für die Feldverstärkung der maximale Wert angenommen.

Die Feldverstärkung ist in Abbildung 4.11 in Abhängigkeit der Länge bzw. des Durchmessers aufgetragen. Für Drähte mit geringerem Durchmesser bzw. großer Länge nimmt die Feldverstärkung zu. Für Drähte mit großem Aspektverhältnis erwartet man also die größte Verstärkung. In den Experimenten zur Nahfeldverstärkung sollte dies bedacht werden.

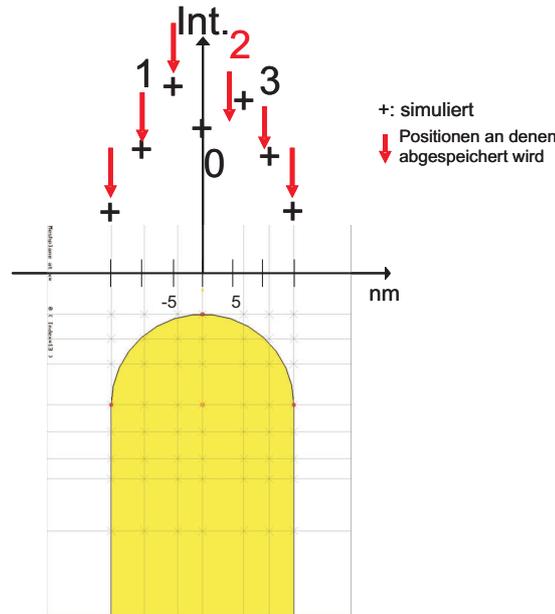


Abbildung 4.10: Abspeicher- und Simulationsmodus

### 4.3 Vergleichende Diskussion

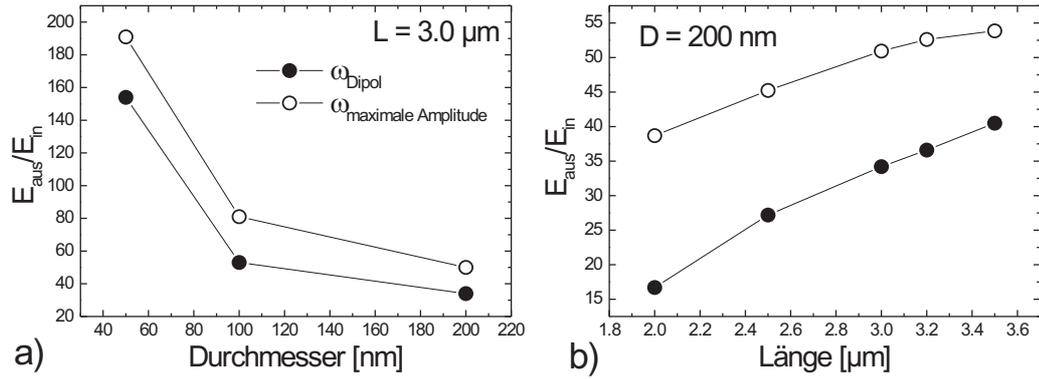
In den RCS-Simulationen ergibt sich eine klare Abhängigkeit der Frequenz maximaler Amplitude vom Aspektverhältnis: für fallendes  $q = \frac{L}{D}$  nimmt die Abweichung zwischen  $\omega_{\text{RCS}}$  und  $\omega_{\lambda/2}$  zu. Man erhält für kleine  $q$  Abweichungen von bis zu 19%, welche experimentell in dieser Größenordnung auch von Schider (vgl. 2.7, [39]) beobachtet wurden. Die beste Übereinstimmung mit der Näherungsformel erreicht man im Grenzfall  $q \rightarrow \infty$ , da hier der Zylinder am ehesten einem unendlich dünnen Draht entspricht. Aufgrund von Strahlungsdämpfung und Retardierung treten auch im Grenzfall noch Abweichungen auf ( $\approx 1\%$ ) (vgl. 5.1.3). Um die Abweichungen besser beschreiben zu können, wird der Parameter  $R(q)$  eingeführt:

$$R(q) = \frac{\omega_{\lambda/2}(L)}{\omega_{\text{RCS}}(L, q)} \quad (4.1)$$

wobei  $\omega_{\lambda/2}(L)$  die aus der Antennentheorie erhaltene Resonanzfrequenz ist (vgl. Gleichung 2.58).  $\omega_{\text{RCS}}(L, q)$  beschreibt die Frequenz maximaler Amplitude aus den RCS-Simulationen ( $\omega_{\text{RCS}}(L, q)$ ). Der Parameter  $R(q)$  ist vom Aspektverhältnis  $q$  abhängig und es gilt  $R(q) > 1$ . Abbildung zeigt den Parameter über dem Aspektverhältnis aufgetragen.

In den MWS-Simulationen erscheint es, als stimmten für kleine Aspektverhältnisse  $\omega_{\text{TD}}$  und  $\omega_{\lambda/2}$  überein. Dies ist mit obiger Erklärungen nicht vereinbar. Die Ursache des Verhaltens ist in der Simulationsmethode zu finden. Wie bereits beschrieben finden die Berechnung des elektrischen Feldes an den Gitterpunkten des *mesh* statt. Eine automa-

#### 4 Simulationen: Resonanzstreuung ( $\lambda \approx L$ )

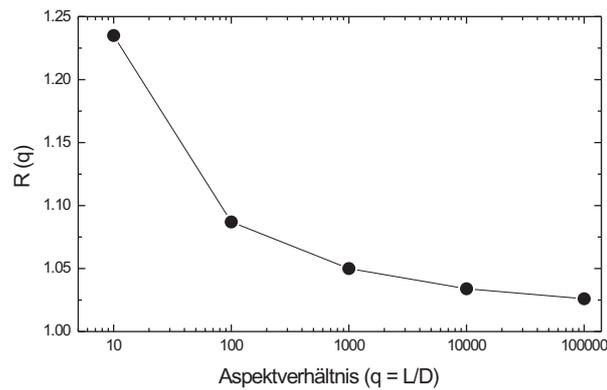


**Abbildung 4.11:** Abhängigkeit der Nahfeldverstärkung bei der Frequenz maximaler Amplitude ( $\omega_{\text{MWS}}$ ) und der Resonanzfrequenz  $\omega_{\lambda/2}$  vom Durchmesser a) und von der Länge b)

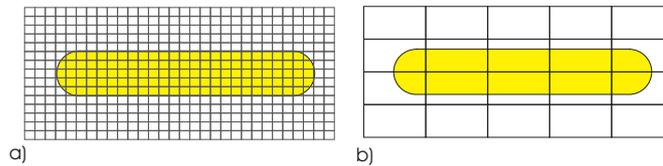
tisierte Routine erstellt diese unter Berücksichtigung der Simulationszeit und Geometrie der Struktur. Zur Streusimulation an kleinen Strukturen sind notwendigerweise kleine Gitterabstände nötig. Auf der anderen Seite wächst dadurch die Simulationszeit stark an (siehe 4.2.1), weshalb die Methode einen Kompromiss findet. In vorliegendem Fall ist dieser Kompromiss scheinbar nicht ausreichend, da das *mesh* im Vergleich zur Struktur zu grobmaschig ist um strukturelle Details (Durchmesser) zu erfassen. Gerade die Aspektverhältnisse oberhalb  $q = 200$  weisen auf ein solches Verhalten hin, da hier keine Änderung mehr in der Resonanzfrequenz beobachtbar ist. Es scheint als würde nur noch eine *mesh*-Linie innerhalb des Drahtes liegen, weshalb kein Einfluss des Durchmessers mehr zu sehen ist. Abbildung 4.13 zeigt schematisch den Sachverhalt.

Dieser Sachverhalt muss natürlich auch bei der Interpretation der Halbwertsbreite berücksichtigt werden. Wie in Abbildung 4.8 gesehen, zeigt die aus den mit MWS gewonnenen Halbwertsbreiten qualitativ den gleichen Verlauf wie die RCS-Simulationen. Sie fällt mit den steigendem Aspektverhältnis ab. Veranschaulichen kann man sich dies in einem einfachen Modell. Für einen dünnen Draht  $L \gg D$  spielt der Einfluss der Enden eine relativ geringe Rolle. Hier kann der Draht am ehesten durch einen Dipol mit exakt definierten Randbedingungen beschrieben werden. Anders stellt sich dies an Fall von  $q \rightarrow 1$ , da hier ist der Durchmesser von gleicher Größe wie die Länge. Es kann keine exakte Länge mehr definiert werden. Es sind bildlich gesprochen nun mehrere Längen definiert werden, wodurch sich die Halbwertsbreite verbreitert (Abbildung 4.14). Die mit MWS durchgeführten Simulationen müssen, aufgrund der oben genannten Einschränkungen, mit Vorsicht betrachtet werden. Es ist auch hier wieder zu sehen, dass sich die Halbwertsbreite oberhalb eines Aspektverhältnisses von  $q = 200$  nicht mehr ändert, was nochmals auf Effekte des Gitters hindeutet.

Zusammenfassend bleibt zu sagen, dass die RCS-Simulationen im Bezug auf die Abhän-

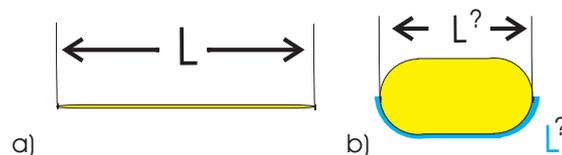


**Abbildung 4.12:** Aufgetragen ist der Parameter  $R(q)$  in Abhängigkeit von  $q$ . Die RCS-Simulationen wurden an einem Zylinder der Länge  $L = 2.5 \mu\text{m}$  durchgeführt.



**Abbildung 4.13:** Einfluss der Größe des *meshs* auf die Simulationsergebnisse. In b) kann der Durchmesser nicht mehr aufgelöst werden.

gigkeiten vom Aspektverhältnis stärker zu gewichten sind als die MWS-Simulationen mit Microwave Studio. Hier hat das *mesh* einen zu großen Einfluss auf die Simulationsergebnisse und wurde nicht hinreichend gut der Geometrie angepasst. Um die Effekte bei zukünftigen Simulationen zu vermeiden, muss die Methode zur automatischen Erzeugung des *meshs* abgeschaltet werden. MWS bietet dann die Möglichkeit manuell ein *mesh* zu erzeugen, was genau auf die vorliegende Geometrie und Aufgabenstellung angepasst werden kann. Es würde sich hier empfehlen besonders am Draht eine höhere Dichte des *meshs* zu wählen. Für die Simulationen zur Nahfeldverstärkung sollte die Dichte in der nächsten Umgebung des Drahtes (bis  $1 \mu\text{m}$ ) nochmals erhöht werden um



**Abbildung 4.14:** Dicken bzw. Längenabhängigkeit der maximalen Verstärkung

#### 4 Simulationen: Resonanzstreuung ( $\lambda \approx L$ )

korrekte Aussagen über die Verstärkungsfaktoren treffen zu können.

Zur Demonstration qualitativer Abhängigkeiten (Polarisationseffekte, Materialeigenschaften des Drahte sowie des Hintergrund) können die MWS-Simulationen allerdings herangezogen werden. Zur Diskussion der Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite (Abschnitt 5.1.2) werden die Ergebnisse der RCS-Simulationen verwendet.

# 5 Experimentelle Resultate und Diskussion

Es werden im vorliegenden Kapitel die Resultate (Resonanzen, Strahlcharakteristik, Adsorbate) der IR-Mikroskopie einzelner Nanodrähte vorgestellt und diskutiert. Aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen an Draht-Ensembles (spezifischer Widerstand, thermische Stabilität) werden nur ausgewählte Messungen gezeigt. Auf eine Diskussion wird verzichtet, da sie den Rahmen der Diplomarbeit überschreiten würde.

## 5.1 IR-Mikroskopie einzelner Nanodrähte bei ANKA

Die Messungen an einzelnen Drähten fanden an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA innerhalb der letzten 14 Monate statt. Insgesamt standen fünf Strahlzeiten zur Verfügung: im Oktober (2004), im Januar, im Juli, im September, im Oktober (2005), welche im vorliegenden Kapitel mit 0410, 0501, 0507, 0509 und 0510 bezeichnet werden.

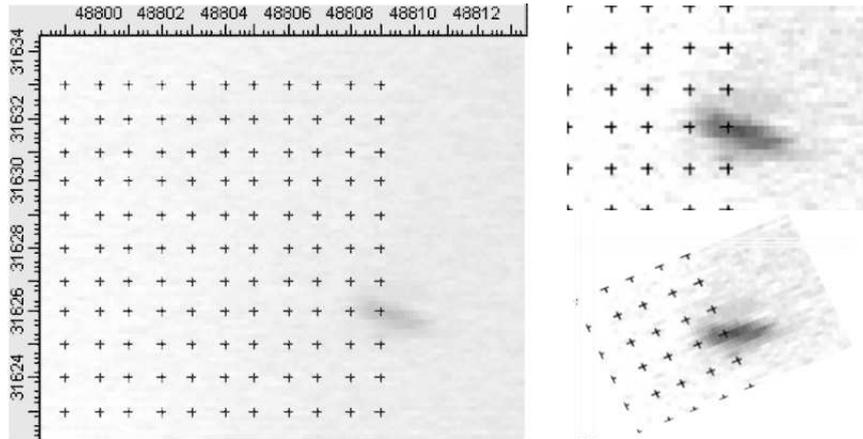
In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zu den Extinktionsmessungen an einzelnen Drähten mit Längen  $L$  zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $5\ \mu\text{m}$  vorgestellt und diskutiert. Zum besseren Überblick sind die Messergebnisse zusammengestellt. Jeder der insgesamt 24 untersuchten Drähte ist mit einer Nummer (1 – 24) versehen. Die IR-Spektren sind nach Art der Strahlungsquelle unterteilt und nach Durchmesser gestaffelt aufgelistet. Falls vorhanden werden sowohl IR-Spektren zu Messungen ohne Polarisator als auch Messungen mit parallel zur langen Drahtachse polarisiertem Licht gezeigt. IR-Spektren zu Messungen in senkrechte Polarisierung sind nicht aufgeführt, sondern anhand eines Beispiels diskutiert. Im Folgenden meint senkrecht bzw. parallel polarisiert immer senkrecht bzw. parallel zur langen Drahtachse polarisiert.

### 5.1.1 Auswertungstechnik

Es wird im Folgenden auf die Längenbestimmung der Drähte aus den visuellen Mikroskopieaufnahmen und den Fit der IR-Spektren mittels eines fanoartigen Linienprofil eingegangen.

### Längenbestimmung

Zu den Drähten 1 – 15 und 20 – 24 existieren neben den IR-Spektren visuelle Aufnahmen, aus welchen die Länge der untersuchten Drähte abgelesen wird. Experimentell ist die Längenbestimmung jedoch sehr schwierig, da die Drähte aufgrund ihres dünnen Durchmessers unter dem Lichtmikroskop oft nur schemenhaft zu erkennen sind. Durch Nachbearbeitung (Erhöhen des Kontrastes, Veränderung der Helligkeit) können die Drähte in den meisten Fällen relativ gut sichtbar gemacht werden (Abbildung 5.1). Auf der lichtmikroskopischen Aufnahme erscheint der Draht nicht exakt begrenzt (



**Abbildung 5.1:** links: visuelle Aufnahme eines Drahtes ( $L \approx 2.31 \mu\text{m}$ ,  $D = 210 \text{ nm}$ ) rechts oben: vergrößerter Ausschnitt nach Bearbeitung (Erhöhen des Kontrastes, Verändern der Helligkeit) rechts unten: Hier wurde bereits der Kontrast erhöht Punkte durch Meßgitter zur weiteren Bearbeitung gedrehter Draht. Bei den Bildern sind die Aufnahmepositionen der IR-Spektren (vgl. Abschnitt 3.4.3) eingetragen

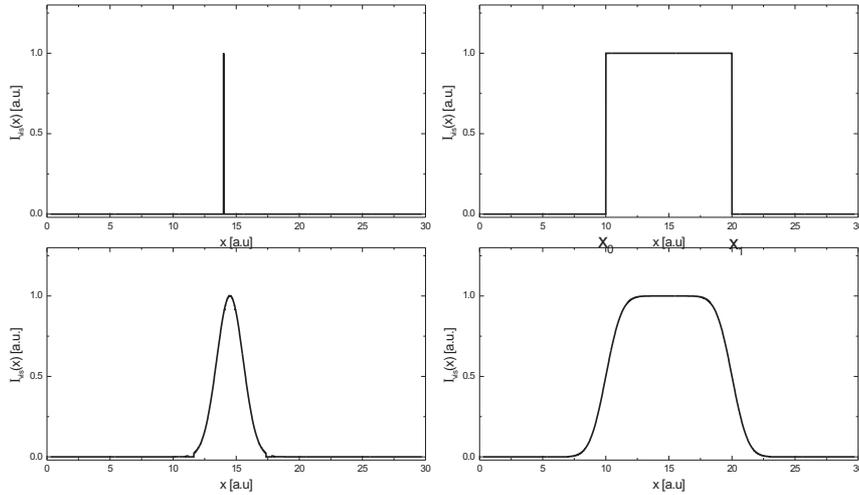
siehe Abbildung 5.1), was bei der Längenbestimmung beachtet werden muss. Das “Verschmieren” beschreibt man durch eine gaußförmige *point spread function* (*PSF*). Das Intensitätsprofil  $I_{\text{vis}}(x)$  einer beliebigen Struktur ( $f(x)$ ), welche aufgrund der *PSF* ( $g(t)$ ) verbreitert erscheint, beschreibt man mathematisch durch eine Faltung:

$$I_{\text{vis}}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x - t) \cdot g(t) dt \quad (5.1)$$

Ein punktförmiges Objekt ( $f(x) = \delta(x)$ ), beispielsweise, würde im visuellen Bild als gaußförmige Intensitätsverteilung erscheinen (Abbildung 5.2). Die untersuchten Drähte werden mittels der Funktion

$$f(x) = \begin{cases} 0 & x < x_0 \\ 1 & x_0 \leq x \leq x_1 \\ 0 & x > x_1 \end{cases} \quad (5.2)$$

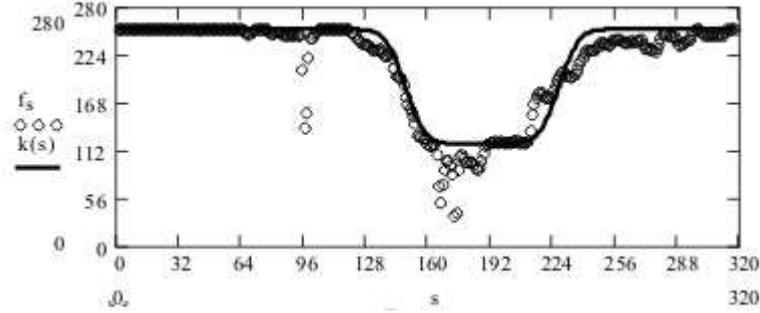
beschrieben. Zur Definition von  $x_0$  und  $x_1$  siehe Abbildung 5.2. Durch die *PSF* erscheinen die Kanten des Rechtecks weniger steil abfallend (Abbildung 5.2). Das so erhaltene



**Abbildung 5.2:** a) durch die *PSF* verbreiteter  $\delta$ -Peak b) durch die *PSF* verbreiterte Rechteckstruktur

Intensitätsprofil  $I_{\text{vis}}(x)$  wird an das aus den Bildern ausgelesene Intensitätsprofil  $I_{\text{vis}}^{\text{exp}}(x)$  angefitet. Im Folgenden ist dies anhand eines Beispiels durchgeführt. Man bedient sich hierbei eines kleinen Programms zur Längenbestimmung.

Die Längenbestimmung soll anhand des Drahtes 3 (Abbildung 5.1) exemplarisch durchgeführt werden: zuerst wird der Kontrast erhöht, um den Draht besser sichtbar zu machen. Hierbei darf der lineare Bereich nicht verlassen werden, da sonst Pixel unterschiedlicher Helligkeit gleich dargestellt werden, was zu einer scheinbaren Formveränderung führt und somit zu einer falschen Länge. Danach wird aus dem Bilder ein kleiner Ausschnitt um den Draht ausgeschnitten, welcher zur besseren Bearbeitung gedreht wird (Abbildung 5.1). Nun liest man den Bildausschnitt in oben erwähntes Programm ein. Der hellste Pixel des Ausschnitt bekommt den Wert 255 zugewiesen, der dunkelste Pixel den Wert 0. Es wird nun eine Spur entlang der langen Drahtachse gelegt. Man erhält das Intensitätsprofil  $I_{\text{vis}}^{\text{exp}}(x)$  (dargestellt durch offene Symbole in Abbildung 5.3) in Abhängigkeit der  $x$ -Position. Die  $x$ -Achse soll entlang der langen Drahtachse verlaufen. Die vom Draht verursachte Intensitätsminderung ist im Bereich 120 – 240 Pixel zu erkennen. Durch variieren der Parameter  $x_0$ ,  $x_1$  (Breite des Peaks),  $\sigma$  (Form der Kanten) und  $C$  (Offset) wurde  $I_{\text{vis}}(x)$  an das Helligkeitsprofil  $I_{\text{vis}}^{\text{exp}}(x)$  angefitet. Die daraus abgelesene Breite des Rechtecks  $\delta x = x_1 - x_0$  setzt man zur gesamten Ausschnittsbreite  $S = 317$  Pixel ins Verhältnis und erhält über weitere Relationen die Drahtlänge  $L = 2.31 \mu\text{m}$ . Diese Art der Längenbestimmung ist mit einem relativ großen



**Abbildung 5.3:** Aus den Lichtmikroskopaufnahmen erhaltenes Intensitätsprofil  $I_{\text{vis}}^{\text{exp}}(x) = k(s)$  und das angefitte Intensitätsprofil  $I_{\text{vis}}(x) = f_s$

Fehler  $\Delta L \approx \pm 0.15 \mu\text{m}$  behaftet. Besser wäre beispielsweise die Auswertung einer REM-Aufnahme, was sehr schwierig ist, da der Draht auf dem Substrat wiedergefunden werden muss.

### Fit durch Fanokurve

Die mittels IR-Spektroskopie aufgenommenen Spektren der Drähte weisen je nach Länge eine Resonanz zwischen  $700$  und  $2500 \text{ cm}^{-1}$  auf. Um diese Struktur zu fitten, wird ein fanoartiges Linienprofil verwendet (vgl. Abschnitt 2.5.3). In den Spektren wird zu meist nur die Grundmode angefitet und wenn möglich auch Moden höherer Ordnungen. Um Gleichung 2.60 zum Fit der relativen Transmissionspektren zu verwenden, muss sie leicht modifiziert werden: die Extinktion  $S(\omega)$  soll von der Transmission  $T(\omega)$  subtrahiert werden. Im Idealfall stabiler Messbedingungen also  $T(\omega) = 1 - S(\omega)$ . In den Experimenten kann nicht ausschließlich von einer 100%- Linie ausgegangen werden, weshalb Offsetschwankungen berücksichtigen werden:  $T(\omega) = I_{\text{Off}}(1 - S(\omega))$ . Da es sich um kleine Schwankungen im Offset ( $< 3\%$ ) handelt, kann die Gleichung mit  $T(\omega) \approx I_{\text{Off}} - S(\omega)$  genähert werden. Man erhält für die zum Anfiten der IR-Spektren benutzte Gleichung

$$T(\omega) \approx I_{\text{Off}} - S(\omega) = I_{\text{Off}} - I_0 \cdot \frac{\left(1 + 2 \left(\frac{\omega - \omega_{\text{res}}}{\alpha \omega_{\Gamma}}\right)\right)^2}{\left(1 + 2 \left(\frac{\omega - \omega_{\text{res}}}{\omega_{\Gamma}}\right)\right)^2} \quad (5.3)$$

mit der Halbwertsbreite  $\omega_{\Gamma}$  dem Asymmetrieparameter  $\alpha$  und der Intensität  $I_0$  der Schwingungsmode.  $\omega_{\text{res}}$  beschreibt im Folgenden die aus dem Spektrenfit erhaltene Resonanzfrequenz. Sie ist nicht gleich der Frequenz maximaler Amplitude  $\omega_{\text{max}}$ . Solange nicht anders erwähnt, beziehen sich die Bezeichnungen auf die Grundmode der Resonanz. Frequenzabhängige Schwankungen sind in Gleichung 5.3 nicht berücksichtigt und müssen mittels vohergehender Grundlinienkorrektur entfernt werden.

Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 5.1 nochmals die einzelnen Bezeichnungen für Resonanzfrequenzen zusammengestellt.

**Tabelle 5.1:** Bezeichnungen der Resonanzfrequenzen bzw. Frequenzen maximaler Amplitude

|                       |   |
|-----------------------|---|
| $\omega_{\lambda/2}$  | Resonanzfrequenz aus Antennentheorie (siehe Gleichung 2.58) |
| $\omega_{\max}$       | Frequenz maximaler Amplitude aus den Spektren abgelesen     |
| $\omega_{\text{res}}$ | durch Fanofit aus den Spektren erhaltene Resonanzfrequenz   |
| $\omega_{\text{RCS}}$ | Frequenz maximaler Amplitude aus RCS-Simulationen           |
| $\omega_{\text{MWS}}$ | Frequenz maximaler Amplitude aus MWS-Simulationen           |

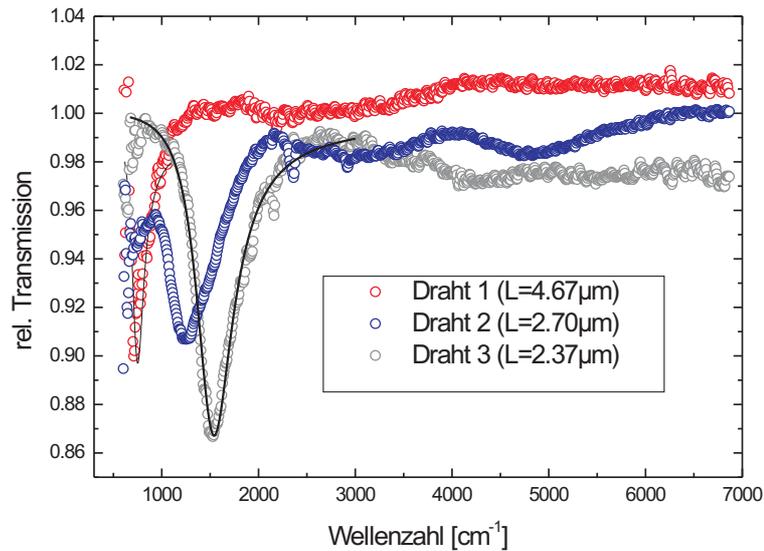
## 5.1.2 Resultate

In diesem Abschnitt werden die IR-Spektren (Rohdaten) der vermessenen Drähte vorgestellt. Sie wurden mit dem fanoartigen Linienprofil (Gleichung 5.3) angefitet. Bei allen Messungen handelt es sich um Gold-Nanodrähte auf einem KBr-Substrat.

### 210 nm – Drähte: Synchrotronmessungen

Bei der ersten Probe wurde der Drahtdurchmesser auf 210 nm bestimmt. Drähte solcher Dicke sind unter dem Lichtmikroskop sehr gut zu identifizieren. Während der Messzeit 0501 wurden insgesamt drei Drähte verschiedener Länge untersucht. Abbildung 5.4 zeigt ohne Polarisator aufgenommene IR-Spektren. Man erkennt die jeweilige Plasmonenresonanz bei  $\omega_{\text{res}} = 738 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{\text{res}} = 1114 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\omega_{\text{res}} = 1510 \text{ cm}^{-1}$ . Die Resonanzfrequenz verschiebt sich erwartungsgemäß (Abschnitt 2.4.4) zu immer kleineren Wellenzahlen und befindet sich für Draht 1 an der langwelligen Messgrenze. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit des Detektors in diesem Bereich ist die Resonanz mit Vorsicht zu behandeln. Bei Draht 2 sind erste und zweite Oberschwingung ausgeprägt. In den IR-Spektren zu Draht 1 und 3 ist dies nicht der Fall. Hier kann die zweite Oberschwingung bei circa  $2200 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $4300 \text{ cm}^{-1}$  erahnt werden. Allerdings ist bei der Auswertung wieder Vorsicht geboten, da solche Strukturen auch durch Substrat oder Strahlinstabilitäten verursacht sein können (vgl. Abschnitt 3.4.4). Die Offsetschwankungen der 100%-Linie haben gleiche Ursache. Das Spektrum von Draht 2 zeigt ungewöhnlich geringe Transmission unterhalb der ersten Resonanz. Die Banden bei circa  $2350 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert man als  $\text{CO}_2$ -Banden. Bei Einsicht in die Einkanalspektren erkennt man als Ursache für die verminderte Transmission unterhalb  $1000 \text{ cm}^{-1}$  die geringe Intensität. Das unterschiedlich starke Rauschen kommt durch verschiedene Aufnahmezeiten zu Stande. So wurden Draht 1 und 2 mit jeweils 20 *scans* vermessen, Draht 3 hingegen mit 100 *scans*.

Für Draht 2 und 3 existieren auch IR-Spektren mit parallel polarisiertem Licht (siehe Abbildung 5.5). Das unterschiedlich starke Rauschen in beiden Spektren kommt wiederum durch verschiedene Anzahl der *scans* zu Stande. Sehr deutlich ausgeprägt ist die Grundmode der Plasmonenresonanz für Draht 3. Auch die erste Oberschwingungen zeichnet sich bei  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ab, welche in den ohne Polarisator vermessenen Spektren nicht zu sehen war. Das Spektrum (Draht 2) zeigt eine Besonderheit: zwischen  $1500 \text{ cm}^{-1}$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , findet man ein beinahe lineares Verhalten der auslaufenden

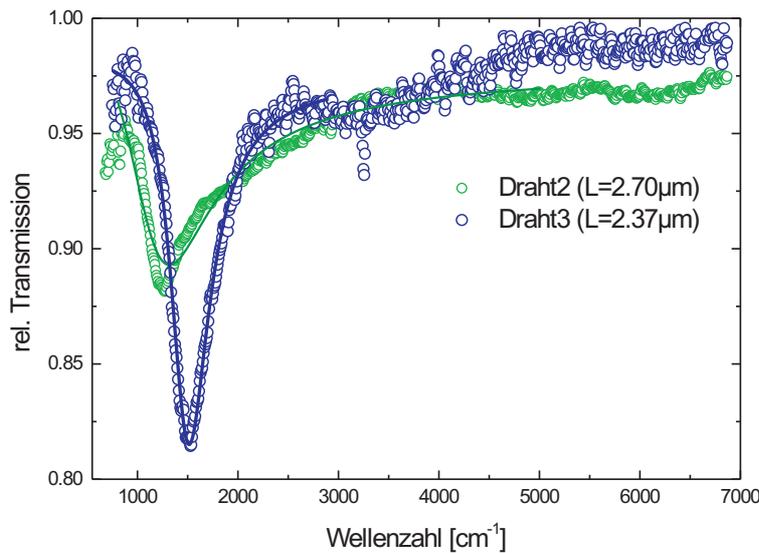


**Abbildung 5.4:** IR-Spektren 210 nm-Golddrähte auf KBr. Gemessen wurde in relativer Transmission ohne Polarisator. Die Symbole stellen die Messdaten dar, angefitet wurde jeweils ein fanoartiges Kurvenprofil (durchgezogene Linie)

Resonanzflanke, welches in anderen Spektren nicht zu sehen ist. Dieses Verhalten resultiert möglicherweise aus Absorption durch ein Diamantfenster zwischen Speicherring und Spektrometer (vgl. Abschnitt 3.4.4). Mehr hierzu bei der Diskussion zur Halbwertsbreite.

### 200 nm-Drähte: Synchrotronmessungen

Die Aufteilung der Spektren der 200 nm dicken Drähte in Abbildung 5.6 und 5.7 dient keinem thematischen Aspekt, sondern erfolgt zur besseren Übersicht. Alle Spektren wurden in paralleler Polarisierung aufgenommen. Draht 4 zeigt die stärkste Plasmonenresonanz, auf deren Flanke sich die erste Oberschwingung bei circa  $2500\text{ cm}^{-1}$  durch einen leichten Knick andeutet. Das Absinken der Transmission oberhalb  $5500\text{ cm}^{-1}$  ist auf Instabilitäten des Strahls zurückzuführen. Auch bei Draht 5 befindet sich die erste Oberschwingung (circa  $3300\text{ cm}^{-1}$ ) auf der Flanke der Plasmonenresonanz. In diesem Fall ist sie recht deutlich zu erkennen. Gut zu sehen sind die Oberschwingungen bei Draht 6. Das wohl unüblichste Spektrum weist Draht 7 auf. Hier identifiziert man zwar die Grundmode, allerdings ist zu höheren Wellenzahlen ein Absinken der Transmission zu erkennen ( $4000\text{ cm}^{-1} - 5000\text{ cm}^{-1}$ ). Dieser Effekt rührt von den Instabilitäten des Strahls oder von Substratinhomogenitäten her. In diesem Fall ist eine Offsetkorrektur im Rahmen des Fano-fits nicht mehr ausreichend, weshalb eine zusätzliche Grundlinienkorrektur (in Abbildung 5.7 durch eine gepunktete Linie angedeutet) durchgeführt

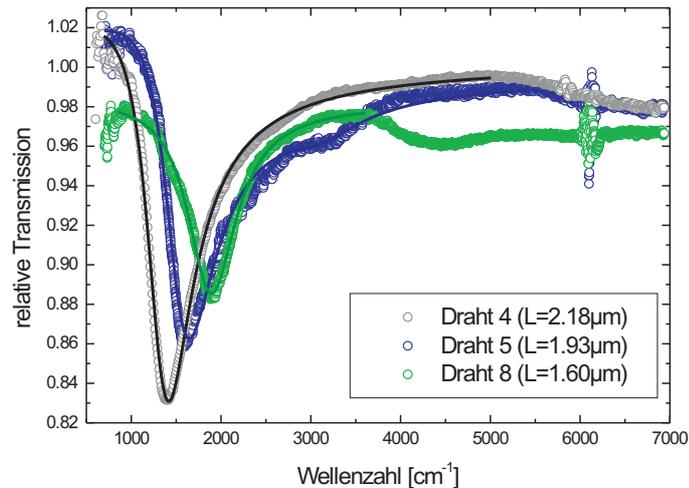


**Abbildung 5.5:** IR-Spektren von Draht 2 und 3 (210 nm) mit parallel polarisiertem Licht vermessen. Symbole stellen Messdaten dar, durchgezogene Linie den jeweiligen Fit

wurde. Anschließend wurde der Fit durchgeführt. Man erhält so die Parameter der Grundmode. Die Parameter der Oberschwingungen sind immer noch unzugänglich, da man die Form der Störung nicht kennt. Ähnlich des Spektrums zu Draht 7 ist auch IR-Spektrum zu Draht 8 stark von Einflüssen der Messgeometrie geprägt. Auch hier ist nur die Grundschwingung auswertbar. Im Vergleich zu den anderen IR-Spektren zeigt die Resonanz eine ungewöhnliche Form auf. Diese ist durch einen Knick bei circa  $1400\text{ cm}^{-1}$  verursacht. Der Grund für diesen Effekt ist unklar, allerdings nicht charakteristisch für die untersuchten Proben, da ähnliche Störungen auch in [30] beschrieben sind. Die Störungen bei circa  $6000\text{ cm}^{-1}$  treten erst ab Strahlzeit 0509 auf und sind in anderen IR-spektroskopischen Untersuchungen präsent (vgl. [24],[30]). Da sie keinerlei Einfluss auf die Messergebnisse haben, werden sie im Folgenden vernachlässigt. Auch hier verschiebt sich die Resonanzfrequenz mit zunehmender Länge Richtung Ferninfrarot.

### 100 nm-Drähte: Synchrotronmessungen

Drähte dünneren Durchmessers sind unter dem ANKA-Lichtmikroskop nur noch mit großen Schwierigkeiten zu erkennen und zu finden. Sie sind leicht mit Verunreinigungen zu verwechseln (vgl. Abbildung 3.21). Es gelang dennoch drei Spektren von 100 nm dicken Drähten aufzunehmen (vgl. Abbildung 5.8). Alle Spektren weisen Plasmonenresonanzen auf ( $\omega_{\text{Res}} = 1070\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{\text{Res}} = 1619\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\omega_{\text{Res}} = 2441\text{ cm}^{-1}$ ). Bei Draht 9 sind Oberschwingungen bis zur zweiten Ordnung zu sehen ( $3300\text{ cm}^{-1}$  und  $4800\text{ cm}^{-1}$ ). Man erkennt eine Abnahme der Extinktion mit steigender Mode. Beträgt sie bei der

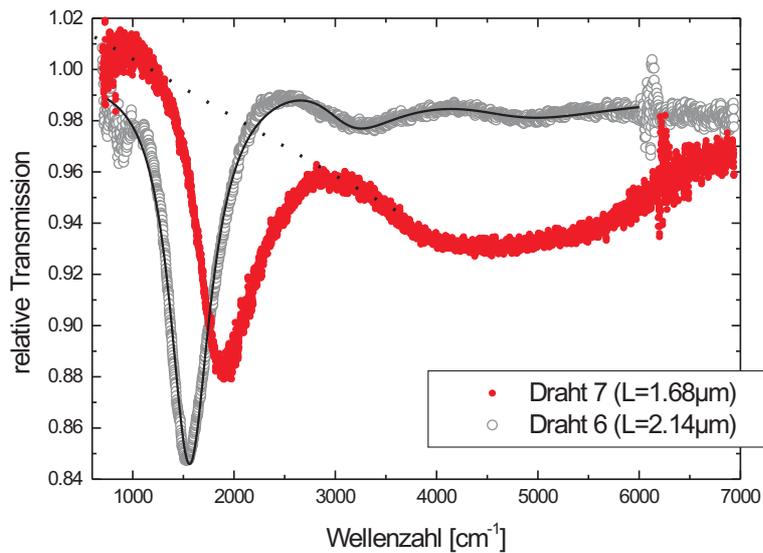


**Abbildung 5.6:** IR-Spektren von Draht 4, 5 und 8. Der Durchmesser der Drähte beträgt jeweils 200 nm. Gemessen wurde in paralleler Polarisation. Die Bedeutung der Symbole ist analog zu vorherigen Abbildungen

Grundmode noch 9%, verschwindet sie bei der zweiten Oberschwingung fast vollständig. Das leichte Absinken der Transmission oberhalb der Störung bei  $6000\text{ cm}^{-1}$  ist auf Strahlinstabilitäten zurückzuführen. Im IR-Spektrum von Drahte 10 ist die Resonanz deutlich zu erkennen, allerdings kann nicht einmal ansatzweise eine 100%- Linie definiert werden. Die Ursachen hierfür sind in der Instabilität des Strahls zu suchen, welche die gesamten Messungen der Strahlzeit 0509 beeinflusste. In Messzeit 0510 entstand das Spektrum zu Draht 11. Hier wurde ein äußerst kurzer Draht untersucht, weshalb die Grundmode der Plasmonenschwingung bei einer höheren Frequenz ( $2600\text{ cm}^{-1}$ ) zu finden ist. Somit liegt auch die erste Oberschwingung bei entsprechend hohen Wellenzahlen ( $5000\text{ cm}^{-1}$ ). Die scheinbar zweite Spitze der Grundmode identifiziert man als Schwingungsbande des  $\text{CO}_2$ . Den Peak bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  kann man Schwingungsbanden der CH-Gruppe zuordnen. Möglicherweise befinden sich am Draht noch Reste der nicht vollständig aufgelösten Polymerfolie.

### 80 nm –Drähte: Synchrotronmessungen

Die Probe mit dem geringsten Durchmesser (80 nm) wurde während der Messzeit 0501 untersucht. Die Suche nach Drähten und deren Identifikation wird nochmals schwieriger als bei den 100 nm –Drähten. Deshalb gelang es auch nur längere Drähte zu untersuchen, was Plasmonenresonanzen nahe der langwelligen Messgrenze zur Folge hat (siehe Abbildung 5.9). Beide Spektren wurden ohne Polarisator aufgenommen. Gerade die Plasmonenresonanz im Spektrum von Draht 12 befindet sich im unempfindlichen Spektralbereich des Detektors. Aus diesem Grund müssen die Ergebnisse mit erhöhter

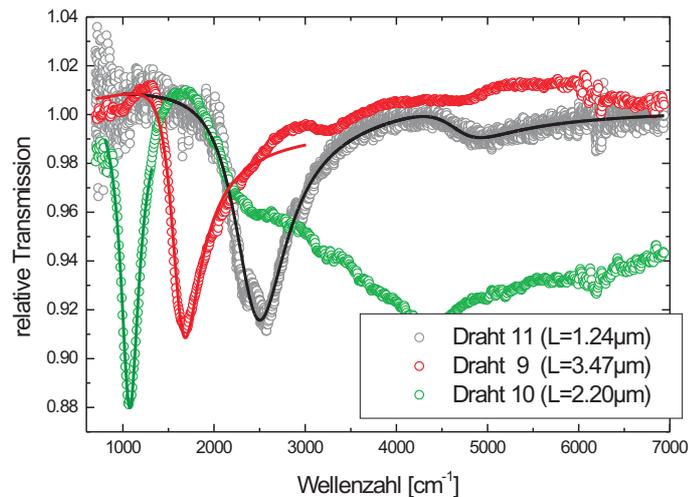


**Abbildung 5.7:** IR-Spektren weiterer 200 nm-Drähte für parallele Polarisation. Das Spektrum von Draht 7 ist durch Strahlinhomogenitäten beeinflusst. Es wurde eine Grundlinienkorrektur (gepunktete Linie) durchgeführt bevor der Fit durchgeführt wurde.

Vorsicht betrachtet werden. Allerdings stimmt beispielsweise die Relation zwischen Länge  $L$  und Resonanzfrequenz  $\omega_{\text{res}}$  mit anderen Messungen gut überein, so dass der Draht mit in die Auswertung aufgenommen wurde. Die Transmission ist im ganzen Spektralbereich überhöht. Man interpretiert dies als Intensitätsschwankung des Strahls. Im IR-Spektrum von Draht 13 liegt die Grundmode der Plasmonenresonanz bei  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , die erste Oberschwingung bei circa  $2300 \text{ cm}^{-1}$ . Für Frequenzen größer als  $3000 \text{ cm}^{-1}$  wird das Spektrum nicht mehr betrachtet, da hier wiederum breitbandige Schwankungen der 100%-Linie auftreten. Deren Ursachen liegen in Strahlinstabilitäten und Inhomogenitäten des Substrats. Das starke Rauschen in beiden Spektren geht auf die geringe Anzahl der *scans* zurück. In Spektrum von Draht 13 macht sich dies sehr deutlich in den Schankungen unterhalb  $800 \text{ cm}^{-1}$  bemerkbar, da hier zusätzlich noch die Empfindlichkeit des Detektors nachlässt. Bemerkenswert ist hier die Extinktion: sie beträgt für Draht 13 circa 11% und ist somit in der gleichen Größenordnung wie die Extinktion der 100 nm-Drähte. Für einen Draht dieser Größenordnung ein relativ starkes Signal (vgl. Abschnitt 5.1.3)

### 210 nm bzw. 200 nm –Drähte: Globarmessungen

Für die unter dem ANKA-Lichtmikroskop gut erkennbaren 210 nm bzw. 200 nm-Drähte wurden in der Strahlzeit 0507 vermessen. Da sich beide Drähte im Durchmesser um we-

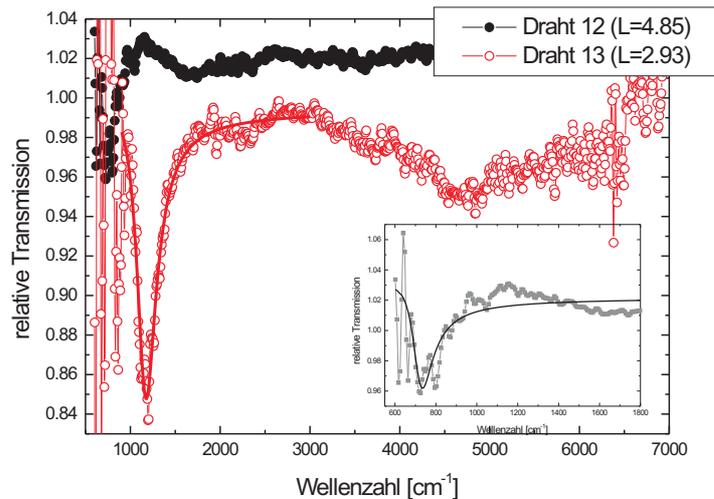


**Abbildung 5.8:** IR-Spektren von 100 nm-Golddrähten. Es wurde in paralleler Polarisation gemessen. Der Fit von Draht 10 ist aufgrund des schmalen Fitbereichs mit Vorsicht zu handhaben. Auch für Draht 9 zeigen sich Abweichungen von den Messdaten

niger als 10% unterscheiden, sind sie in Abbildung 5.10 zusammen dargestellt. Draht 4 wurde ebenso mit dem Synchrotron als Strahlungsquelle untersucht (siehe Abschnitt 5.6). Auch hier sind Plasmonenresonanzen bei  $\omega_{\text{Res}} \approx 1326 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{\text{Res}} \approx 1738 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen, während deren Oberschwingungen aufgrund der geringen Extinktion bei Draht 15 nicht und bei Draht 4 gerade noch zu sehen sind. Die Extinktion unterscheidet sich im Vergleich zu den Synchrotronmessungen stark, was an der durch die einfallende Strahlung ausgeleuchtete Fläche liegt. Dies ist ausführlich in Abschnitt 5.2.3 diskutiert. Die geringe Intensität des Globars ist Ursache des verstärkten Rauschens (zwischen  $2000 \text{ cm}^{-1}$  und  $5000 \text{ cm}^{-1}$  circa 3%), das zum kurzwelligen Ende auf bis zu 9% anwächst (vgl. spektrale Intensitätsverteilung Globar). Da der Globar eine sehr stabile Strahlungsquelle ist, treten keine breitbandigen Schwankungen der 100% Linie auf. Die Linie an sich kann immer noch von der eigentlichen 100%-Linie abweichen (Abbildung 5.10), was im Fit durch den Parameter  $I_{\text{Off}}$  berücksichtigt wird. Wie oben gesehen, enthält der Bereich über  $3500 \text{ cm}^{-1}$  keine signifikanten Strukturen mehr. Er wird bei der Präsentation der Ergebnisse zu den 100 nm-Nanodrähten nicht mehr gezeigt, um die interessante Resonanzstruktur besser herausarbeiten zu können.

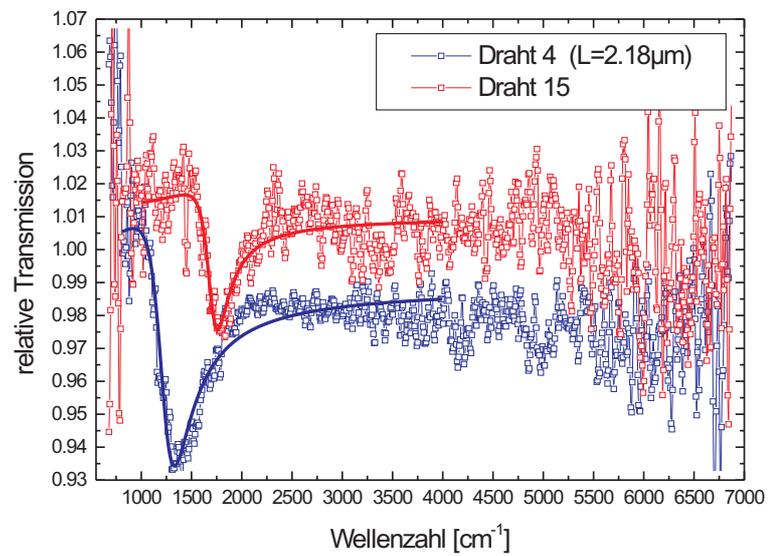
### 100 nm –Drähte: Globarmessungen

Mit dem Globar wurden während der Strahlzeit 0410 insgesamt 8 Drähte mit einem Durchmesser von 100 nm ohne Polarisator gemessen. Sie sind zur besseren Übersicht in zwei Abbildungen aufgeteilt. Die Länge, der in Figur 5.11 gezeigten Drähte, ist gemäß

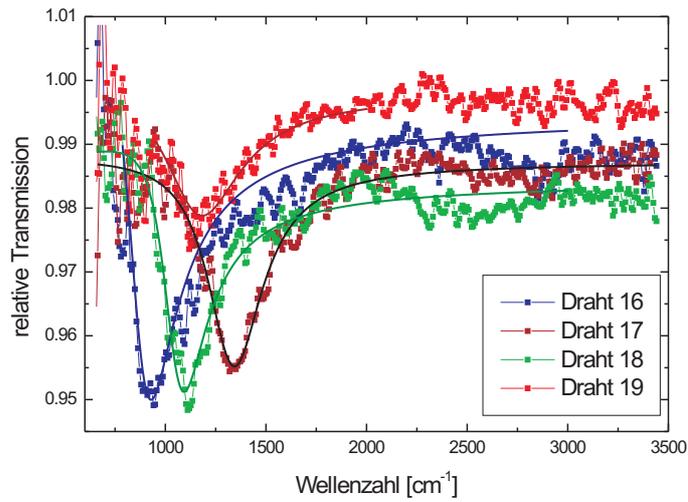


**Abbildung 5.9:** IR-Spektren von 80 nm-Drähten (unpolarisierte Messungen). Die Resonanz (Grundmode) von Draht (12) ist nochmals vergrößert dargestellt. Man erkennt Abweichungen des Fits (durchgezogene Linie) von den Meßdaten (Symbole). Aufgrund des starken Rauschens unterhalb  $800\text{ cm}^{-1}$  ist der Fit fragwürdig. Dies ist bei der Interpretation zu berücksichtigen.

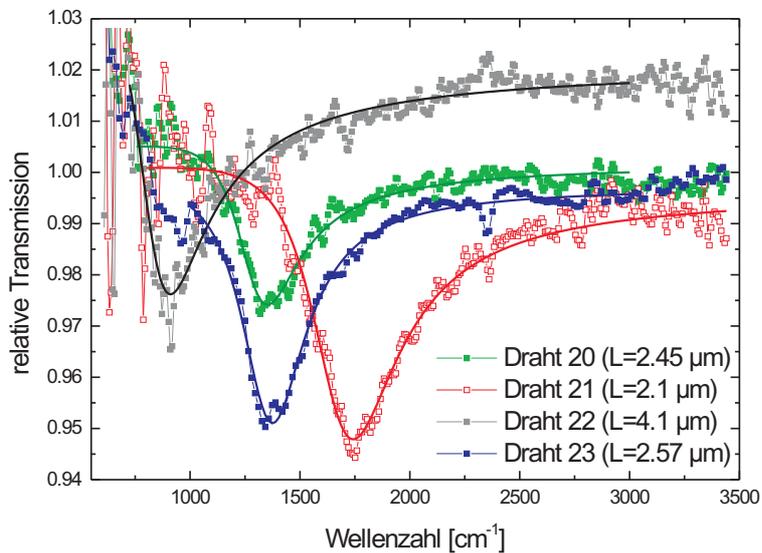
der Methode in Abschnitt 5.1.1 nicht zu bestimmen, da für sie keine Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop existieren. Die IR-Spektren zu den Drähten 16, 17 und 18 weisen die typische asymmetrische Form der Plasmonenresonanz mit der Resonanzfrequenz bei  $870\text{ cm}^{-1}$ ,  $1130\text{ cm}^{-1}$ ,  $1048\text{ cm}^{-1}$  auf. Bei Draht 17 und 18 kann die erste Oberschwingung mit einer Intensität von jeweils circa  $0,5\%$  erahnt werden. Die Form der Plasmonresonanz des vierten Drahtes weicht deutlich von den anderen ab. Hier ist es möglich, dass der Draht nicht vollständig in der durch den Strahl ausgeleuchteten Fläche lag. Gestützt wird die Behauptung durch eine Intensitätsbetrachtung: Die Grundmode von Draht 18 und 19 sollten eigentlich die gleichen Extinktion besitzen, da die Plasmonenresonanz, ein Maß für die Geometrie des Drahtes, die Selbe ist. Betrachtet man die Extinktion  $I_0$ , so tritt sie bei Draht 19 schwächer ( $\approx 2\%$ ) als bei Draht 18 ( $\approx 4\%$ ). Der stark verrauschte Bereich am langwelligen Ende des Spektrums ist, wie schon mehrmals beschrieben, auf den Messaufbau zurückzuführen. Abbildung 5.12 zeigt weitere Spektren  $100\text{ nm}$  dicker Drähte. Die Resonanzfrequenz verschiebt sich, wie nun schon mehrmals gesehen, für kürzere Drähte immer mehr ins Ferninfrarote.



**Abbildung 5.10:** IR-Spektren zweier Gold-Nanodrähte (210 nm bzw. 200 nm Durchmesser) in paralleler Polarisation. Da Draht 15 in der Lichtmikroskopieaufnahme kaum erkennbar war, konnte die Länge nicht bestimmt werden.



**Abbildung 5.11:** IR-Spektren von 100 nm – Golddrähte. Es existieren keine lichtmikroskopischen Aufnahmen, weshalb die Länge nicht bestimmt werden kann. Der Fit von Draht 19 ist mit Vorsicht zu behandeln, da hier nur ein Teil der resonanten Struktur gefittet werden konnte, unterhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  hat das Rauschen zu starken Einfluss



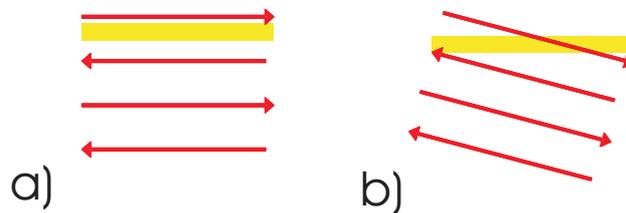
**Abbildung 5.12:** IR-Spektren weiterer 100 nm – Golddrähte. Die kompakten Symbole stellen Messdaten dar, die durchgezogene Linie den jeweiligen Fit

### 5.1.3 Diskussion

Die im Folgenden zur Diskussion benutzten Werte ( $\omega_{\text{res}}$ ,  $\omega_{\Gamma}$ ,  $I_0$ ) wurden dem Fit an die Spektren entnommen.

#### Oberschwingung

Aus den durchgeführten Simulationen erwartet man das Auftreten der Grundmode und der zweiten Oberschwingung im Spektrum. Experimentell tritt zudem die nicht-dipolaktive erste Oberschwingung auf, wie beispielsweise in Abbildung 5.8 zu sehen. Um dies zu erklären muss die Meßgeometrie betrachtet werden. Trifft eine ebene Welle im Idealfall senkrecht auf den Draht können nur dipolaktive Moden angeregt werden. Dies ist bei den Simulationen der Fall. Im Experiment hingegen kann nicht von diesem Idealfall ausgegangen werden. Durch einen nicht exakt senkrechten Einfall können nicht-dipolaktive Moden angeregt werden. Abbildung 5.13 verdeutlicht dies. Die Elektronen



**Abbildung 5.13:** a) senkrechter Einfall: die erste Oberschwingung kann nicht angeregt werden. b) leicht schräger Einfall: die erste Oberschwingung kann angeregt werden.

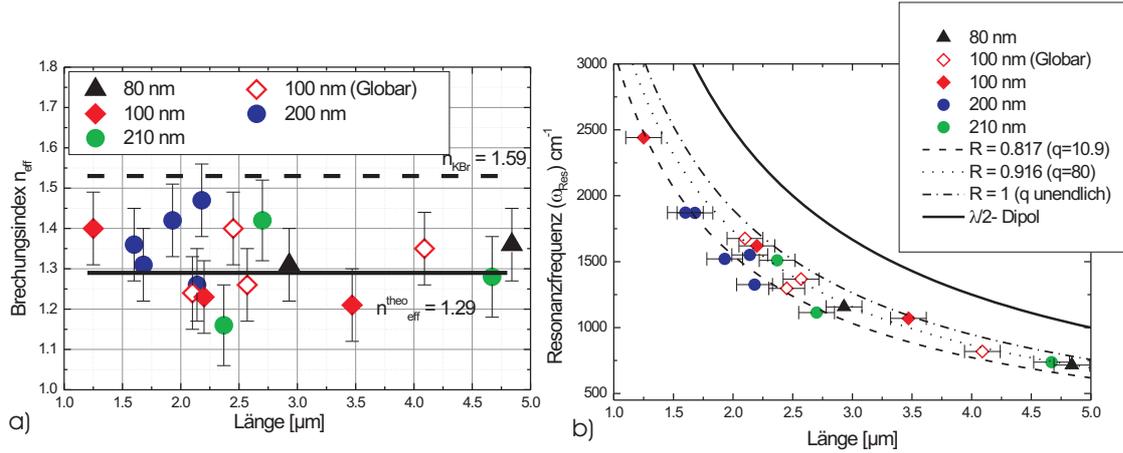
am oberen Ende des Drahtes erfahren das elektrische Feld noch in x-Richtung während die Elektronen am unteren Ende des Drahtes schon das entgegengerichtete elektrische Feld spüren.

#### Resonanzfrequenz

Die Resonanzfrequenz der Grundmode ist stark von der Länge der Drähte abhängig, wie in Abbildung 5.14 zu sehen ist. Die Resonanzfrequenz verschiebt sich für zunehmende Drahtlänge  $L$  immer mehr ins Ferninfrarote. Mit zunehmender Länge verstärkt sich die Trennung zwischen den Dipolladungen, wobei die Rückstellkräfte kleiner werden, welche die Resonanzfrequenz bestimmen [4]. Geht man von der vereinfachten Annahme eines schwingenden Dipols aus, so würde man aus der Antennentheorie erwarten, dass die Resonanzfrequenzen

$$\omega_{\lambda/2}(L) = \frac{\pi c}{L} \quad (5.4)$$

folgen. Ein Blick in Abbildung 5.14 zeigt, dass dies nicht der Fall ist. Die aus dem IR-Spektren erhaltenen Resonanzfrequenzen  $\omega_{\text{res}}$  (Symbole) weichen signifikant der Resonanzfrequenz  $\omega_{\lambda/2}$  (durchgezogene schwarze Linie) ab. Im Folgenden sollen zwei Modelle zur Erklärung herangezogen werden.



**Abbildung 5.14:** a) effektiver Brechungsindex des Systems KBr-Luft: Die schwarze Linie gibt den abgeschätzten Wert an. b) Resonanzfrequenz  $\omega_{\text{res}}$  über der Länge  $L$ : Die Punkte stellen die Meßdaten dar. Die durchgezogene Linie beschreibt die  $\lambda/2$ -Beziehung. Die gestrichelten Linien sind Rechnungen für verschiedene Aspektverhältnisse.

Die Resonanzfrequenz  $\omega_{\lambda/2}$  stimmt besser mit den Messwerten überein, wenn annimmt, dass die Gold-Nanodrähte vollständig in dem Substrat (KBr) eingebettet sind. Anstelle von Gleichung 5.4 schreibt man  $\omega_{\lambda/2}(L, n_{\text{KBr}}) = \frac{\pi c}{L n_{\text{KBr}}}$ .  $n_{\text{KBr}}$  bezeichnet den Brechungsindex von KBr. Diese Annahme steht allerdings im Konflikt mit der benutzten Messgeometrie. Bei den Messungen sind die Drähte nicht in dem KBr-Wafer eingebettet, sondern liegen auf der Oberfläche. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen wird gemäß Gleichung 3.7 ein effektiver Brechungsindex des umgebenen inhomogenen Mediums  $n_{\text{eff}}^{\text{theo}} = 1.29$  eingeführt. Man schreibt nun  $\omega_{\lambda/2}(L, n_{\text{eff}}^{\text{theo}}) = \frac{\pi c}{L n_{\text{eff}}^{\text{theo}}}$ . In Abbildung 5.14 ist dieser Gleichung durch eine gepunktete Linie dargestellt. Die nun auftretenden Abweichungen der gemessenen Resonanzfrequenzen  $\omega_{\text{res}}$  von der Antennenresonanz  $\omega_{\lambda/2}(L, n_{\text{eff}}^{\text{theo}})$  führt man auf das Aspektverhältnis  $q = \frac{L}{D}$  des Drahtes zurück. Die Diskrepanz wird durch den Parameter  $R(q) = \frac{\omega_{\lambda/2}}{\omega_{\text{RCS}}}$  beschrieben (siehe Kapitel 4). Bei den RCS-Simulationen wurde als Medium, welches den Draht umgibt, Vakuum angenommen, was bei den vorliegenden Experimenten nicht der Fall ist. Um das System Luft-KBr zu berücksichtigen, ist ein effektiver Brechungsindex  $n_{\text{eff}}^{\text{exp}}$  eingeführt. Es gilt:

$$n_{\text{eff}}^{\text{exp}} = \frac{\omega_{\text{RCS}}}{\omega_{\text{res}}} = \frac{\omega_{\lambda/2}}{\omega_{\text{res}}} \cdot \frac{1}{R(q)} \quad (5.5)$$

Es besteht nun die Möglichkeit experimentelle Werte für den effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}^{\text{exp}}$  zu erhalten, da  $\omega_{\text{res}}$  bekannt ist und  $\omega_{\text{RCS}}$  durch RCS-Simulationen errechnet werden kann. Die Rechnungen wurden durchgeführt. Man erhält für den effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}^{\text{exp}}$  die in Abbildung 5.14 gezeigten Werte. Die für die Drähte unter-

schiedlichen Brechungsindizes können beispielsweise durch verschiedene Kontaktierung mit dem Substrat zu Stande kommen. Die schwarze Gerade (durchgezogene Linie) stellt den gemäß Gleichung 3.7 errechneten Wert des Brechungsindex  $n_{\text{eff}}^{\text{theo}} = 1.29$  dar. Man erkennt das die Näherung des inhomogenen Mediums nach Gleichung 3.7 das System gut beschreibt.

Mit Hilfe von Gleichung 5.5 kann  $R(q)$  für die vermessenen Drähte errechnet werden. Dies wurde für das kleinste bei den Messungen auftretende Aspektverhältnis  $q = 10.9$  (gepunktete Kurve) und größte  $q = 80$  Aspektverhältnis (gepunktete-gestreifte Kurve) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.14 aufgetragen. Alle Messpunkte liegen innerhalb dieses Bereiches.

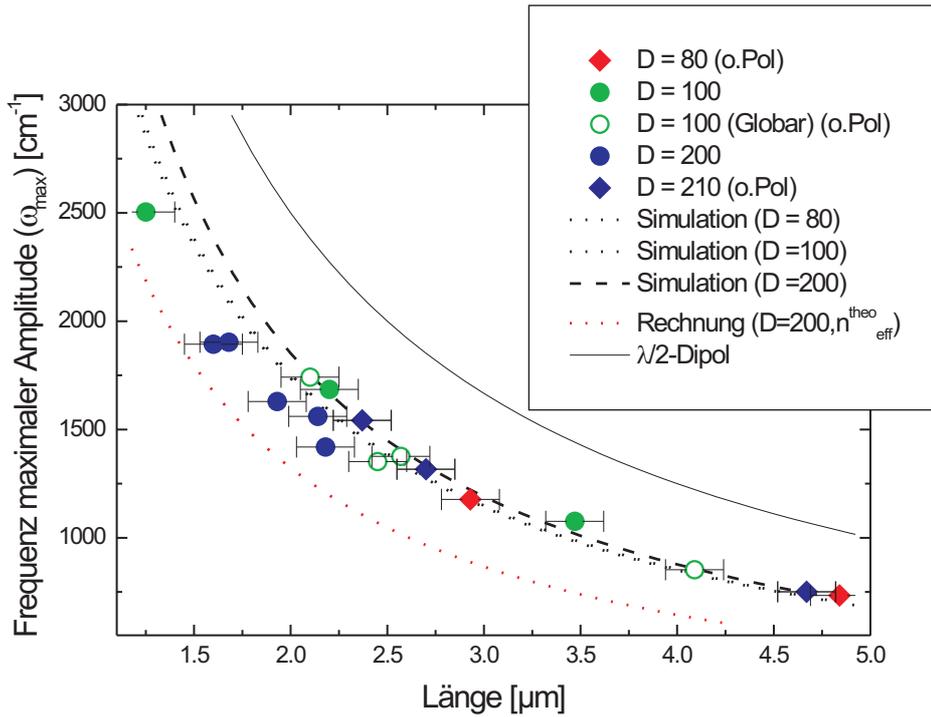
Mit der Einführung des Parameters  $R(q)$  und eines effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}^{\text{exp}}$  kann die Längenabhängigkeit der Resonanzfrequenz gut beschrieben werden. Die Unterschiede zum einfachen Modell einer Antennenresonanz kommen in diesem Modell also rein EM-Eigenschaften zu. Nachteil dieses Modells ist, dass keine Materialeigenschaften des Golddrahtes einfließen.

Eine weitere Relation welche den Zusammenhang zwischen der Länge  $L$  und der Resonanzfrequenz der Grundmode beschreibt, fanden Aizpurua et. al durch Simulationen in denen die Materialeigenschaften des Drahtes berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 2.5.4). Die Simulationen wurden im Spektralbereich von  $\lambda = 250 \text{ nm} - 2250 \text{ nm}$  durchgeführt und sind hier auf den IR-Bereich übertragen. Bei den Simulationen werden die Streuquerschnitte für einen Draht der Länge  $L$  und Durchmesser  $D$  in Abhängigkeit der Länge  $L$  errechnet. Aus den Rechnungen wird die Frequenz maximaler Amplitude extrahiert, man erhält die Beziehung:

$$\omega_{\lambda/3}(L, D) \approx \frac{2\pi c}{(L - D)} \quad (5.6)$$

(vgl. Abbildung 5.15). Die Abweichungen der Resonanzfrequenz  $\omega_{\lambda/3}$  von  $\omega_{\lambda/2}$  entstehen durch eine elektromagnetische Beschreibung des System, inklusive Retardierung, unter Berücksichtigung von Effekten an den Drahtenden [4]. Abbildung 5.15 vergleicht die Relation 5.6 mit den experimentellen Daten. Man erkennt, dass sich die Messpunkte mit dieser Relation gut beschreiben lassen. Aufgrund des Fehlers bei der Längenbestimmung ist es nicht möglich die verschiedene Dickenabhängigkeit ( $D = 210 \text{ nm}$ ,  $D = 100 \text{ nm}$  und  $D = 80 \text{ nm}$ ) aufzulösen.

Bei den hier vorgestellten Ergebnissen nimmt man als umgebendes Medium Luft an. Dies steht im Widerspruch zu dem experimentellen Aufbau, da sich die Golddrähte auf dem KBr-Wafer befinden. Berücksichtigt man dies wiederum in erster Näherung mit einem effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}^{\text{theo}} = 1.29$ , schreibt man Gleichung 5.6 als  $\omega_{\lambda/3}(L, D, n_{\text{eff}}^{\text{theo}}) \approx \frac{2\pi c}{(L-D)n_{\text{eff}}^{\text{theo}}}$ . Es ergibt sich die gepunktete Kurve in Abbildung 5.15. Diese Näherung weicht von den experimentellen Daten (Symbole) ab. Es ist also nicht hinreichend einen effektiven Brechungsindex einzuführen, um das System Luft-Substrat innerhalb dieser Simulationen zu beschreiben. Simulationen, welche den Sachverhalt genau berücksichtigen, sind im Entstehen, um eine eindeutige Aussage der Abhängigkeit



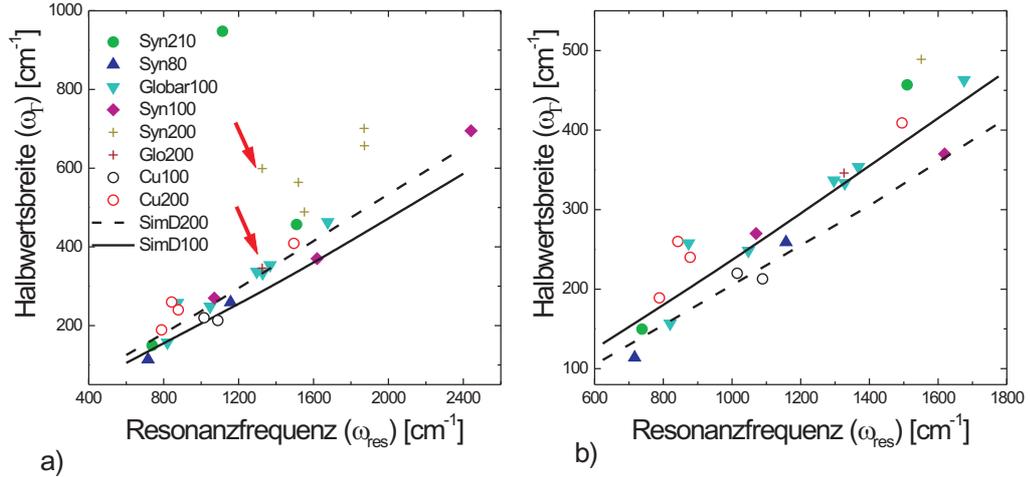
**Abbildung 5.15:** Es ist hier die Frequenz maximaler Maximaler Amplitude  $\omega_{\max}$  aus den Experimenten (Symbole) über der Länge  $L$  aufgetragen. Die Kurven stellen Rechnungen gemäß 5.6 für verschiedene Drahtdurchmesser dar. Die durchgezogene schwarze Linie beschreibt  $\omega_{\lambda/2}(L) = \frac{\pi c}{L}$ .

zwischen Resonanzfrequenz und Länge des Drahtes treffen zu können.

### Halbwertsbreite

In Abbildung 5.16.a wird die Halbwertsbreite der Grundmode ( $\omega_{\Gamma}$ ) über der Resonanzfrequenz ( $\omega_{\text{res}}$ ) aufgetragen. Die Halbwertsbreiten wurden mittels Fit aus den Spektren extrahiert. Zusätzlich zu den Messungen an Gold-Nanodrähten sind hier noch Messdaten von Kupferdrähten [24] eingetragen. Abbildung 5.16.a zeigt, dass für die meisten diskutierten Drähte  $\omega_{\Gamma}$  in etwa proportional zu  $\omega_{\text{res}}$  ist.

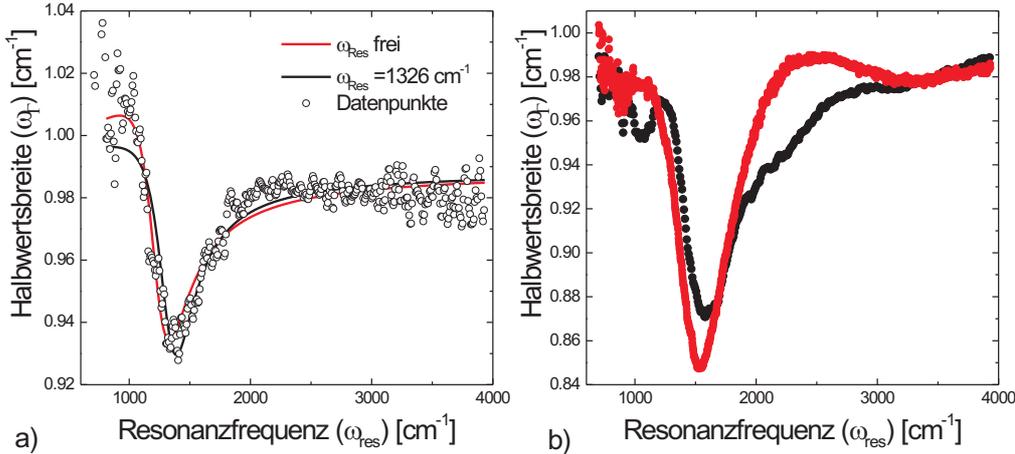
Allerdings erkennt man für 200 nm – und 210 nm-Drähte signifikante Abweichungen. Einen ersten Hinweis auf den Ursprung gibt Draht 4. Für ihn existieren sowohl IR-Spektren aus Synchrotron- und Globarmessungen. Die entsprechenden Halbwertsbreiten ( $\omega_{\Gamma}$ ) sind in Figur 5.16.b mit roten Pfeilen markiert. Aus dem Fit der Globarmessung (Abbildung 5.17.a) erhält man eine kleinere Halbwertsbreite ( $\omega_{\Gamma} \approx 360 \text{ cm}^{-1}$ ). Demnach wäre der Effekt durch die Synchrotronstrahlung verursacht. Dies bestätigt sich durch Untersuchungen an Draht 6 (Abbildung 5.17.b). Zu diesem Draht existieren zwei zeitlich



**Abbildung 5.16:** a)  $\omega_{\Gamma}$  in Abhängigkeit der Resonanzfrequenz. Die Punkte stellen Halbwertsbreiten verschieden Drähte dar. Hierbei ist die Nomenklatur wie folgt: Syn = Synchrotron, Glo = Globalar; die Zahlen geben den jeweiligen Durchmesser an; kompakte Symbole bedeuten Messungen an Gold. Offene Symbole bedeuten Messungen an Kupfer. Die aus den RCS-Simulationen erhaltenen Halbwertsbreiten sind durch Linien gekennzeichnet (100 nm: durchgezogene Linie, 200 nm: gestrichelte Linie). b) Vergrößerter Ausschnitt hier ist die Proportionalität zwischen  $\omega_{\Gamma}$  und  $\omega_{\text{res}}$  zu erkennen.

versetzte Aufnahmen. Zur Messzeit A erhält man einen wesentlich breitere Grundmode. Eine mögliche Erklärung hierfür ist in der Strahlinstabilität zu finden. Schwankungen in der Strahlposition können zu verschieden starker Absorption durch ein Diamantfenster führen (vgl. Abschnitt 3.4.4). Diese Absorption beeinflusst den Verlauf der Grundmode im Bereich um  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Annahme wird durch den leicht verrauschten Bereich zwischen  $1900 \text{ cm}^{-1}$  und  $2200 \text{ cm}^{-1}$  gestützt. Die größeren Halbwertsbreiten kommen demnach durch Instabilitäten zu Stande, weshalb die betroffenen Drähte bei der Auswertung der Halbwertsbreiten  $\omega_{\Gamma}$  vernachlässigt werden können.

Für die folgende Diskussion soll Abbildung 5.16.b zur Veranschaulichung dienen. Das proportionale Verhalten zwischen  $\omega_{\Gamma}$  und  $\omega_{\text{res}}$  stimmt näherungsweise mit den durchgeführten RCS-Simulationen aus Kapitel 4.1 überein. In der Figur sind die aus den Simulationen erhaltenen Halbwertsbreiten durch Linien dargestellt. Anscheinend wird die Halbwertsbreite mehr durch EM-Streueffekte als durch Materialeigenschaften dominiert. Für Gold und Kupfer sind die Relaxationsraten durch gepunkteten Linien dargestellt. Es sind keine Größeneffekte, wie in 2.2.2 besprochen, einbezogen. Der Beitrag der Elektronen-Oberflächen-Streuung würde  $\omega_{\Gamma}$  anheben und somit auch die Dämpfung des Nanodrahtsystems. Solche Effekte treten nur in äußerst dünnen Drähten auf, da die mittlere freie Weglänge ( $l_{\text{free}}^{\text{Au}} \approx 42 \text{ nm}$ ,  $l_{\text{free}}^{\text{Cu}} \approx 30 \text{ nm}$ ) in der Größenordnung



**Abbildung 5.17:** a) IR-Spektrum von Draht 4 (Globar). Die Fits (rote Kurve: Resonanzfrequenz zum Fit freigeben, schwarze Kurve:  $\omega_{\text{res}} = 1326 \text{ cm}^{-1}$  (aus Synchrotronmessung) beim Fit festgehalten) müssen aufgrund des starken Rauschens unterhalb  $1000 \text{ cm}^{-1}$  mit Vorsicht behandelt werden. b) IR-Spektren der Messungen an Draht 6 ( $L =, D = 200 \text{ nm}$ ) zu Zeitpunkt A (schwarze Kurve) und Zeitpunkt B (rote Kurve). Es sind signifikante Abweichungen in der Form der Resonanz zu sehen.

des Durchmessers liegen muss ( $D \approx l_{\text{free}}$ ). Die Relaxationsrate kann zudem noch von der Korngrenzen im Draht erhöht werden (vgl. Abschnitt 2.2.2), welche allerdings erst für kleine Durchmesser eine dominante Rolle spielt. Demnach müssten für die dünnsten Drähte solche Beiträge am stärksten zu beobachten sein. Dies ist nicht der Fall. Vielmehr nimmt  $\omega_T$  gerade für die kleinsten Drähte Werte an, die unterhalb der Relaxationsrate des jeweiligen Metalls liegen ( $\omega_T^{\text{Au}} = 216$  und  $\omega_T^{\text{Cu}} = 278$ , Daten aus [35]). Die Materialeigenschaften können also höchstens eine untergeordnete Rolle spielen.

Zur Erklärung für die Dominanz der Strahlungsdämpfung dient die endliche Eindringtiefe  $\delta_{\text{skin}}$  im beobachteten Frequenzbereich. Für Drähte mit einem Durchmesser größer als die Eindringtiefe ist also kein wesentlicher Einfluß der Materialeigenschaften auf die Dämpfung zu erwarten.

### Kurvenform

Die Betrachtung der Asymmetrie soll rein qualitativ erfolgen. Wie in Abbildung 5.4 bis 5.12 zu sehen ist, können die IR-Spektren gut mit einer fanoartigen Kurve angefitet werden. Die asymmetrischen Resonanzstrukturen haben ihre Ursache in der endlichen Geschwindigkeit des Lichtes. Hierzu soll nochmals Abbildung 2.7 betrachtet werden: Bei den IR-Untersuchungen befindet man sich im unteren Bereich der Skala. Hier nähern sich das Partikel-Plasmonen (Punkte) immer mehr der Lichtgeschwindigkeit im umgebenden Medium an. Somit wird die Resonanz überwiegend von elektromagnetischen

Eigenschaften bestimmt. Das Problem kann nicht mehr länger quasistatisch behandelt werden, sondern muss unter Einbezug der Retardierung betrachtet werden. Diese führt aufgrund der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit zu einer zusätzlichen Phasenverschiebung zwischen einfallendem und durch die Ladungsdichteverchiebung erzeugtem Feld (siehe Abschnitt 2.5.1).

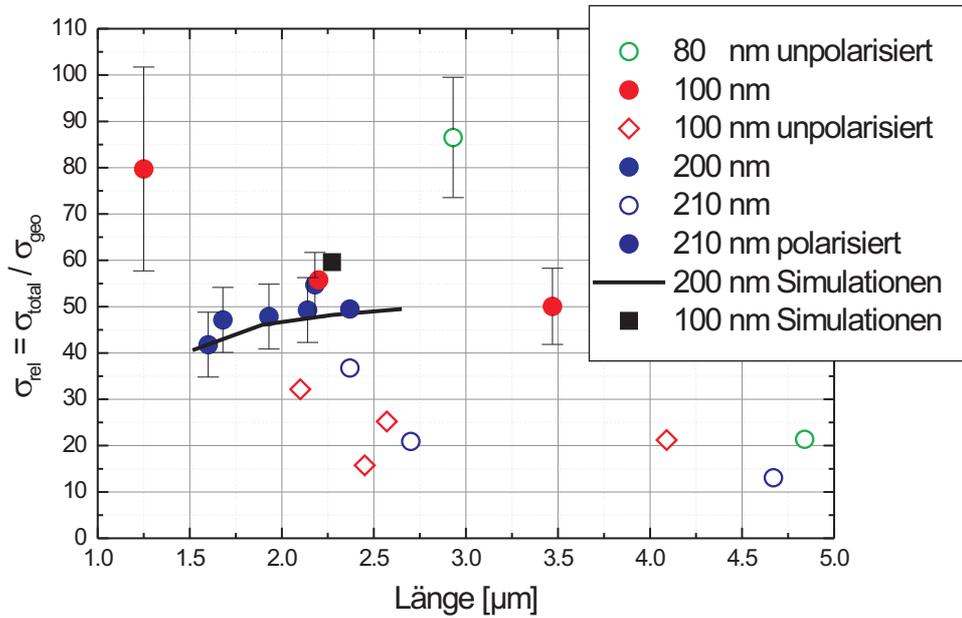
### Intensität

Um von rein qualitativen Abhängigkeiten auf konkrete quantitative Aussagen zu kommen, muss der vorliegende experimentelle Aufbau nochmals genau betrachtet werden: das von der Probe beeinflusste Licht gelangt durch ein Objektiv und eine Blende der Größe  $0.03\text{ mm}$  in den Detektor (vgl. Abschnitt 3.4.1). In der Fokalebene beträgt ihr Durchmesser noch  $8.3\text{ }\mu\text{m}$ , so dass die untersuchten Drähte mit  $L < 5\text{ }\mu\text{m}$  bei genauer Fokussierung noch komplett von der Strahlfäche  $A_{\text{spot}}$  ausgeleuchtet werden. Man geht von einer homogen ausgeleuchteten Fläche aus, was allerdings nur als Näherung gelten kann (vgl. [33]). Zudem sei an der Probenposition ein kohärentes elektrisches Feld einer ebenen Welle angenommen, was wiederum nur eine Näherung darstellt (vgl. [17]). In einer weiteren Näherung sei angenommen, dass der Draht in allen Richtungen gleich streut. Mit diesen Parametern setzt man den totalen Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{exp}}(\omega)$  in Beziehung zu der gemessenen Extinktion. Durch Normierung auf den geometrischen Streuquerschnitt ( $\sigma_{\text{geo}} = LD$ ), erhält man das Verhältnis [16]

$$\sigma_{\text{rel}}(\omega) = \frac{\sigma_{\text{exp}}(\omega)}{\sigma_{\text{geo}}} = \frac{A_{\text{spot}} S(\omega) (n_s + 1)}{L \cdot D} \quad (5.7)$$

$\sigma_{\text{rel}}(\omega)$  bezeichnet eigentlich das Verhältnis  $\frac{\sigma_{\text{exp}}(\omega)}{\sigma_{\text{geo}}}$ , soll aber im Folgenden als relativer Streuquerschnitt bezeichnet werden.  $n_s$  ist der Brechungsindex des Substrats, in diesem Fall von KBr. Dies muss berücksichtigt werden, da die Drähte auf der Substratoberfläche liegen [16]. Die Werte der Extinktion  $S(\omega)$  erhält man aus dem Fit durch das fanoartige Linienprofil. Zur Definition von  $S(\omega)$  siehe Gleichung 5.3. Für den relativen Streuquerschnitt über der Länge aufgetragen, ergibt sich so Abbildung 5.18. Es sind hier zwei Gruppen zu unterscheiden. Zum einen die in paralleler Polarisation vermessenen Drähte (kompakte Symbole) und die ohne Polarisator vermessenen Drähte (offene Symbole). Letztere weisen im Vergleich zu den in paralleler Polarisation vermessenen Drähte einen geringeres  $\sigma_{\text{rel}}(\omega)$  auf: Die Extinktion tritt nicht so stark in Erscheinung, da die senkrechten Komponenten nicht gestreut werden. Die in paralleler Polarisation vermessenen Drähte weisen dagegen einen höheren Streuquerschnitt auf.

Aus den MWS-Simulationen wurden die Streuquerschnitte  $\sigma_{\text{MWS}}(\omega)$  für Rückwärtstreuung bestimmt, aus denen analog zu Gleichung 5.7 das Verhältnis  $\sigma_{\text{rel}}^{\text{MWS}}(\omega) = \frac{\sigma_{\text{MWS}}(\omega)}{\sigma_{\text{geo}}}$  definiert wurde. Die MWS-Simulationen wurden für Drähte des Durchmessers  $200\text{ nm}$  durchgeführt (verschiedene Längen  $L$ ). Zur Beschreibung der Materialeigenschaften wurde eine statische Leitfähigkeit  $S = 4.09 \cdot 10^7 \frac{\text{S}}{\text{m}}$  (Gold, nach [1]) angenommen. In Abbildung 5.7 sind die Verhältnisse  $\sigma_{\text{rel}}^{\text{MWS}}(\omega)$  als schwarze Kurve dargestellt. Desweiteren wurde das Verhältnis  $\sigma_{\text{rel}}^{\text{MWS}}(\omega)$  für einen  $100\text{ nm}$ –Draht errechnet (schwarzes



**Abbildung 5.18:** relativer Streuquerschnitt (simuliert) und Messdaten (Symbole). 200 nm Drähte weisen eine gute Übereinstimmung mit den Simulationen auf. Der relative Streuquerschnitt des kürzesten Drahtes ist durch die  $\text{CO}_2$ -Schwingungsbande beeinflusst (siehe Abbildung 5.8). Der Draht der Länge  $L = 2.9 \mu\text{m}$  weist einen relativ hohen Streuquerschnitt auf. Dieser Wert ist zu behandeln, da sich die Drahtresonanz am unteren Ende des Detektorbereichs (vgl. Abbildung 5.9) befindet.

Quadrat).

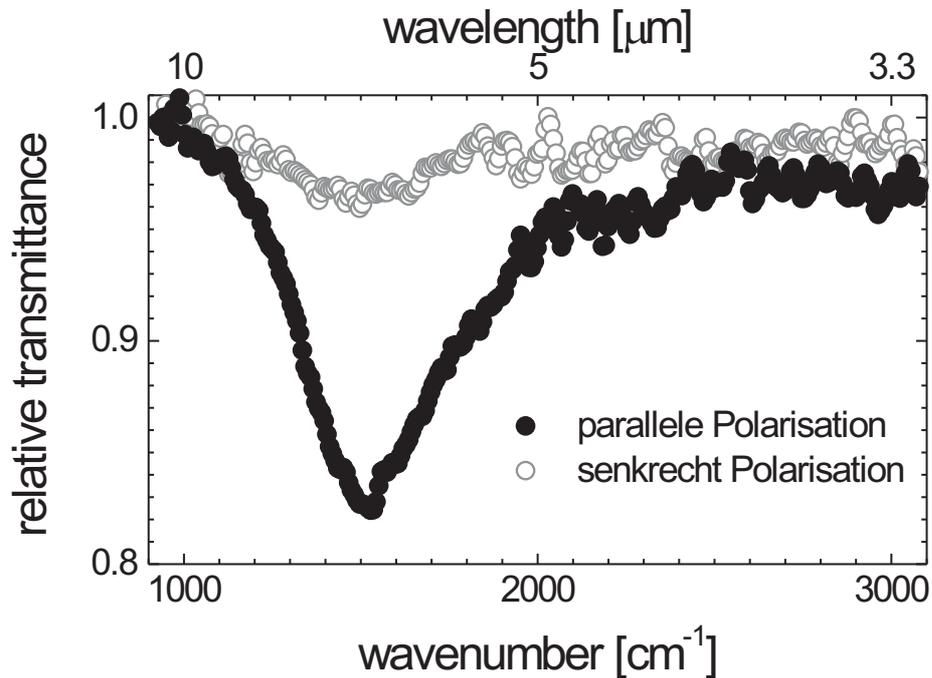
Für die 200 nm – bzw. 210 nm – Drähte scheint es als würden die Simulationen  $\sigma_{\text{rel}}^{\text{MWS}}(\omega)$  die experimentellen Daten  $\sigma_{\text{rel}}(\omega)$  gut beschreiben. Wie in Abbildung 4.5 gesehen unterscheiden sich die Verhältnisse  $\sigma_{\text{rel}}^{\text{MWS}}(\omega)$  für einen perfekt leitenden Draht und einem Draht mit statischen Leitfähigkeit ( $S = 4.09 \cdot 10^7 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ , Gold nach [1]) um ungefähr 15%. Die Materialeigenschaften haben also keinen signifikanten Einfluss auf das Streuverhalten der 200 nm – Drähte. Dies kann somit auch auf die experimentellen Ergebnisse  $\sigma_{\text{rel}}(\omega)$  übertragen werden. Bei der Betrachtung der Extinktion erscheint es, als würde das Extinktionsverhalten des Drahtes im Wesentlichen durch EM-Eigenschaften bestimmt. Materialeigenschaften spielen eine untergeordnete Rolle.

Hier müssen allerdings noch zwei Aspekte beachtet werden. Zum Einen ist der gemessene relative Streuquerschnitt sicherlich geringer als hier aufgezeichnete. Die Ursache hierfür liegt an der durch den Strahl ausgeleuchteten Fläche. Wie bei den Untersuchungen zur Strahlcharakteristik (Abschnitt 5.2) zu sehen sein wird, ist sie nicht homogen ausgeleucht.

tet. Durch das Strahlprofil erscheint der Strahl auf eine kleinere Fläche konzentriert. Die experimentellen Verhältnisse  $\sigma_{\text{rel}}(\omega)$  befänden sich nach Gleichung 5.7 unterhalb der simulierten  $\sigma_{\text{rel}}^{\text{MWS}}(\omega)$ . Allerdings stellt auch der simulierte Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{MWS}}(\omega)$  nur eine Näherung dar, da hier ausschließlich die Rückwärtsstreuung berücksichtigt ist. Dies entspricht nicht der experimentellen Geometrie.  $\sigma_{\text{rel}}^{\text{MWS}}(\omega)$  müsste demzufolge auch geringer sein.

### Polarisationsabhängigkeit

Abbildung 5.19 zeigt die Spektren polarisationsabhängiger Messungen (parallel, senkrecht) an Draht 3. Auf den ersten Blick erscheint es als sei nur die parallele Kompo-



**Abbildung 5.19:** Messungen mit parallel zur langen Drahtachse ( $L = 2.34 \mu\text{m}$ ,  $D = 210 \text{ nm}$ ) polarisiertem Licht rufen eine starke Extinktion hervor (kompakte Punkte), während die Extinktion für die senkrechte Komponente fast völlig unterdrückt ist (offene Punkte).

nente der Strahlung durch den Draht beeinflusst während die senkrecht Komponente nicht gestreut wird. Das Verhalten erwartet man auch für Streuung an einem Zylinder, wie die Simulationen mit MWS zeigen (Abbildung 4.7). Gleiches folgt aus den analytischen Rechnungen: für  $\gamma = 90^\circ$  (senkrechte Polarisation) wird der Streuquerschnitt Null (siehe Gleichung 2.59). Der Polarisierungseffekt ist zu stark für einen kristallinen Effekt in einem Material. Wie oben beschrieben sind auch hier die Materialeigenschaften

ten nicht dominanter Natur, sondern der Polarisierungseffekt ist auf elektromagnetische Eigenschaften des Drahtes zurückzuführen. Als Modell ist der Hertz'sche Dipol anzuführen, bei welchem die Polarisation der Strahlung im Fernfeld vorzugsweise parallel zur Achse des Dipols ist. Bei genauerem Betrachten der senkrechten Polarisation (offene Punkte) fällt allerdings auf, dass sie nicht vollständig unterdrückt ist. Es tritt auch hier eine, wenn auch geringe, Extinktion von circa 3% auf. Selbst mit der Annahme eines Fehlers von 10% beim Justieren des Polarisators ist der Effekt nicht zu erklären.

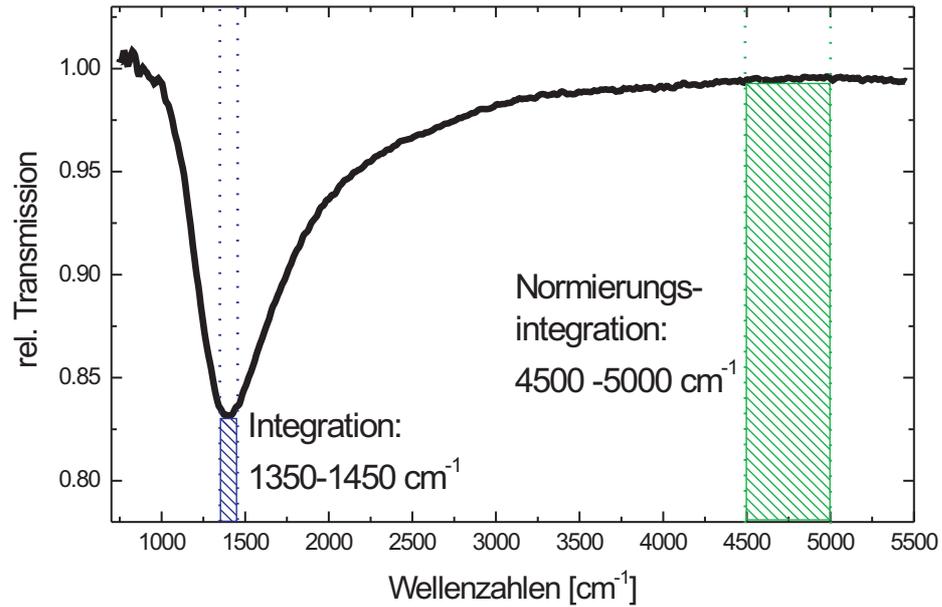
Eine mögliche Erklärung liefert die Geometrie des Aufbaus im Zusammenhang mit klassischen elektromagnetischen Eigenschaften der Dipolstrahlung. Im Versuchsaufbau befindet sich der Polarisator hinter der zu untersuchenden Probe (vgl. 3.4.1). Trifft die IR-Strahlung auf den Draht, wird der Dipol zu Resonanzschwingungen angeregt und strahlt seinerseits in alle Raumrichtungen. Aufgrund des Objektivöffnungswinkels wird nicht nur in Vorwärtsrichtung gestreutes Licht aufgesammelt. Somit besitzt das gestreute Licht nicht nur Komponenten parallel zur Drahtachse, sondern auch senkrechte Komponenten. Diese überleben beim Durchgang durch den Polarisator und gelangen in den Detektor solange der Aufbau nicht perfekt symmetrisch ist. Das schwache Signal ist demnach als Effekt der Messgeometrie zu interpretieren, weshalb keine weiteren Spektren in senkrechter Polarisation aufgenommen wurden.

## 5.2 Untersuchung der Strahlcharakteristik bei ANKA mittels metallischer Nanodrähte

Für die IR-Mikroskopie stehen zwei verschiedene IR-Strahlungsquellen zur Verfügung: zum einen das Synchrotron, zum anderen der Globar. Im Verlauf der Messungen zeigte sich, dass mit Hilfe der untersuchten Drähte Aussagen über die jeweiligen Strahleigenschaften in der Fokalebene gemacht werden können. Als Probe für beide Strahlungsquellen wurde Draht 4 ( $D = 200 \text{ nm}$ ,  $L \approx 2,2 \mu\text{m}$ ) verwendet. Es dient die Extinktion der Grundmode des in Resonanz schwingenden Drahtes als Messsignal. Befindet sich der Draht vollständig im Strahl, so wird man das stärkste Signal erwarten. Befindet er sich nicht im Strahl, so ist keine Extinktion zu erwarten. Es besteht so die Möglichkeit Aussagen über das Strahlprofil zu treffen. Hierbei ist natürlich die vom Strahl ausgeleuchtete Fläche  $A_{\text{spot}}$  von Bedeutung. Sie kann durch eine Blende variiert werden. Im Folgenden werden jeweils Messungen mit und ohne Blende vorgestellt. Mit Blende bedeutet, dass die auf dem Substrat ausgeleuchtete Fläche einen Durchmesser von  $D_{\text{spot}} \approx 8.3 \mu\text{m}$  hat.

### 5.2.1 Auswertungstechnik

Um die Intensitäts- bzw. Feldverteilung des Strahls in der Fokalebene zu vermessen, müssen IR-Spektren des Drahtes an verschiedenen Positionen aufgenommen werden. Dies geschieht sowohl durch Aufnahme von *mappings* als auch von *linear grids*. Im Folgenden wird auf beide Methoden eingegangen.



**Abbildung 5.20:** IR-Spektrum von Draht 4 ( $D = 200 \text{ nm}$ ,  $L \approx 2,2 \mu\text{m}$ ). Eingezeichnet sind die verwendeten Integrationsbereiche

Bei der Methode des *mappings* wird ein Raster über den Draht gelegt (vgl. Abbildung 3.17). Die Gitterpunkte des Rasters haben bei den Untersuchungen den minimal möglichen Abstand von  $1 \mu\text{m}$ . An jedem dieser Punkte wird nun ein Spektrum aufgenommen. Für die Spektren in der näheren Umgebung des Drahtes erkennt man eine Drahtresonanz (Abbildung 5.20). Es wird nun um die Frequenz maximaler Amplitude ( $\omega_{\text{max}} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ ) integriert. Die Integrationsgrenzen sind in Abbildung 5.20 durch gepunktete Linien dargestellt. Diese Werte werden durch eine weitere Integration zwischen  $4500 \text{ cm}^{-1}$  und  $5000 \text{ cm}^{-1}$  (gestrichelte Linien) normiert. Nun kann jedem Spektrum und somit jeder Position in der  $x$ -,  $y$ -Ebene eindeutig ein Transmissionswert zugewiesen werden:

$$T_{\text{int}}(x, y) = \frac{500 \int_{1350}^{1450} T_{x,y}(\omega) d\omega}{100 \int_{4500}^{5000} T_{x,y}(\omega) d\omega} \quad (5.8)$$

Die Integration wurde für alle gezeigten *mappings* durchgeführt.  $T_{\text{int}}(x, y)$  wird im Folgenden als integrierte Transmission bezeichnet.  $T_{x,y}(\omega)$  bezeichnet die relative Transmission des Spektrums an der Position  $(x, y)$ .

Um weitere Informationen über den Strahl zu erlangen, nimmt man entlang einer Linie im Abstand von  $1 \mu\text{m}$  Spektren auf. Solange nicht anders erwähnt, erstreckt sich diese

Linie über eine Länge von  $30\ \mu\text{m}$  (30 Spektren). Solche als *linear grids* bezeichnete Messungen wurden senkrecht und parallel zum Draht aufgenommen. Die gemessene Transmission  $T_y(\omega)$  wird durch eine Integration von  $4500\ \text{cm}^{-1}$  bis  $5000\ \text{cm}^{-1}$  normiert.

$$T_y^{\text{nor}}(\omega) = 500 \frac{T_y(\omega)}{\int_{4500}^{5000} T_y(\omega) d\omega} \quad (5.9)$$

Der Index  $y$  gibt an, dass das *linear grid* entlang der langen Drahtachse aufgenommen wurde.  $T_x^{\text{nor}}(\omega)$  beschreibt analog dazu die normierten Transmission für ein *linear grid* mit Abtastrichtung senkrecht zum Draht.

Bei den aufgenommenen *linear grids* ist das jeweilige Spektrum einer Messposition über der Wellenlänge aufgetragen. Um diese relativ unübersichtliche Darstellung für die Diskussion aufzubereiten, wurde eine Spur extrahiert. Sie entsteht durch Integration von  $1350\ \text{cm}^{-1}$  bis  $1450\ \text{cm}^{-1}$ . Man schreibt für die Spur, welche aus einem entlang der Drahtachse aufgenommenen *linear grid* extrahiert wurde:

$$T_{\text{int}}^{\text{Spur}}(y) = \frac{\int_{1350}^{1450} T_y(\omega) d\omega}{T_y^{\text{nor}}(\omega)} = \frac{500 \int_{1350}^{1450} T_y(\omega) d\omega}{100 \int_{4500}^{5000} T_y(\omega) d\omega} \quad (5.10)$$

Analog hierzu ist die aus einem senkrechten *linear grid* extrahierte Spur mit  $T_{\text{int}}^{\text{Spur}}(x)$  bezeichnet.

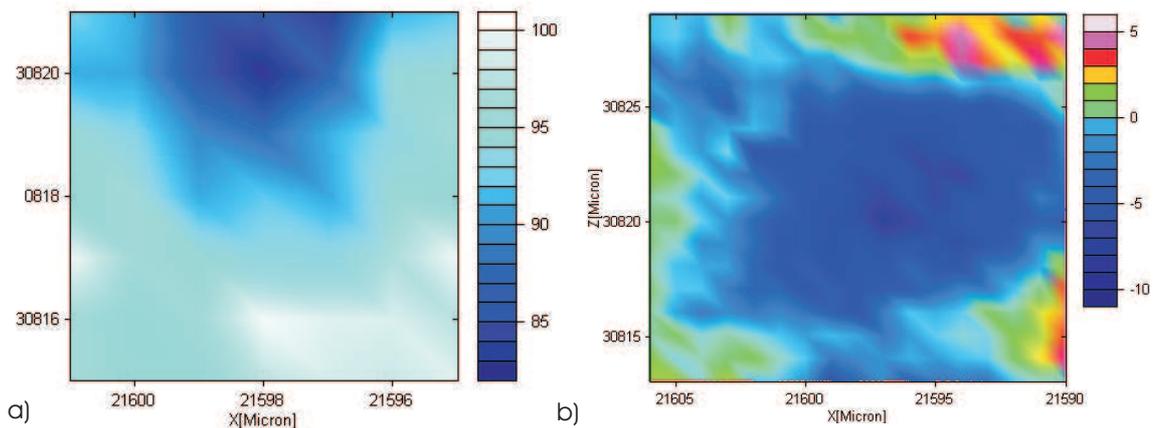
## 5.2.2 Resultate

Im Folgenden werden mappings und linear grids der Synchrotronmessungen bzw. Globarmessungen vorgestellt. Sie wurden nach oben beschriebenen Verfahren erzeugt.

### Synchrotronmessungen

In Abbildung 5.21 sind *mappings* für die Messung in paralleler Polarisierung gezeigt. In Abbildung 5.21.a wird mit eingesetzter Blende gemessen, in Abbildung 5.21.b ohne Blende. Ein Unterschied zwischen beiden *mappings* ist bereits in dieser Darstellung zu erkennen. Bei der Messung mit Blende ist der Bereich der Extinktion begrenzt. Auch in Abbildung 5.21.b erkennt man einen relativ engen Bereich maximaler Extinktion. Allerdings fällt die Extinktion hier wesentlich langsamer ab.

Zur genaueren Betrachtung wurde eine Linie von Spektren (*linear grid*) entlang der großen Drahtachse in paralleler Polarisierung mit (Abbildung 5.22.a) und ohne Blende (Abbildung 5.22.b) aufgenommen. Deutlich zu erkennen ist bei beiden *linear grids* die abgeschwächte Transmission im Bereich von  $1400\ \text{cm}^{-1}$ , welche im Abstand von  $12\ \mu\text{m}$  zweimal auftritt. Auf den ersten Blick identifiziert man dies als Resonanz zweier Drähte an verschiedenen Positionen. Da die Resonanzen allerdings die gleichen Eigenschaften haben, schreibt man das Phänomen dem Strahl zu (vgl. Diskussion 5.2.3).



**Abbildung 5.21:** a) *mapping* mit Blende b) *mapping* ohne Blende: dient nur zur Illustration. Hier konnte aufgrund fehlender Daten keine Nachbearbeitung durchgeführt werden. man beachte die unterschiedliche Skala. Sie gibt Transmissionswerte in beliebigen Einheiten an.

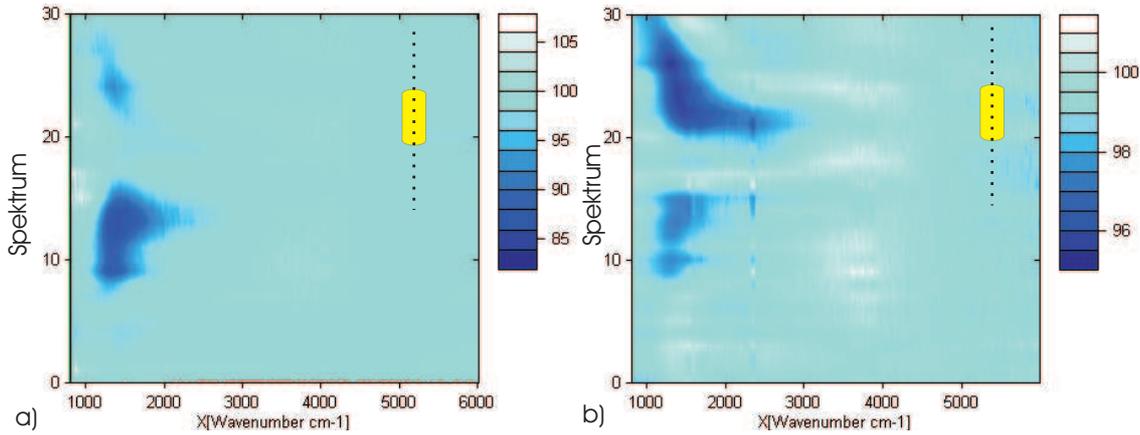
Gleiche Messungen sind für eine Linie von Spektren mit Ausrichtung senkrecht zum Draht ohne Blende durchgeführt. Ein Blick auf das *linear grid* (Abbildung 5.23) zeigt das Maximum der Extinktion bei Spektrum 11, was der Position des Drahtes entspricht. Ein relativ symmetrisches Ansteigen der Transmission ist zu beiden Seiten hin zu erkennen. Ein *mapping* für den Fall der senkrechten Abtastrichtung mit Blende wurde leider nicht durchgeführt. An Stelle dessen wurde aus einem *mapping* eine Linie senkrecht zum Draht zur Diskussion in Abschnitt 5.2.3 aufbereitet (Abbildung 5.27.a). Allerdings ist das so erhaltene *linear grid* nur von begrenzter Aussagekraft, da es nur eine Strecke von  $10\ \mu\text{m}$  abdeckt und sich nicht wie die übrigen über eine Distanz von  $30\ \mu\text{m}$  erstreckt.

## Globarmessungen

Auch für die Untersuchungen der Strahlgeometrie des Globars wurde die *mapping*-Methode benutzt. Abbildung 5.24.a zeigt ein *mapping* des Drahtes in paralleler Polarisation mit eingesetzter Blende. Die Drahtposition befindet sich bei 21598/30821 am Rand des *mappings*.

Abbildung 5.24.b zeigt ein *lineares grid* für eine Messung mit Blende. Die Position maximaler Extinktion ist bei Spektrum 14 zu sehen. Dies entspricht der gemessenen Drahtposition. Aufgrund geringer Intensität des Globars und Anzahl der *scans* hat das Rauschen (7%) einen starken Einfluss auf das Spektrum. Für die Messung ohne Blende läßt sich keine resonante Struktur mehr erkennen, was in Abschnitt 5.2.3 diskutiert ist. Das zugehörige *linear grid* ist hier nicht gezeigt.

## 5.2 Untersuchung der Strahlcharakteristik bei ANKA mittels metallischer Nanodrähte



**Abbildung 5.22:** *Linear grid* a) mit Blende b) ohne Blende. Die eingesetzten Skizzen zeigen die Scanrichtung an (nicht maßstabsgetreu).

### 5.2.3 Diskussion

Im Folgenden werden die Strahleigenschaften der Synchrotronstrahlung sowie des Globars diskutiert. Am Ende des Abschnittes erfolgt eine vergleichende Betrachtung.

#### Synchrotron

Um die Strahleigenschaften des Synchrotrons besser diskutieren zu können ist aus den linear grids (Abbildung 5.22.a bzw. b.) entlang der Drahtachse eine Spur  $T_{\text{int}}^{\text{Spur}}(y)$  extrahiert. Für den Fall mit Blende ist die Spur  $T_{\text{int}}^{\text{Spur}}(y)$  in Abbildung 5.25.a zu sehen, für den Fall ohne Blende in 5.25.b. Bei beiden deutlich zu erkennen ist die erwähnte Doppelstruktur (vgl. Abbildung 5.22). Es hat den Anschein als befände sich im Abstand von circa  $12 \mu\text{m}$  vom ersten Draht entfernt ein zweiter Draht mit gleicher Resonanzstruktur, was anhand der visuellen Mikroskopiebilder nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Aufgrund der geringen Drahtdichte von kurzen Drähten dieser Länge ist dies allerdings sehr unwahrscheinlich. Desweiteren sind durch die Blende bedingte Interferenzerscheinungen auszuschließen, da die Doppelstruktur sowohl bei Messungen mit als auch ohne Blende auftritt. Die Struktur kann demnach ihren Ursprung im Strahlprofil der Synchrotronstrahlung haben. Nimmt man eine ringförmige Verteilung der Intensität im Strahl an (vgl. Abbildung 3.19, [34, 11]) kann man die Doppelstruktur erklären. Ausgehend von einer gaußförmigen Intensitätsverteilung kann die Doppelstruktur nicht erklärt werden, nimmt man dagegen eine Feldverteilung mit radialer Polarisation an, wie sie Abbildung 5.26.c) gezeigt ist, ist das beobachtete Verhalten verständlich.

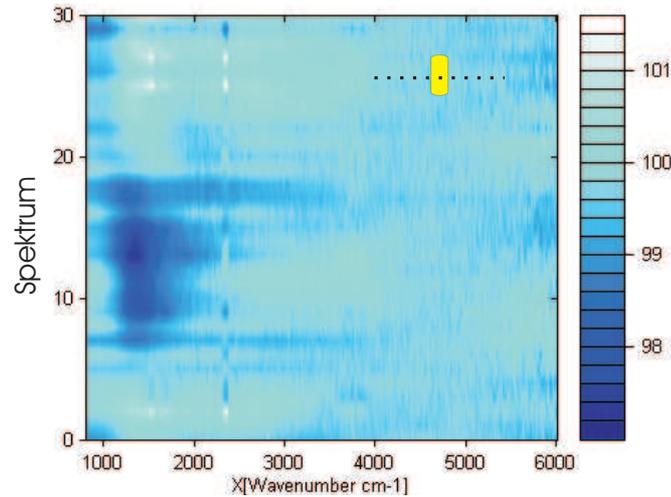


Abbildung 5.23: *linear grid* ohne Blende senkrecht zum Draht

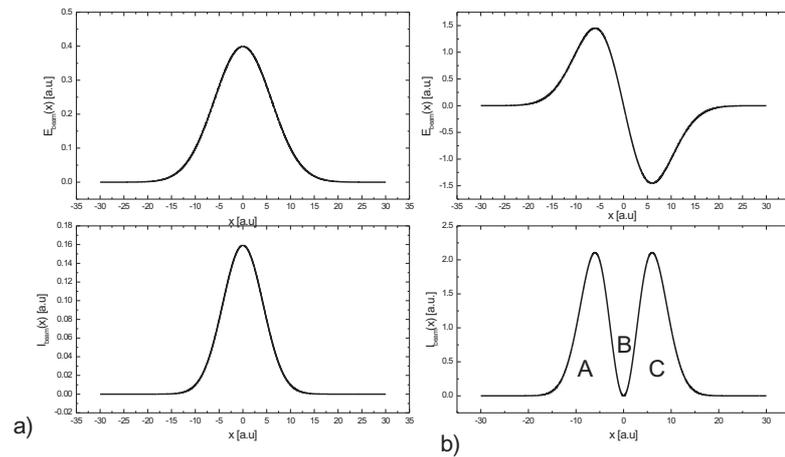
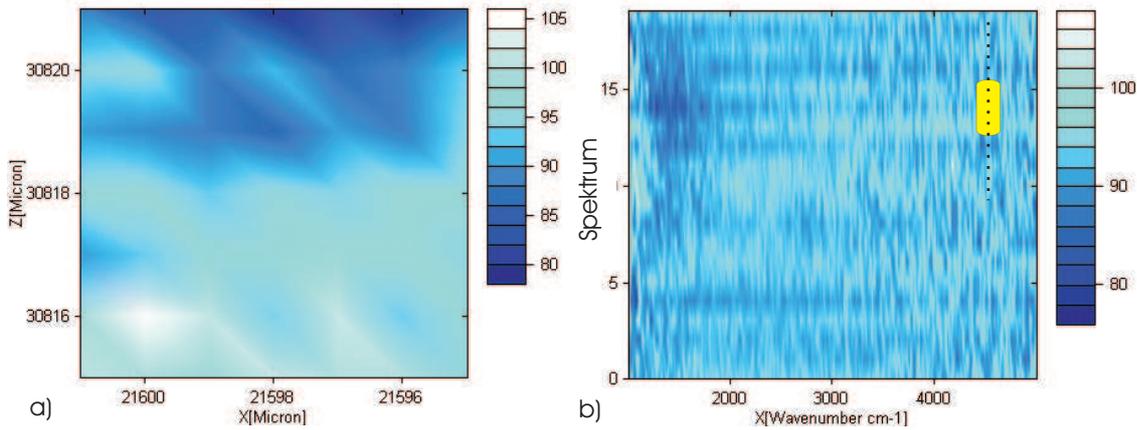


Abbildung 5.26: a) symmetrisches (gaußförmige Verteilung) und a) asymmetrisches Strahlprofil

Befindet sich der Draht am äußersten Ende des Strahles, so erfährt er das elektrische Feld des Bereichs A. Führt man die Probe weiter durch den Strahl ein, so erfährt sie in Position B keine Anregung, man befindet sich im Intensitätsminima des Strahl, hier ist keine Extinktion zu sehen. Verlässt der Draht die Position minimaler Strahlintensität so ist nimmt die Extinktion ab (Bereich C). Dies deckt sich mit dem experimentell beobachteten Verhalten (Abbildung 5.25). Aus der Entfernung der beiden Transmissionsminima bestimmt man den Abstand der Peaks im Strahlprofil zu  $12 \mu\text{m}$ . Dies scheint im ersten Moment im Widerspruch zu der Größe der durch die Blende ausgeleuchteten

## 5.2 Untersuchung der Strahlcharakteristik bei ANKA mittels metallischer Nanodrähte



**Abbildung 5.24:** a) *mapping* mit Drahtposition am Rand b) linear grid entlang der Drahtachse mit eingesetzter Blende

Fläche zu stehen. Es ist hier allerdings zu bedenken, dass sich die Blende eine wirkliche Größe von  $D_{\text{Blende}} = 0.03 \text{ cm}$  hat. Zudem besteht die Möglichkeit, dass der Strahl nicht vollständig auf die Fokalebene fokussiert ist, was eine zusätzliche Verbreiterung bewirkt. Die Extinktion im Fall mit Blende ist um Faktor 4 größer als die Extinktion im Fall ohne Blende, was darauf schließen lässt, dass der gesamte Strahl größer als durch die Blende ausgewählte Bereich ist. Dies wird durch die unterschiedlichen Stärken der Extinktionen gestützt. Ist keine Blende eingesetzt liest man anhand von Abbildung 5.25 die Intensitätsverteilung des Strahles ab. Die Intensität scheint nicht vollständig symmetrisch im Strahl verteilt zu sein, da Peak 1 schwächer als Peak 2 ist. Man schätzt den Durchmesser beider Komponente zu circa  $7 \mu\text{m}$  ab. Es sollte das gleiche Profil für den Fall mit Blende auftreten, dies kann allerdings nicht beobachtet werden: Hier sind die Verhältnisse der Komponenten umgekehrt, was durch ein Abschneiden der Blende zu Stande kommen kann.

Figur 5.27 zeigt Spuren  $T_{\text{int}}^{\text{Spur}}(x)$  senkrecht zur Drahtachse mit Blende (a) und ohne Blende (b). Figur 5.27.b wurde aus Abbildung 5.23 extrahiert. Betrachtet man Abbildung 5.27.b), so ist schon einige  $\mu\text{m}$  von der Drahtposition entfernt ein Einsetzen der Extinktion, wenn auch im geringen Maße zu beobachten (Spektrum 5). Hier regen die äußersten Ausläufer des Strahls den Draht in Resonanz an. Wird der Draht nun weiter in den Strahl eingeführt wird ein immer größerer Teil des elektrischen Feldes am Draht gestreut. Die Resonanz prägt sich immer stärker aus, bis sie ihr Maximum (Spektrum 13) erreicht. Danach nimmt die Transmission (Spektrum 12 – 24) wieder zu. Auf den ersten Blick scheint das singuläre Erscheinen der Resonanz im Widerspruch zu dem oben angenommenen ringförmigen Strahlprofil zu stehen, was bei genauerem Betrachten der Messgeometrie nicht mehr der Fall ist. Das elektrische Feld sei im Strahl ringförmig angeordnet, wie in Abbildung 5.28 zu sehen.

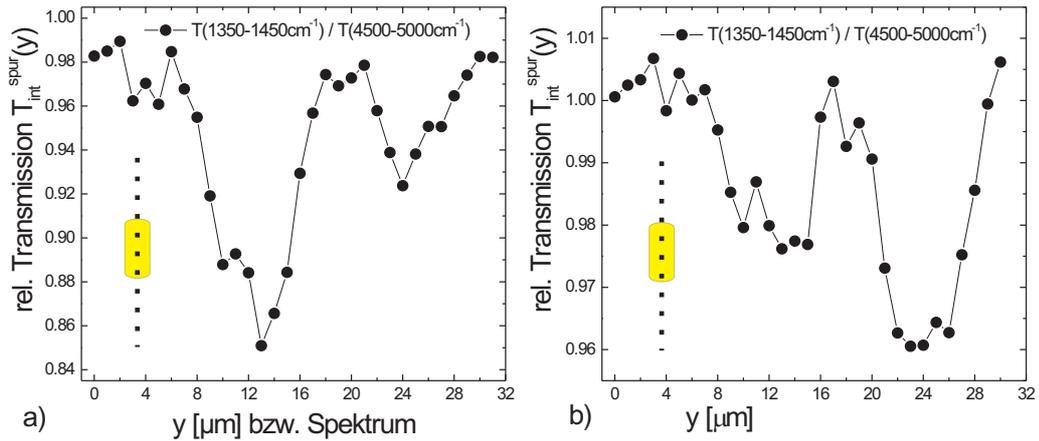


Abbildung 5.25: Spur  $T_{\text{int}}^{\text{Spur}}(y)$  a) mit und b) ohne Blende

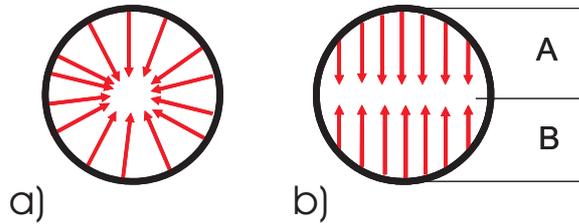


Abbildung 5.28: Strahlgeometrie a) ohne und b) mit Polarisator

Durch den zusätzlich eingebauten Polarisator gelangen nur Feldkomponenten parallel zum Draht zum Detektor. Wie Abbildung 5.28.b zeigt, ist die parallele Komponente am Rand des Strahles minimal und nimmt in Richtung der Strahlmitte zu. Da nur die parallele Feldkomponente zur Anregung der Drahtresonanz beiträgt entsteht also in der Mitte des Strahls ein Ausschnitt in dem der Draht nicht anzuregen ist. Eine Doppelstruktur ist aus diesem Grund nicht zu erkennen, da man ein *linear grid* senkrecht zum Draht aufnimmt. Hierbei befindet man sich entweder in Bereich A oder B befindet (Abbildung 5.28), je nach dem in welchem Bereich sich das stärkste Signal herrscht. Abbildung 5.27.a ist aus einem zweidimensionalen *mapping* extrahiert und gibt nur die Extinktion in einem Bereich von  $\pm 5 \mu\text{m}$  senkrecht zum Draht an, weshalb die Aussagekraft geringer ist. Dennoch ist zu erkennen, dass der Anstieg von minimaler zu maximaler Transmission sich über einen Bereich von circa  $4 - 5 \mu\text{m}$  erstreckt und somit viel steiler als im Fall ohne Blende (circa  $12 \mu\text{m}$ ) verläuft. Durch die Begrenzung der Blende werden die langen Ausläufe der Intensitätsverteilung abgeschnitten, welche bei den Messungen ohne Blende auch noch im entfernten Bereichen zur Extinktion beitragen.

## 5.2 Untersuchung der Strahlcharakteristik bei ANKA mittels metallischer Nanodrähte

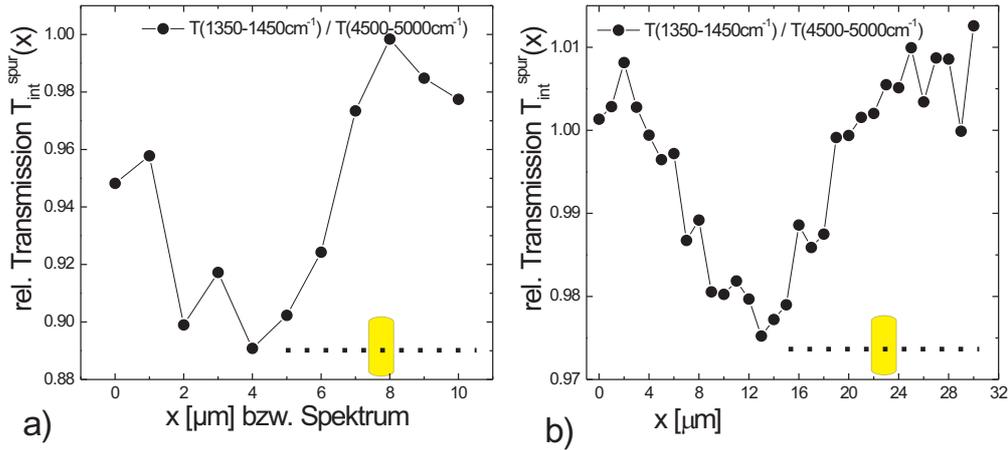


Abbildung 5.27: Spur  $T_{\text{int}}^{\text{Spur}}(x)$  a) mit und b) ohne Blende

### Global

Für die Diskussion der Strahleigenschaften des Globals wird zuerst ein *scan* entlang der Drahtachse betrachtet. Hieraus wird die Spur  $T_{\text{int}}^{\text{Spur}}(y)$  extrahiert, um das Verhalten der Extinktion in Abhängigkeit der Position zu bestimmen. Um den in Abbildung 5.29 gezeigten Verlauf der Kurve für eine Messung mit Blende zu verstehen, ist nochmals ein Blick auf die Messgeometrie nötig: Der unpolarisierte Strahl trifft auf die Probe und gelangt von dort zuerst in ein Objektiv mit einem Öffnungswinkel. Dann durch einen Polarisator (parallele Einstellung) und schließlich durch eine Blende zum Detektor. Nun wird der Draht in den Strahlengang eingefügt. Befindet man sich in hinreichend weiter Entfernung von dem Strahl (Spektrum 0 bis 6) ist keine Einfluss des Drahtes in Form der Resonanz zu erkennen. Nähert man sich dem Draht nimmt die Extinktion zu. Befindet sich der Draht vollständig im Strahl erreicht die Extinktion ihr Maximum (Spektrum 14). Danach nimmt die Extinktion abermals ab, da der Draht den Strahl verlässt. Dieses Verhalten stimmt mit Abbildung 5.29 überein. Im Gegensatz zum Synchrotronstrahl besitzt der Global also einen unpolarisiertes Strahlprofil, welches die von der Blende erzeugte Fläche in der Probenebene näherungsweise homogen ausleuchtet.

Für die Messung ohne Blende erkennt man keine durch die Grundmode der Resonanz reduzierte Transmission (Abbildung 5.29). Dies ist nicht weiter verwunderlich. Die Transmission  $T(\omega) = \frac{P(\omega)}{R(\omega)}$  errechnet sich als Quotient der Intensität der Probenmessung  $P(\omega)$  und der Referenzmessung  $R(\omega)$ .  $P(\omega) = P_{\text{sca}}(\omega) + P_{\text{back}}(\omega)$  setzt sich anteilig aus der durch den Draht gestreuten Strahlung  $P_{\text{sca}}(\omega)$  und der Strahlung  $P_{\text{back}}(\omega)$ , die nicht durch den Draht beeinflusst wird, zusammen. Vergrößert man nun die Fläche des Strahls durch eine Vergrößerung der Blende, so wird  $P_{\text{back}}(\omega)$  immer größer. Für den Grenzfall einer unendlich großen Blende gilt  $P(\omega) \approx P_{\text{back}}(\omega)$ , weshalb keine Extinktion mehr zu sehen ist. Die durch den Globalstrahl bestrahlte Fläche ist also größer als die durch die

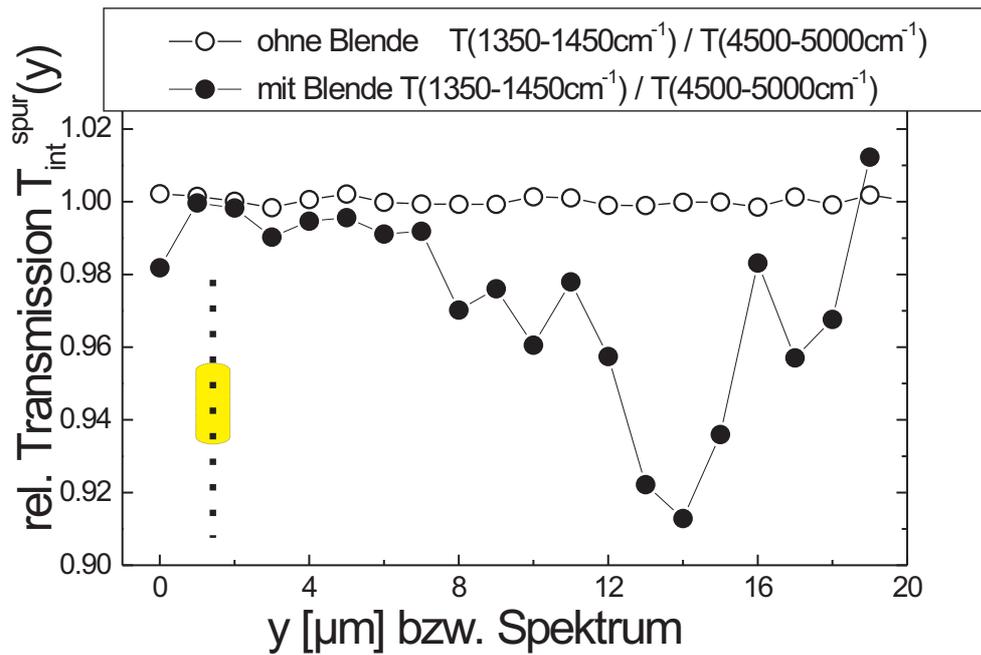
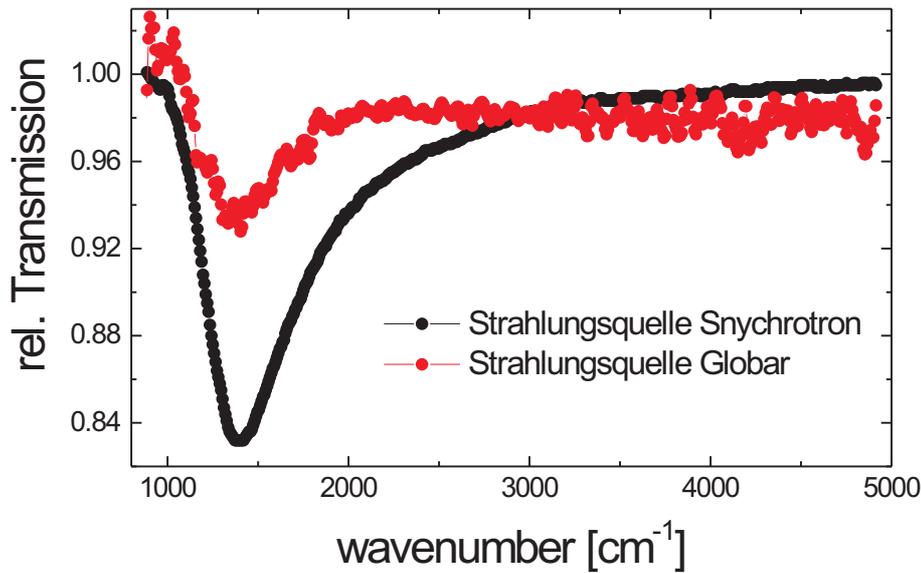


Abbildung 5.29: Spur mit und ohne Blende entlang des Drahtes

kleinste Blende herausgeschnittene Fläche. Im Vergleich zum Synchrotron scheint die Intensität homogen verteilt.

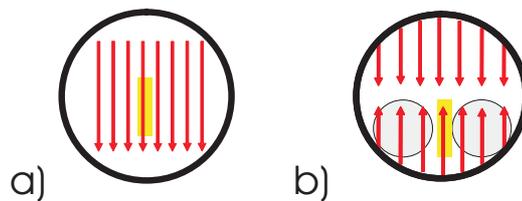
### Vergleichende Betrachtung

Als Strahlungsquelle für die in Abbildung 5.30 gezeigten IR-Spektren diente zum einen der Globar (rote Kurve) zum anderen das Synchrotron (schwarze Kurve). Gemessen wurde jeweils an dem gleichen Draht. Deutlich zu erkennen ist die unterschiedliche Extinktion der Grundmoden. Während sie bei der Synchrotronmessung circa 16% beträgt, ist sie bei der Globarmessung deutlich geringer ( $< 6\%$ ). Das Messen dicht neben dem Draht ist auszuschließen, da nach in Abschnitt 3.4.4 beschriebener Methode an der Stelle minimaler Transmission gemessen wird. Auch eine Fehleinstellung des Polarisators (nicht genau parallele Einstellung zur langen Drahtachse) kann die deutliche Differenz nicht erklären. Aus geometrischen Überlegungen ist ein solcher Unterschied auch nicht zu erwarten, da in beiden Fällen das Verhältnis der durch die Blende ausgeleuchteten Fläche  $A_{\text{Spot}}$  zur Drahtfläche gleich ist. Die unterschiedliche Extinktion müßte demnach durch unterschiedliche Anregungsmechanismen zu Stande kommen, wie beispielsweise nichtlineare Effekte. Dies kann auch ausgeschlossen werden. Nimmt man an, dass der Synchrotronstrahl eine kleinere Ausdehnung als die durch die Blende ausgeleuchtete Fläche besitzt, kann das Verhalten geklärt werden. Dazu soll nochmals das Strahlprofil des Synchrotronstrahls in Verbindung mit dem eingesetzten Polarisator betrachtet wer-



**Abbildung 5.30:** IR-Spektren des gleichen Drahtes: *schwarze Kurve:* Strahlungsquelle Synchrotron (400 scans), *rote Kurve:* Globar (1000 scans). Beide Spektren wurden in paralleler Polarisation mit eingesetzter Blende aufgenommen.

den. Durch wird Blende ist eine  $8.33 \mu\text{m}$  große Fläche in der Fokalebene herausgegriffen, die allerdings im Gegensatz zum Globar nicht homogen ausgeleuchtet ist. Abbildung 5.31 verdeutlicht den Sachverhalt. Durch den eingesetzten Polarisator wird hauptsäch-



**Abbildung 5.31:** Einfluss des Polarisators auf die ausgeleuchtete Fläche a) Globar b) Synchrotron

lich die parallele Komponente oberhalb bzw. unterhalb zur Strahlung beitragen, links und rechts allerdings kaum, da hier die parallele Komponente abgeschwächt ist. Es wird also effektiv eine kleinere Fläche ausgeleuchtet, was die in Abbildung 5.30 gezeigte verschiedene Extinktion erklären kann.

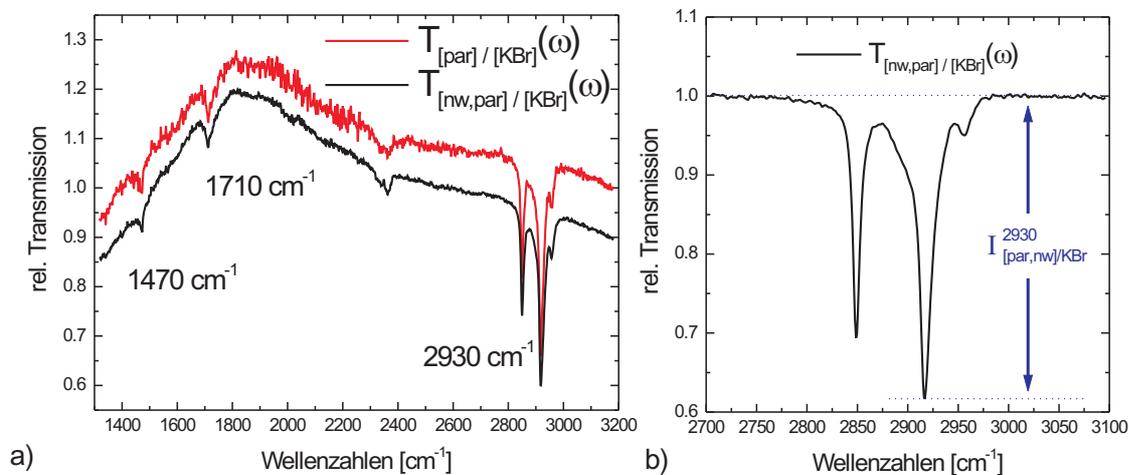
Ein weiterer Unterschied ist in den IR-Spektren im Rauschen zu erkennen (siehe Abbildung 3.4.4). Während das Rauschen der roten Kurve (Globar) circa 2% (bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$ )

beträgt und zu größeren Wellenzahlen auf bis zu 5% anwächst, ist es bei der Synchrotronmessung verschwindend gering ( $< 0.5\%$ ), was durch die höhere Intensität der Synchrotronstrahlung zu Stande kommt (vgl. Abschnitt 3.4.4). Das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Synchrotronmessung ( $(\frac{S}{N})_{\text{syn}} \approx 32$ ) besitzt einen um Faktor 10 höheren Wert als das Signal-Rausch-Verhältnis der Globarmessung ( $(\frac{S}{N})_{\text{Glo}} \approx 3$ ). Unter diesem Aspekt scheint die Synchrotronstrahlung besser zur IR-Mikroskopie einzelner Drähte geeignet.

## 5.3 Adsorbate

Während den Strahlzeiten 0507 ,0511 und 0510 wurden Gold-Nanodrähte mit einer dünnen Paraffinschicht bedampft und daran IR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Von Interesse ist hierbei, ob ein Einfluss des Nahfeldes des in Resonanz schwingenden Drahtes auf die Schwingungsbanden des Paraffins zu sehen ist.

Bei den Messung geht man wie folgt vor. Es wird zuerst ein relatives Transmissionspektrum ( $T_{[\text{par},\text{nw}]/\text{KBr}}$ ) des mit Paraffin überzogenen Drahtes mit Referenz KBr-Wafer aufgenommen (siehe Abbildung 5.32.a). Im Folgenden soll diese Messung auch als Probenmessung bezeichnet sein. Danach wird eine zweite Transmissionsmessung an einer unterschiedlichen Position durchgeführt. Die Position ist so zu wählen, dass kein Einfluss des Drahtes mehr zu sehen ist. Es wird also das relative Transmissionspektrum  $T_{[\text{par}]/\text{KBr}}$  von Paraffin auf KBr mit Referenz KBr aufgenommen. Zu manchen Drähten werden zusätzlich noch relative Transmissionspektren des mit Paraffin überzogenen Drahtes auf KBr mit Referenz Paraffin auf KBr gezeigt. Sie sind mit  $T_{[\text{par},\text{nw}]/[\text{par},\text{KBr}]}$  bezeichnet. Existieren zu einem Draht noch IR-Spektren vor dem Aufdampfen mit Paraffin, so sind sie mit der Bezeichnung  $T_{[\text{nw}]/[\text{KBr}]}$  versehen.



**Abbildung 5.32:** a) Die Schwankungen in den Spektren  $T_{[\text{par},\text{nw}]/\text{KBr}}(\omega)$  (schwarze Kurve) und  $T_{\text{par}/\text{KBr}}(\omega)$  (rote Kurve) rühren von Substratinhomogenitäten her (vgl. Abschnitt 5.3.1). b) Grundlinienkorrektur am Beispiel der Schwingungsbande bei  $2930\text{ cm}^{-1}$  für  $T_{[\text{par},\text{nw}]/\text{KBr}}(\omega)$

### 5.3.1 Auswertungstechnik

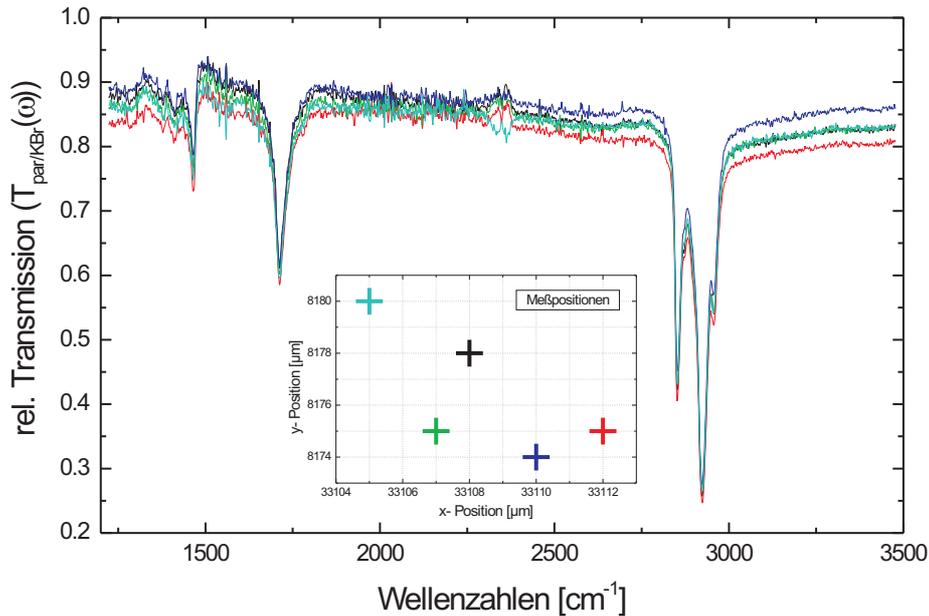
Im Falle einer Verstärkung würde man im Spektrum  $T_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}$  eine stärkere Extinktion der Paraffinbande bei  $1470\text{ cm}^{-1}$  erwarten. Die Extinktion dieser Paraffinbande bei der Messung  $T_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}$  ist im Folgenden mit  $I_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}^{1470}$  bezeichnet. Analog hierzu sind die Paraffinbanden bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  mit  $I_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}^{1710}$  und die Paraffinbande bei  $2930\text{ cm}^{-1}$  mit  $I_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}^{2930}$  bezeichnet. Die tiefgestellten Indizes geben die Messposition an. Bei den Spektren  $T_{[\text{par}]/\text{KBr}}$  der Vergleichsmessungen gibt  $I_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{1470}$  die Extinktion der Paraffinbande bei  $1470\text{ cm}^{-1}$  an. Analog hierzu ist  $I_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{1710}$  als Extinktion der Paraffinbande bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  und  $I_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{2930}$  als Extinktion der Paraffinbande bei  $2930\text{ cm}^{-1}$  definiert. Die Extinktion, beispielsweise  $I_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}^{1470}$ , der Schwingungsbanden wird wie folgt bestimmt. Zuerst wird eine Grundlinienkorrektur durchgeführt (siehe Abbildung 5.32.b). Danach liest man die Höhe des Peaks  $I_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}^{1470}$  ab. Nun kann die Extinktion der entsprechenden Schwingungsbanden, zum Beispiel  $I_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}^{1470}$  und  $I_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{1470}$  verglichen werden.

Experimentell ist diese Technik jedoch nicht realisierbar, da von einem sehr inhomogenen Paraffinfilm auszugehen ist (vgl. Kapitel 3.4.4). Die Schichtdickenunterschiede führen zu einer unterschiedlichen Extinktion der Paraffinbanden, was einen direkten Vergleich unmöglich macht. Aus diesem Grund wird die Extinktion der Schwingungsbande im Bereich der Drahtresonanz, beispielsweise  $I_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}^{1470}$ , relativ zu der Schwingungsbande  $I_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}^{2930}$  bei  $2930\text{ cm}^{-1}$  betrachtet, welche nicht durch die Resonanz beeinflusst ist. Das Verhältnis  $v_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}^{1470} = \left( I_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}^{1470} / I_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}^{2930} \right)$  der Probenmessung kann nun mit dem Verhältnis  $v_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{1470} = \left( I_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{1470} / I_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{2930} \right)$  der Vergleichsmessung verglichen werden ohne dass Schichtdickenunterschiede eine Rolle spielen. Analog hierzu definiert man  $v_{[\text{par,nw}]/\text{KBr}}^{1710}$  bzw.  $v_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{1710}$ . Die so erhaltenen Verhältnisse können verglichen werden.

Das Verfahren basiert auf der Annahme, dass das Verhältnis der einzelnen Absorptionspeaks  $1470\text{ cm}^{-1}$ ,  $1710\text{ cm}^{-1}$  und  $2930\text{ cm}^{-1}$ , der beiden Messungen jeweils konstant ist. Dies wurde experimentell bestätigt und ist in Abbildung 5.33 zu sehen. Die gezeigten Spektren sind an den markierten Messpositionen aufgenommen. Sie zeigen ein konstantes Verhältnis ( $I_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{1470} : I_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{1710} : I_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{2930}$ ) der Schwingungsbanden von  $15 : 31 : 75$ . Die Distanz von Messposition 1 und 5 entspricht ungefähr dem Abstand zwischen Probenposition und Vergleichsposition, weshalb oben gemachte Annahme Gültigkeit besitzt.

### 5.3.2 Resultate

Vermessen wurden  $210\text{ nm}$ –Drähte (Draht 31),  $200\text{ nm}$ –Drähte (Draht 25-29) und  $100\text{ nm}$ –Drähte (Draht 30). Es wird nur eine Auswahl von IR-Spektren gezeigt, welche für die Diskussion relevante Merkmale aufweisen. Dies sind im Einzelnen die IR-Spektren von



**Abbildung 5.33:** Die Abbildung zeigt relative Transmissionsspektren ( $T_{[\text{par}]/\text{KBr}}$ ) eines mit Paraffin bedampften KBr-Substrats ohne Draht. Die maximale Distanz beträgt  $9 \mu\text{m}$  (zwischen Messposition 1 und 5).

- **Draht 31:** Hier soll die Verschiebung der Drahtresonanzfrequenz  $\omega_{\text{res}}$  durch das Aufdampfen von Paraffin gezeigt werden. Als Strahlungsquelle wurde der Global benutzt.
- **Draht 25:** Gleiches wie Draht 24. Als Strahlungsquelle dient hier das Synchrotron.
- **Draht 26:** Anhand des relativen Transmissionsspektrum  $T_{[\text{par},\text{nw}]/[\text{par},\text{KBr}]}$  soll der Einfluss des Drahtes auf die Form der Paraffinschwingungsbande bei  $1470 \text{ cm}^{-1}$  diskutiert werden.

Nach oben beschriebenen Messprinzip sind jeweils eine Probenmessung und Vergleichsmessung durchgeführt. Hier ist größtenteils die Drahtresonanz nicht zu erkennen (siehe 5.32.a). Grund hierfür ist der Einfluss des Substrats. Wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben, ist für eine aussagekräftige Messung eine Referenzmessung auf dem reinen Substrat nötig. Die mit Paraffin bedampfte Fläche überdeckt einen kreisförmigen Teilbereich des KBr mit typischerweise circa 3 mm Durchmesser. Es liegt somit eine relativ große Distanz zwischen Proben und Referenzmessung. Aufgrund von Unebenheiten im KBr kommt die Form der in Abbildung 5.32.a und 5.37.b gezeigten Spektren zu Stande. Für manche Drähte war es nicht möglich direkte Referenzmessungen durchzuführen, da das

Substrat vollständig mit Paraffin bedampft wurde. Als Referenzmessungen stehen somit nur Messungen vor dem Bedampfvorgang mit einer großen zeitlichen Differenz zu den Probenmessungen zur Verfügung, wodurch das Spektrum zusätzlich noch von Schwankungen im Strahl beeinflusst wird. Dies ist bei den Spektren der Drähte 25, 27 und 29. Bei Draht 26 musste sogar auf ein Spektrum einer anderen Strahlzeit zurückgegriffen werden.

Die Spektren zu den Drähte 25 und 31 wurden mit einer zu geringen Auflösung von  $16\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen um die Absorptionsbande des Paraffins bei  $1472\text{ cm}^{-1}$  genau aufzulösen, deren Halbwertsbreite  $10\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Sie sind trotzdem in die Auswertung mit aufgenommen, da zu jedem der Drähte jeweils ein Spektrum vor Bedampfen des Paraffins existiert. Die während der Strahlzeit 0510 aufgenommen Spektren weisen im Vergleich zu den in 0507 und 0509 aufgenommenen Spektren eine zusätzliche Absorptionsbande bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  auf. Es wurde hier verschiedenes Paraffin aufgedampft. Das in 0507 und 0509 benutzte Paraffin weist diese Banden zwar auch auf, allerdings nur bei sehr hoher Konzentration.

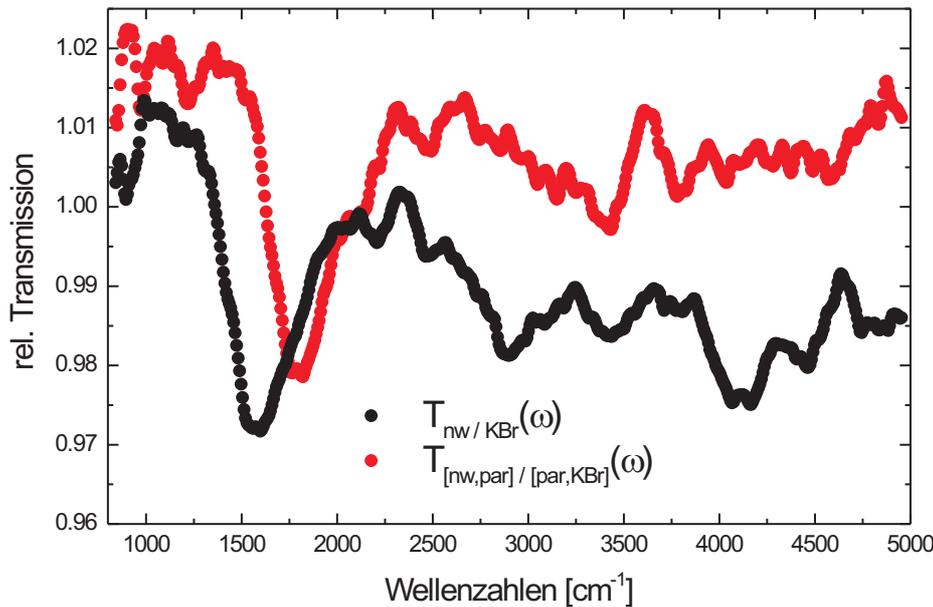
In der Strahlzeit 0510 wurde der dünnste (100 nm) mit Paraffin bedampfte Draht (30) untersucht. Im Falle einer Feldverstärkung erwartet man aus den Simulationen den größten Effekt (siehe Abbildung 4.11). Während der Auswertung stellte sich allerdings heraus, dass an keinem Draht gemessen wurde, sondern das resonanzähnliche Signal von Strahlinstabilitäten verursacht wurde.

### **Draht 31: Verschiebung der Drahtresonanzfrequenz, Globar**

Zu dem dicksten (210 nm) untersuchten Draht (31) existiert eine Messung mit dem Globar. Die Spektren sind in Abbildung 5.34 gezeigt. Das in Abbildung 5.34 als schwarze Kurve dargestellte IR-Spektrum ( $T_{[\text{nw}]/[\text{KBr}]}$ ) wurde vor dem Bedampfen aufgenommen. Das IR-Spektrum ( $T_{[\text{par,nw}]/[\text{KBr}]}$ ) nach Aufdampfen ist als rote Kurve abgebildet. Es ist bei beiden deutlich die Drahtresonanzfrequenz bei circa  $1543\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1740\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Durch das Aufbringen des Adsorbats verschiebt sich die Resonanzfrequenz zu kleineren Wellenzahlen. Das aufgrund der geringen Intensität des Globars tritt starkes Rauschen auf. Dies macht eine Identifikation der Paraffinschwingungsbanden im Resonanzgebiet unmöglich. Aus diesem Grund wird bei Draht 31 nur die Verschiebung der Drahtresonanzfrequenz nach Bedampfen ausgewertet.

### **Draht 25: Verschiebung der Drahtresonanzfrequenz, Synchrotron**

Draht 25 wurde sowohl mit Synchrotron als auch mit Globar vermessen. Es wird nur das Spektrum der Synchrotronmessung gezeigt (Abbildung 5.35), da bei der Globarmessung das Rauschen zu stark ist, um Aussagen treffen zu können. Es ist deutlich die Verschiebung der Drahtresonanzfrequenz zu erkennen. In  $T_{[\text{par,nw}]/[\text{KBr}]}$  ist neben der Paraffinschwingungsbande bei  $2930\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungsbande bei  $1470\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Allerdings ist zu beachten, dass nur mit einer Auflösung von  $16\text{ cm}^{-1}$  gemessen wurde, was zu einem Ausmieren der Bande führt und die dazugehörige Schwingungsfrequenz scheinbar verschiebt.

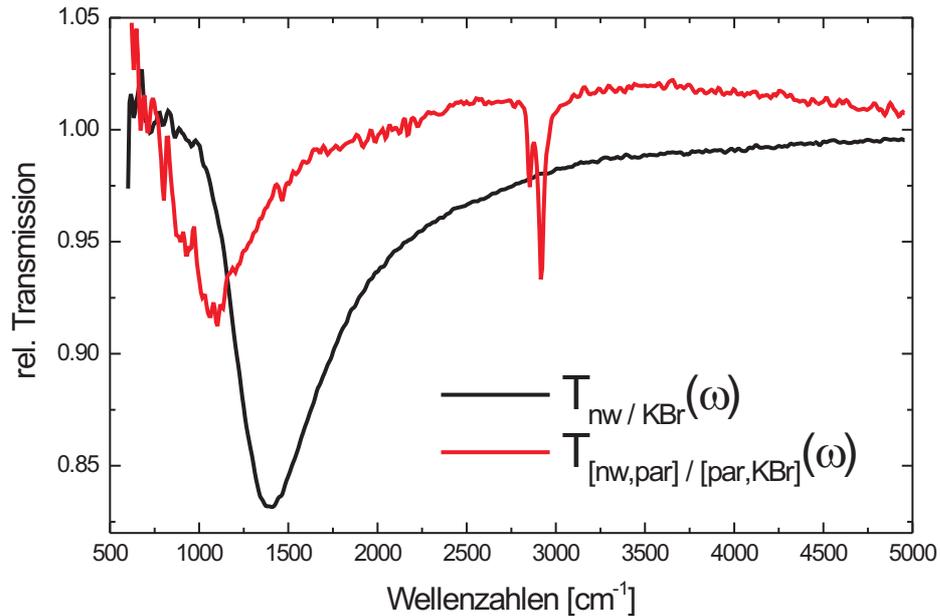


**Abbildung 5.34:** Mit dem Global vermessene IR-Spektren des gleichen Drahtes (Draht 31) vor (schwarze Kurve) und nach Bedampfen mit Paraffin (rote Kurve)

### Draht 26: Form der Paraffinschwingungsbande

Draht 26 wurde in Strahlzeit 0509 mit einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  untersucht. Die relative Transmission  $T_{[\text{par},\text{nw}]/[\text{par},\text{KBr}]}(\omega)$  in Abbildung 5.37.a zeigt die Drahtresonanzfrequenz auf deren Flanke sich die Absorptionsbande des Paraffins befindet. Die Schwingungsbande bei  $1470 \text{ cm}^{-1}$  weist eine von der Literatur (siehe Abbildung 3.6) abweichende Form auf, deren Ursprung entweder in einer Verschiebung der Resonanzfrequenz zwischen Proben und Vergleichspektrum, einer Modulation oder in einer Phasenverschiebung zwischen vom Draht gestreuten ( $E_{\text{sca}}$ ) und einfallendem Feld ( $E_{\text{in}}$ ) liegt (vgl. Diskussion 5.3.3). Bei circa  $4000 \text{ cm}^{-1}$  erkennt man die zweite Oberschwingung, bei circa  $5400 \text{ cm}^{-1}$  die dritte Oberschwingung. Die Schwingung bei  $\approx 6200 \text{ cm}^{-1}$  ist durch den Synchrotronstrahl verursacht und findet sich auch bei anderen Messungen wieder (vgl. Abschnitt 5.1.2). Sie kann vernachlässigt werden.

In Spektrum  $T_{[\text{par},\text{nw}]/[\text{KBr}]}(\omega)$  (schwarze Kurve in Abbildung 5.37) ist wegen Instabilitäten keine Drahtresonanz mehr zu erkennen. Die Paraffinschwingungsbande bei  $2930 \text{ cm}^{-1}$  ist sehr deutlich ausgeprägt, auch die Bande bei  $1470 \text{ cm}^{-1}$  ist gut zu erkennen. Die auch in Spektrum  $T_{[\text{par}]/[\text{KBr}]}(\omega)$  (rote Kurve) auftretenden Banden zwischen  $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  und  $3500 - 3800 \text{ cm}^{-1}$  kommen durch die Absorption von Wasser zu Stande. Sie sind deshalb so deutlich ausgeprägt, da als Referenzspektrum eine Messung aus der Strahl-



**Abbildung 5.35:**  $\omega_{\text{res}} = 1326 \text{ cm}^{-1}$  vor Bedampfen mit Paraffin (schwarze Kurve) und  $\omega_{\text{res}}^{\text{par}} = 981 \text{ cm}^{-1}$  nach Bedampfen mit Paraffin (rote Kurve)

zeit 0510 verwendet wurde. Die dadurch verursachten Schwankungen mussten in Kauf genommen werden, da aus der Messzeit 0509 kein Referenzspektrum auf KBr mit einer Auflösung von 2 Wellenzahlen existiert.

## Übersicht

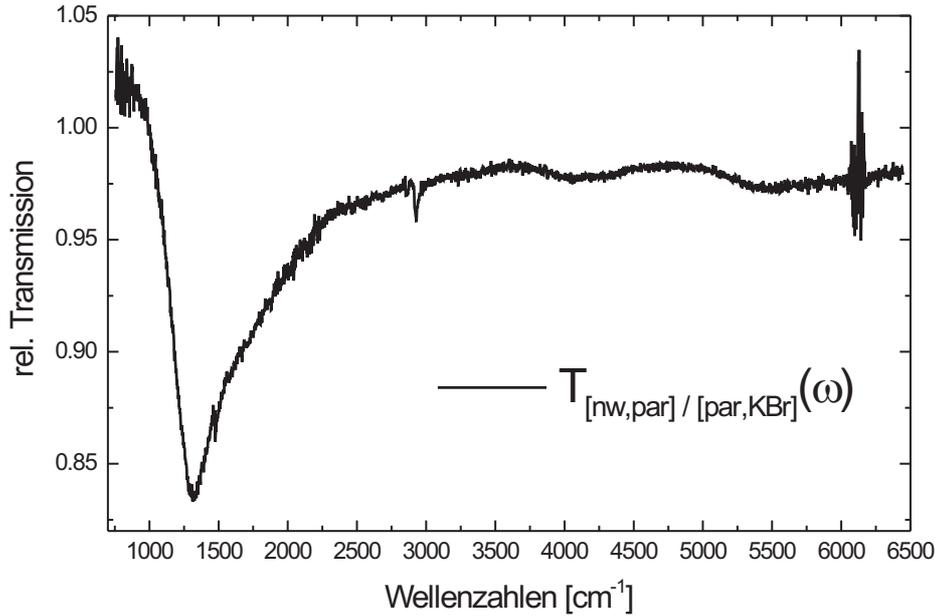
Die nach einer Grundlinienkorrektur (siehe Abschnitt 5.3.1) aus den Spektren abgelesene Extinktion der jeweiligen Paraffinbande ist in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

### 5.3.3 Diskussion

Es wird in diesem Abschnitt zuerst auf den Einfluss des Paraffins auf die Resonanzfrequenz des Drahtes eingegangen. Danach wird der Einfluss des Drahtes auf die Paraffinbanden anhand deren Form und Intensität diskutiert.

#### **Einfluss des Paraffins auf die Resonanzfrequenz des Nanodrahtes**

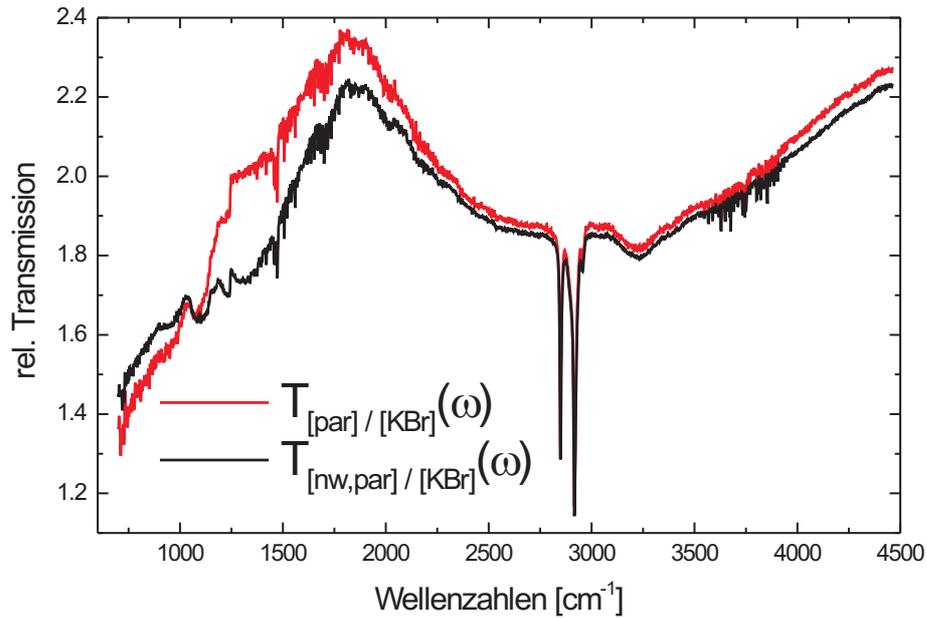
Wie in Abschnitt 5.1.3 gesehen, beeinflusst auch das den Draht umgebende Medium die Resonanzfrequenz. Abbildung 5.34 bis 5.35 zeigen jeweils zwei Spektren des gleichen Drahtes, einmal vor Bedampfen mit Paraffin (schwarze Kurve) und nach Bedampfen



**Abbildung 5.36:** Relative Transmission  $T_{[\text{par},\text{nw}]/[\text{par},\text{KBr}]}(\omega)$  über der Wellenzahl. In Abbildung 5.38 ist ein vergrößerter der Absorptionsbande bei  $1470 \text{ cm}^{-1}$  zu finden

mit Paraffin (rote Kurven). Es ist deutlich eine Differenz zwischen den beiden Resonanzfrequenzen zu sehen. Ist die Probe mit Paraffin bedampft verschiebt sich die Resonanzfrequenz zu kleineren Wellenzahlen. Für den nicht bedampften Fall liegt der Draht auf dem Substrat und ist teilweise von Luft umgeben, man betrachtet das den Draht umgebende System Luft-KBr als ein Medium mit einer effektiven Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\text{eff}}^{\text{KBr/Luft}} = 1.67$  (siehe Gleichung 3.7). Nach Aufbringen von Paraffin wird der Golddraht im optimalen Fall, welcher hier angenommen wird, komplett von Paraffin bedeckt. Es entsteht ein neues effektives Medium mit Paraffin ( $\epsilon_{\text{Paraffin}} = 2.02$ ) anstelle von Luft. Somit erhält man eine neue effektive Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\text{eff}}^{\text{KBr/Par}} = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{KBr}} + \epsilon_{\text{Par}}) = 2.17$  (vgl. Gleichung 3.7), welche zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz führt. Schätzt man mit Gleichung 5.5 die erwartete Resonanzfrequenz  $\omega_{\text{res}}^{\text{Par}}$  ab, so erhält man folgende Beziehung:

$$\frac{\omega_{\lambda/2}^{\text{Par}}}{\omega_{\lambda/2}} = \frac{\sqrt{\epsilon_{\text{eff}}^{\text{KBr/Luft}}}}{\sqrt{\epsilon_{\text{eff}}^{\text{KBr/Par}}}} = 0.875$$



**Abbildung 5.37:**  $T_{[\text{par},\text{nw}]/[\text{KBr}]}(\omega)$  (schwarze Kurve): die Drahtresonanz ist nicht mehr zu erkennen

Die Resonanzfrequenzen  $\omega_{\text{res}}^{\text{Par}}$  und  $\omega_{\text{res}}$  wurden aus dem Fit erhalten. Aus den Messungen erhält man für Draht 25 den Wert  $\frac{\omega_{\text{res}}^{\text{Par}}}{\omega_{\text{res}}} = 0.74 \pm 0.04$ , für Draht 24  $\frac{\omega_{\text{res}}^{\text{Par}}}{\omega_{\text{res}}} = 0.89 \pm 0.06$  den Wert, was qualitativ übereinstimmt. Der Fehler für Draht 24 ist größer, da es sich hier um eine Globarmessung mit stärkerem Rauschen handelt. Es zeigt sich hier nochmals deutlich, dass die Resonanzfrequenz in starken Maß von der dielektrischen Funktion des umgebenden Mediums abhängt.

### Einfluss des Drahtes auf die Form der Absorptionsbanden

In Abbildung 3.6 ist die gewöhnliche Form des Absorptionspeaks bei  $1473 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Abweichend hiervon stellt sich scheinbar der Absorptionspeak im relativen Transmissionspektrum  $T_{[\text{par},\text{nw}]/[\text{par},\text{KBr}]}$  des Drahtes 26 dar. Ein vergrößerter Ausschnitt ist in Abbildung 5.38 gezeigt. Die Form kann durchaus in Verbindung mit einer Feldverstärkung stehen. Betrachtet man einen Paraffinfilm auf KBr ohne Draht so ist das Feld  $E_{\text{par}}$  am Ort der Absorptionsschwingung durch das elektrische Feld  $E_{\text{in}}$  der einfallenden Welle gegeben. Das Profil der Absorptionsbande ist wie gewöhnlich eine Lorentzkurve (durchgezogene Linie in Abbildung 5.39.c), was durch die Annahme eines harmonischen Oszillators leicht hergeleitet werden kann. Befindet sich jetzt der in Resonanz schwingende Draht zusätzlich in diesem System spürt die Absorptionsschwingung nicht nur das elektrische Feld  $E_{\text{in}}$  der einfallenden Welle sondern auch das am Draht gestreute

**Tabelle 5.2:** Extinktion der Paraffinbanden für die untersuchten Drähte

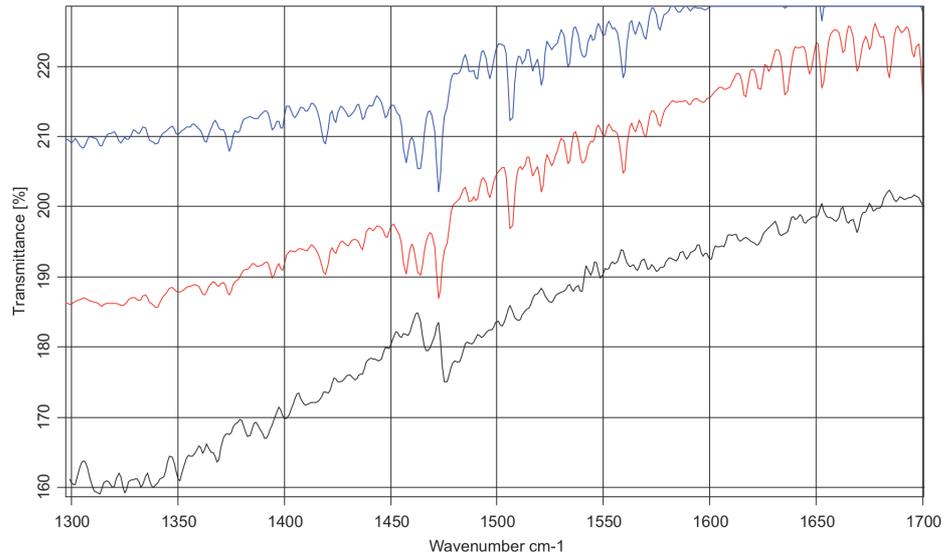
| Draht | $T_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{1470}$ | $T_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{1470}$ | $T_{[\text{par},\text{nw}]/\text{KBr}}^{1710}$ | $T_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{1710}$ | $T_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{2930}$ | $I_{[\text{par}]/\text{KBr}}^{2930}$ |
|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 25    | 12.3                                 | 13.3                                 | -  | -                                    | 68.8                                 | 71.4                                 |
| 26    | 6.5                                  | 7.6                                  | -  | -                                    | 38.3                                 | 37.8                                 |
| 27    | 4.4                                  | 5.2                                  | 8.1  | 10.0                                 | 34.1                                 | 38.7                                 |
| 28    | 4.4                                  | 4.8                                  | 6.3  | 6                                    | 37.4                                 | 37.1                                 |
| 29    | 14.9                                 | 14                                   | 22.2   | 22.7                                 | 55.9                                 | 65.1                                 |

elektrische Feld  $E_{\text{sca}}$ . Die beiden Felder überlagern sich nicht zwingend phasengleich, es kommt zu einer Phasenverschiebung zwischen einfallendem und gestreutem Feld. Man schreibt  $E_{\text{par}} = E_{\text{in}}e^{i\phi}$ , wobei  $\phi$  die Phasenverschiebung zwischen einfallender und durch den Draht gestreuter Welle angibt. Man führt nun ausgehend von einem harmonischen Oszillator eine Herleitung der Lorentzkurve durch. Durch den zusätzlichen imaginären Anteil des Feldes  $E_{\text{par}}$  führt dies zu einem zusätzlichen imaginären Anteil in der Polarisation und damit zu einer Änderung des Linienprofils der Absorptionsschwingung. In Abbildung 5.39.c ist das Absorptionsprofil für verschiedene  $\phi$  gerechnet. Im ersten Fall ist die Phasenverschiebung zwischen einfallendem  $E_i$  und gestreutem Feld  $E_{\text{sca}}$  0, man erhält das Lorentzprofil (durchgezogene Kurve). Nimmt man eine Phasenverschiebung von  $\phi \neq 0$  an, erhält man die gezeigte asymmetrische Linienprofile (gepunktete Kurven), was dem gemessenen Profil in Abbildung 5.38 gleicht. Eine asymmetrische Linienform aufgrund von Phaseneffekten ist bei den Messungen allerdings auszuschließen, da eine solche Linienform auch bei Probenmessung  $T_{[\text{par},\text{nw}]/\text{KBr}}$  (blaue Kurve in Abbildung 5.39) auftreten sollte. Dies ist nicht der Fall.

Da aus der relativen Transmissionsmessung  $T_{[\text{par},\text{nw}]/[\text{par},\text{KBr}]}$  KBr ein Lorentzprofil als Peakform resultiert liegt es nahe, dass die unterschiedliche Form der Kurve aus der Division durch die Vergleichsmessung resultiert. Liegen die Maxima der Absorptionsbanden nicht genau bei der gleichen Wellenzahl, kann bei Division die beobachtet Form entstehen, was in Abbildung 5.39.a) anhand von zwei lorentzförmigen Absorptionsprofilen demonstriert ist. Der Abstand der Peaks in Abbildung 5.39.b ist ein Maß für den Abstand der beiden Maxima der Gaußpeaks. Aus dem Wellenzahlenabstand ( $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$ ) der asymmetrischen Struktur in Abbildung 5.38 würde man eine Verschiebung von  $10 \text{ cm}^{-1}$  der Absorptionsbanden zwischen  $T_{[\text{par},\text{nw}]/[\text{KBr}]}$  (rote Kurve) und  $T_{[\text{par}]/[\text{KBr}]}$  (blauen Kurve) erwarten. Dies ist nicht der Fall.

Ein weiterer Ansatz die asymmetrische Form der Absorptionsbande zu erklären sind die Wasserbanden. Sie können je nach Konzentration zu verschiedenen Kurvenverläufen führen, was durch das Auftreten eines scheinbaren dritten Peaks der Paraffinbande (Abbildung ,  $\omega = 1455 \text{ cm}^{-1}$  ) bestätigt wird. Er ist nicht durch Paraffin bedingt, sondern ein Ergebnis verschieden starker Wasserkonzentrationen.

Betrachtet man Absorptionspeaks im Resonanzbereich der anderen Spektren, sind nur lorentzförmige Linienprofile zu finden. Ein Einfluss der Phasenverschiebung auf die



**Abbildung 5.38:** Im Transmissionsspektrum  $T_{[par,nw]/[par,KBr]}$  (schwarze Kurve) stellt man eine asymmetrische Schwingungsbandenform fest. Sie ist vergrößert dargestellt. Zum Vergleich  $T_{[par,nw]/[KBr]}$  (rote Kurve) und  $T_{[par]/[KBr]}$  (blauen Kurve)

Form der Paraffinabsorptionsbande konnte nicht gefunden werden.

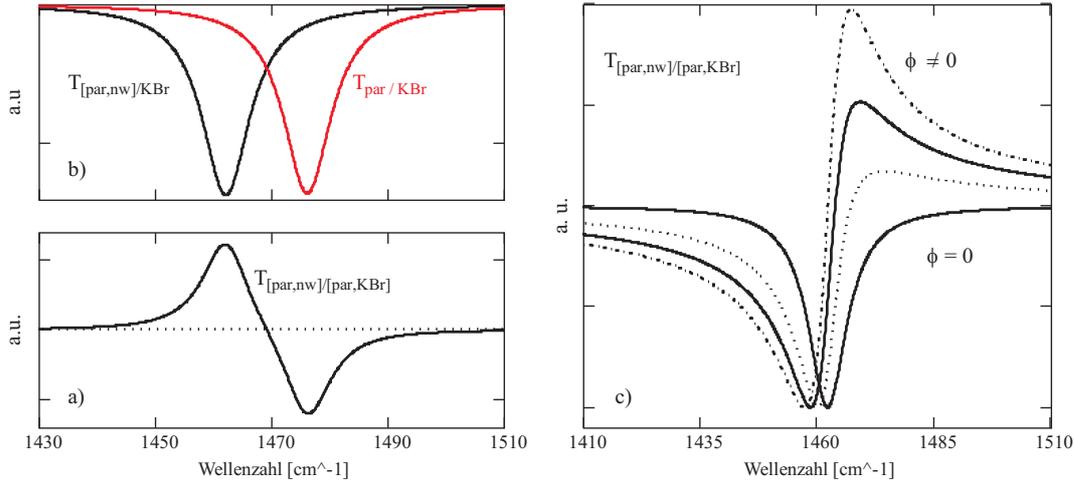
### Einfluss des Drahtes auf die Intensität der Absorptionsbanden

In Tabelle 5.3 sind die Verhältnisse  $p_{1470} = v_{[par,nw]/KBr}^{1470}/v_{[par]/KBr}^{1470}$  und  $p_{1710} = v_{[par,nw]/KBr}^{1710}/v_{[par]/KBr}^{1710}$  (z. Definition siehe Abschnitt 5.3.1) aufgelistet. Für  $p > 1$  kommt eine Feldverstärkung

**Tabelle 5.3:** Verhältnisse der Schwingungsbanden

| Draht | $p_{1470}$  | $p_{1710}$  |
|-------|-------------|-------------|
| 25    | <b>0.95</b> | -           |
| 26    | <b>0.85</b> | -           |
| 27    | <b>1</b>    | <b>0.92</b> |
| 28    | <b>1</b>    | <b>1.06</b> |
| 29    | 1.2         | <b>1.13</b> |

durch die Streuung am Draht in Frage, da das Extinktionsverhältnis  $v_{[par,nw]/KBr}^{1470}$  bei der Probenmessung größer ist als das Extinktionsverhältnis  $v_{[par]/KBr}^{1470}$  bei der Vergleichsmessung. Die fettgedruckten Zahlen in Tabelle 5.38 zeigen an, für welche Schwingungsbande man eine Verstärkung ( $p > 1$ ) erwartet. Es ist zu erkennen, dass keine signifikanten Abweichungen von  $p = 1$  auftreten. Betrachtet man das Verhältnis bei Draht 25 und 26



**Abbildung 5.39:** a) Lorentzprofile verschiedener mit verschiedenen Resonanzfrequenzen b) Auftreten von asymmetrischer Peakform durch Division zweier Lorentzprofile c) Einführung einer Phasenverschiebung  $\phi$  zwischen einfallendem und durch den Draht gestreutem Feld. Für  $\phi = 0$  erhält man ein Lorentzprofil (durchgezogene Linie) für  $\phi \neq 0$  je nach Verschiebung asymmetrische Profile (gepunktete Linien)

und  $p_2$  bei Draht 27 so ist zu erkennen, dass sogar eine scheinbare Minderung der Intensität auftritt. Bei Draht 27 würde man für die Absorptionsbande keine Verstärkung erwarten, da sie außerhalb der Drahtresonanz liegt. Allerdings scheint hier die Absorption verstärkt. Mit Hilfe dieses Ergebnisses schätzt man einen Fehler ab. Innerhalb der Fehlerschranken befinden sich alle gemessenen Intensitätswerte, so dass sich keine Feldverstärkung nachweisen lässt.

Eine kurze Abschätzung zur Stärke des erwarteten Signals aus geometrischen Überlegungen verdeutlicht dies. Hierzu betrachtet man einen Draht der Länge  $L = 3.2 \mu\text{m}$  mit Durchmesser  $D = 200 \text{ nm}$  dessen Enden abgerundet sind mit dem Volumen  $V_{\text{nw}}$ . Um diesen Draht soll ein Rechteck mit dem Volumen  $V_{\text{Quader}} = abc$  mit  $a = L + 2d$ ,  $b = L + 2d$  und  $c = L + d$  gelegt sein. Mit  $V_{\text{par}} = V_{\text{Quader}} - V_{\text{nw}}$  bezeichnet man das Volumen, welches mit Paraffin ausgefüllt ist. Desweiteren sei  $V_{\text{beam}}$  das mit Paraffin ausgefüllte Volumen, welches durch den Strahl (Strahlfläche  $A_{\text{spot}}$ ) ausgeleuchtet wird. Man bildet nun das Verhältnis von

$$\frac{V_{\text{par}}}{V_{\text{beam}}} = \frac{V_{\text{Quader}} - V_{\text{nw}}}{V_{\text{beam}}} = \frac{(L + 2d)(D + 2d)(D + d) - \left[ \frac{4}{3}\pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 + (L - D)\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \right]}{A_{\text{spot}}h} \quad (5.11)$$

Mit  $h$  ist die Schichtdicke des Paraffins bezeichnet. Die Abschätzung wurde exemplarisch anhand von Draht 26 mit dem Ergebnis  $\frac{V_{\text{par}}}{V_{\text{beam}}} = 0.12$  durchgeführt. Hierbei wurde

in Näherung die Schichtdicke des Paraffinfilms im durch den Strahl ausgeleuchteten Bereich als homogen ( $h = 0.5 \mu\text{m}$ ) angenommen. Zudem wurde auch  $d = 0.5 \mu\text{m}$  angenommen. Das heißt auf der anderen Seite auch, dass sich kein Paraffin außerhalb des definierten Quaders befindet.

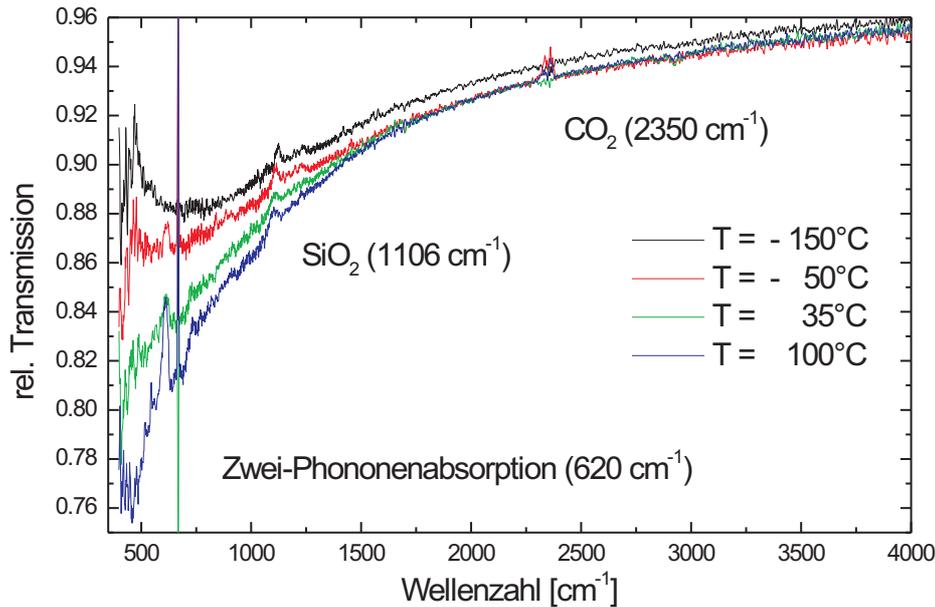
Aus den MWS-Simulationen zur Nahfeldverstärkung (vgl. Kapitel 4) kann man eine mittlere Feldverstärkung  $\tilde{p}_{\text{Quader}}$  für den Quader errechnen. Sie beträgt  $\tilde{p}_{\text{Quader}} = 3.67$ . Das heißt, in dem durch den Quader ausgezeichneten Volumen ist das elektrische Feld der einfallenden Welle im Mittel um Faktor 3.67 größer als das elektrische Feld der einfallenden Welle. Außerhalb des Quaders soll die mittlere Feldverstärkung als  $\tilde{p}_{\text{rest}} = 1$  angenommen werden. Somit errechnet man mit  $\frac{V_{\text{par}}}{V_{\text{beam}}} = 0.12$  eine mittlere Feldverstärkung  $\tilde{p}_{\text{beam}}$  für das vom Strahl ausgeleuchtete Paraffinvolumen  $V_{\text{beam}}$ . Man erhält  $\tilde{p}_{\text{beam}} = 1.29$ . Der Paraffinschwingungsbande in der Drahtresonanz sollte im Vergleich zur Referenzmessung 1.29 fachstärker angeregt werden. Die erwartete Verstärkungswert  $\tilde{p}_{\text{beam}}$  liegt ein wenig oberhalb der Meßwerte ( $p_{1470}$  und  $p_{1710}$ ), sollte also prinzipiell nachgewiesen werden können. Allerdings ist die Abschätzung nur eine Näherung, da die Dicke der Paraffinschicht nicht bekannt ist.

Aus diesen Überlegungen wird deutlich, dass man zur Beobachtung von Nahfeldverstärkungseffekten, eine möglichst dünne Adsorbatschicht auf den Draht aufbringen sollte. Für dünne Adsorbatschichten wächst die mittlere Feldverstärkung  $\tilde{p}_{\text{Quader}}$  deutlich an (vgl. Abbildung 4.9). Dies sollte für folgende Messungen berücksichtigt werden.

## 5.4 Untersuchung des spezifischen Widerstandes an Draht-Ensembles

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen des spezifischen Widerstandes wurden in 12 verschiedenen Messreihen (FNSi01 bis FNSi12) durchgeführt. Es wurden hierbei Draht-Ensembles mit verschiedenen dicken Drähten (50 nm, 100 nm und 200 nm) betrachtet. Im folgenden Abschnitt sind exemplarisch die Rohdaten der Messreihe FNSi11 (50 nm – Drähte) präsentiert. Es wird auf eine ausführliche Darstellung und Diskussion verzichtet, da diese den Rahmen der Arbeit sprengen würde.

Als Substrat für die Golddrähte dient ein Siliziumwafer (für Eigenschaften des verwendeten Siliziums siehe [25]). Es werden abwechselnd Spektren an Probenposition (Golddrähte auf Silizium) und Referenzposition (reines Silizium) aufgenommen (vgl. Abschnitt 3.3.4). Abbildung 5.40 zeigt die relativen Transmissionspektren  $T_x(\omega)$  über der Wellenzahl ( $500 \text{ cm}^{-1}$  bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ), wobei  $x$  die jeweilige Temperatur, bei der das IR-Spektrum aufgenommen wurde, angibt. Der Bereich oberhalb von  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ist nicht dargestellt, da er keine für die Messung relevanten Informationen erhält (vgl. Abbildung 3.11). Es soll zuerst das Verhalten für das IR-Spektrum bei  $T = 35^\circ \text{C}$  (grüne Kurve) betrachtet werden. Man erkennt den für Metalle typischen Abfall der Transmission  $T_{35}(\omega)$  zu kleinen Wellenzahlen [15]. Die Transmission nähert sich für höhere Wellenzahlen der relativen Transmission  $T_{35}(\omega) = 0.97$  an. Man beobachtet einen Offset von circa 3%. Er



**Abbildung 5.40:** IR-Spektren eines 50 nm –Draht-Ensemble in Abhängigkeit der Temperatur. Gemessen wurde mit einer Apertur von 0.5 mm (entspricht einer kreisförmigen Spotgröße mit Durchmesser  $D_{\text{Spot}} \approx 0.8 \text{ mm}$  auf der Probe) und einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

kommt durch die je nach Orientierung des Drahtes zum einfallenden elektrischen Feld verschiedenen Extinktionsbeiträge zu Stande (vgl. Abbildung 2.9). Dies soll hier nicht weiter vertieft werden.

Allen Spektren gemeinsam ist die  $\text{CO}_2$ –Schwingungsbande bei circa  $2350 \text{ cm}^{-1}$ . Die Schwingungsbande bei  $1106 \text{ cm}^{-1}$  weist auf eine unterschiedlich dicke Siliziumoxidschicht ( $\text{SiO}_2$ ) an Proben und Referenzposition hin (vgl. Abschnitt 3.2.1). In  $T_{100}(\omega)$  tritt der Zwei-Phononenpeak ( $\approx 620 \text{ cm}^{-1}$ ) relativ stark in Erscheinung. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Temperatur an der Probenposition nicht gleich der Temperatur an der Referenzposition ist (vgl. Abschnitt 3.3.5). In dem IR-Spektrum sind also zusätzlich zu dem Signal, welches durch die Golddrähte verursacht ist, noch temperaturabhängige Effekte des Siliziums vorhanden. Bei einer zukünftigen Auswertung ist dies zu beachten. Der Peak bei circa  $670 \text{ cm}^{-1}$  trat während den Messreihen FNSi11 und FNSi12 erstmalig auf. Bei den vorherigen Messreihen ist er nicht zu beobachten. Er konnte bis jetzt noch nicht identifiziert werden.

Für die IR-Spektren verschiedener Temperaturen erkennt man unterschiedliche Kurvenverläufe. Im Bereich von  $\omega < 1500 \text{ cm}^{-1}$  nimmt die relative Transmission mit steigender Temperatur ab. So ist beispielsweise die Transmission  $T_{-150}(\omega)$  stärker als  $T_{35}(\omega)$ . Man

erkennt also eine temperaturabhängige Transmissionsänderung. Im Rahmen des Drudemodells (vgl. Abschnitt 2.2.1) kann eine solche Änderung der Kurvenverläufe auf eine Änderung der Stoßrate ( $\omega_\tau$ ) zurückgeführt werden. Anhand der IR-Spektren kann also qualitativ auf eine Änderung der Leitfähigkeit geschlossen werden.

Zur quantitativen Auswertung wird an die erhaltenen IR-Spektren mittels SCOUT [38] ein Transmissionspektrum angefügt. Im Rahmen dieses Fits werden die IR-spektroskopischen Eigenschaften von Gold durch das Drudemodell beschrieben. Zudem sind die genauen Eigenschaften des Siliziumsubstrat (rauhe Oberfläche, Multiphononenabsorption, Temperaturabhängigkeit) zu berücksichtigen. Aus dem Fit kann die Stoßrate  $\omega_\tau$  bestimmt werden. Auf diese Weise können die Stoßraten ( $\omega_\tau$ ) der Messungen an Draht-Ensembles verschiedenen Durchmessers (50 nm, 100 nm und 200 nm) miteinander verglichen werden. Somit ist eine Darstellung des spezifischen Widerstandes der Gold-Nanodrähte in Abhängigkeit des Durchmessers und der Temperatur möglich. Dies ist in der Arbeit nicht durchgeführt.

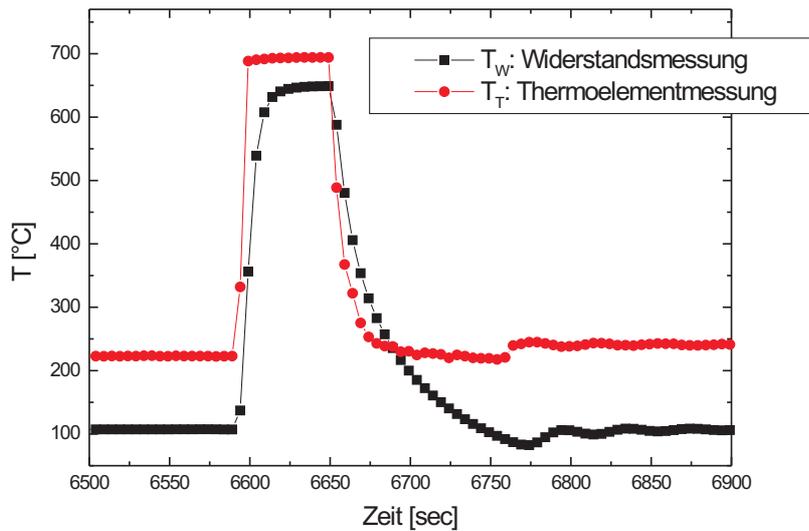
## 5.5 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität von Gold-Nanodrähten wurde in den Messreihen FNSi09 und FNSi11 an Draht-Ensembles mit jeweils verschiedenen Drahtdurchmessern (100 nm und 50 nm) untersucht. Es sollen nur die Ergebnisse vorgestellt werden. Eine weiterführende Betrachtung findet man im Anhang. Desweiteren werden ausschließlich die Ergebnisse der gepulsten Messmethode behandelt, da eine kontinuierliche Erhöhung der Temperatur (Temperaturrampe) für die IR-Messungen keine aussagekräftigen Ergebnisse lieferte (vgl. Abschnitt 3.3.4). Die mittels Thermoelement gemessenen Temperaturen  $T_T$  dienen zur Regelung der Temperatur.

Die Probleme schlechter Kontaktierung der Tantalklammer an dem Siliziumwafer (vgl. Abschnitt 3.3.3) werden in FNSi11 deutlich. Hier unterscheiden sich  $T_W$ , die über den Siliziumwiderstand bestimmte Temperatur (vgl. Gleichung 3.11), und  $T_T$  sehr deutlich (bis zu 100° K). Während bei der Widerstandsmessung die maximale Temperatur des Pulses relativ schnell erreicht wird und danach konstant bleibt (siehe Abbildung 5.41), erreicht man bei der Thermoelementmessung erst langsam einen stationären Zustand. Die Tantalklammer hat schlechten Kontakt mit dem Siliziumsubstrat und erwärmt sich erst langsam mit einer Zeitverzögerung. Aus diesem Grund wird bei der Auswertung soweit möglich die Temperatur  $T_W$  verwendet. Für  $T > 500^\circ \text{C}$  gilt  $T = T_W$ , für kleinere Temperaturen  $T = T_T$ .

### 5.5.1 IR-Spektroskopie

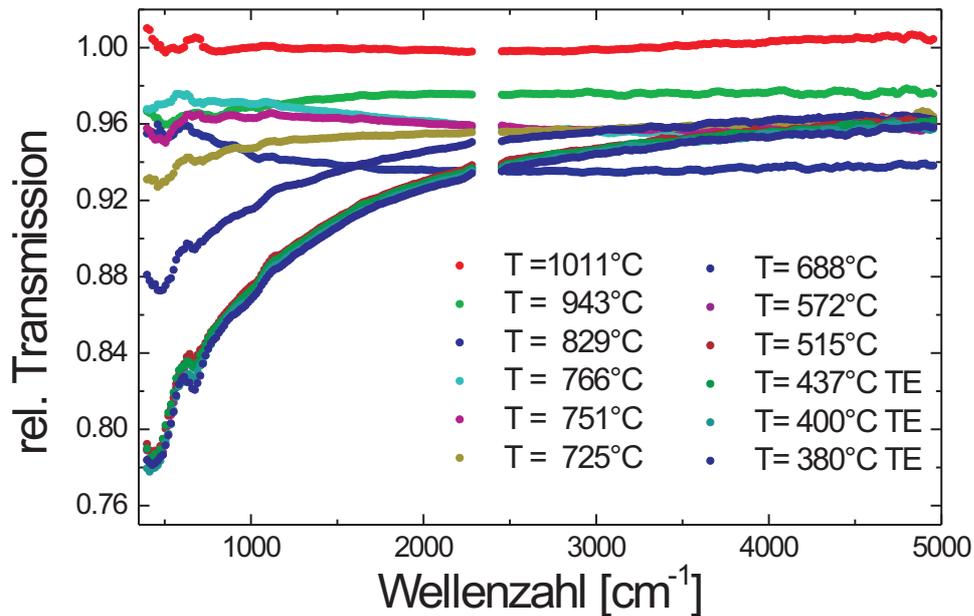
Es werden hier exemplarisch die IR-Spektren der Messreihe FNSi11 (50 nm –Drähte) vorgestellt. Die IR-Spektren der Messreihe FNSi09 zeigen prinzipiell den gleichen Ver-



**Abbildung 5.41:** Als Temperatur  $T$  ist die maximale Temperatur des Pulses angegeben. Als Pulsdauer  $\tau_{\text{Puls}}$  sei die Zeitspanne definiert, in der die Temperatur weniger als  $6^\circ\text{K}$  von der maximalen Temperatur  $T$  des Pulses abweicht. Im den Messreihen FNSi09 und FNSi11 bestimmt sich  $\tau_{\text{Puls}}$  zu  $45 - 50\text{ s}$  bzw.  $40 - 50\text{ s}$  (Aufnahmeintervall  $5\text{ s}$ ).

lauf und sind im Anhang zu finden. Die jeweilige Temperatur des Heizpulses ist mit  $T$  bezeichnet.

Abbildung 7.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der relativen Transmissionspektren  $T(\omega)$  für ein Draht-Ensemble mit  $50\text{ nm}$ -Drähten. Als Probenposition wurde ein mit Golddrähten bedeckter Bereich gewählt, die Referenzmessung wurde auf reinem Silizium durchgeführt (vgl. 3.3.4). Bis nach dem gepulsten Heizen auf  $T = 572^\circ\text{C}$  ändert sich der Verlauf der IR-Spektren nicht: die Transmission ist im niederfrequenten IR geringer als im hochfrequenten,  $T(\omega)$  hat eine positive Steigung. Erst nach Heizen auf  $T = 688^\circ\text{C}$  nimmt erstmalig die Transmission im niederfrequenten Bereich zu, die Steigung von  $T(\omega)$  wird geringer. Die Abnahme der Transmission im niederfrequenten Bereich setzt sich nach dem Puls mit  $T = 725^\circ\text{C}$  fort. Nach dem Heizen auf  $T = 751^\circ\text{C}$  ändert sich die Form der Kurve. Die Steigung wird negativ, die Kurve fällt zu hohen Frequenzen hin ab, was sich für  $T = 766^\circ\text{C}$  fortsetzt. Nach einem weiteren Heizpuls ( $T_W = 829^\circ\text{C}$ ) sinkt die gesamte Transmission ab, der zuvor beobachtete Verlauf mit negativer Steigung bleibt gleich. Nach dem Heizen auf  $T = 943^\circ\text{C}$  ändert sich der spektrale Verlauf der Kurve scheinbar wieder.  $T(\omega)$  fällt zu kleinen Wellenzahlen ab. Aufgrund der geringen Intensität ( $< 1.5\%$ ) kann angenommen werden, dass die Kurvenform aus Temperaturunterschieden des Siliziumwafer resultiert (siehe 3.3.5). Nach Heizen auf  $T = 1011^\circ\text{C}$  wird die  $100\%$ -Linie erreicht. Es ist kein Einfluß von Gold auf



**Abbildung 5.42:** IR-Spektren (*scans*: 300, Auflösung: 8 cm<sup>-1</sup>, Apertur 0.5) nach Hochziehen auf verschiedene Temperaturen. Zur besseren Übersicht wurden die Spektren geglättet. Zudem ist die CO<sub>2</sub>-Schwingungsbande (2350 cm<sup>-1</sup>) entfernt.

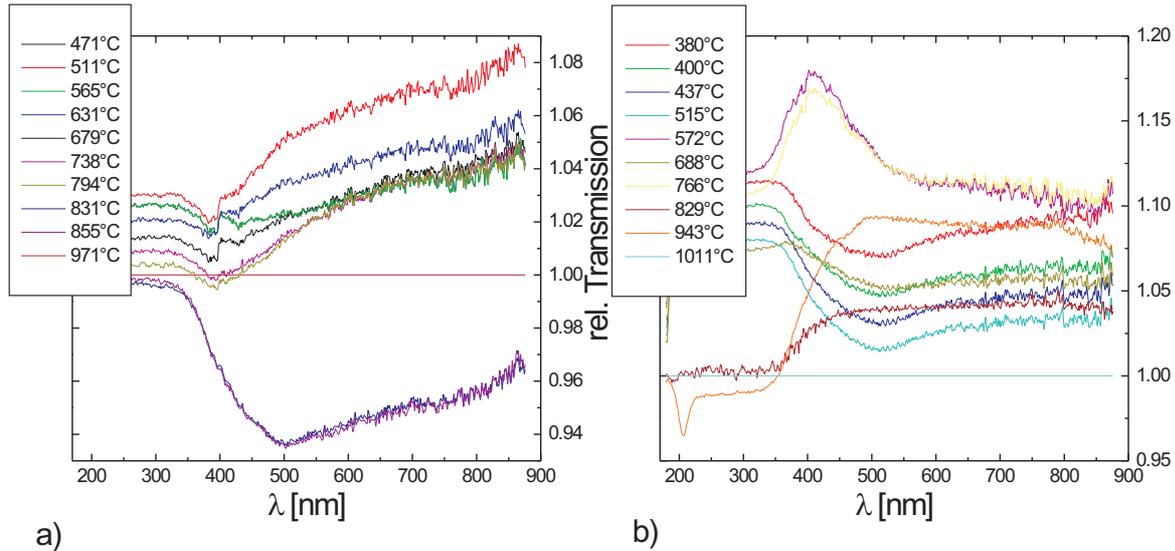
die IR-Spektren mehr zu erkennen.

Eine mögliche Erklärung des beobachteten Verhaltens der IR-Transmissionsspektren bietet eine vergleichende Betrachtung zum Wachstum von dünnen Filmen auf Substraten [15]. In einer weiterführenden Betrachtung (siehe Anhang) ist dies dargestellt.

### 5.5.2 Visuelle Spektroskopie

Parallel zu den Infrarotmessungen wurde visuelle Reflexionsspektroskopie betrieben. Die so erhaltenen Spektren zeigen ein dem schwarzen Strahler ähnliches spektrales Verhalten [25]. Kleine Änderungen im Verlauf sind kaum sichtbar, so dass die Methode der relativen Reflexionsspektroskopie angewandt wird. Als Referenzspektrum bei den vorgestellten Messungen dient das visuelle Spektrum der jeweiligen Messreihe nach Heizen auf die höchste Temperatur ( $T = 950^\circ\text{C}$  bzw.  $T = 1011^\circ\text{C}$ ).

Für die im Durchmesser 100 nm bzw. 50 nm dicken Drähte ergeben sich die in Abbildung 5.43.a bzw. 5.43.b gezeigten relativen Reflexionsspektren. Unterhalb von circa



**Abbildung 5.43:** VIS-Spektren der relativen Reflektionsspektroskopie in den Messreihen FN-Si09 (a) und FN-Si11 (b)

330 nm liefert die Strahlungsquelle kein Signal, weshalb der Bereich von der Betrachtung ausgeschlossen wird. Die VIS-Spektren der Messreihe FN-Si09 (100 nm – Drähte) weisen alle einen Peak zwischen 430 nm und 500 nm auf, der sich für höhere Temperaturen zu größeren Wellenlängen verschiebt. Für die VIS-Spektren der Messreihe FN-Si11 (50 nm – Drähte) kann keine eindeutiges Verhalten abgelesen werden. Es treten hier unterschiedlichste Spektrenformen auf. Es ist fraglich inwiefern die gezeigten spektralen Verläufe durch Gold verursacht sind oder durch äußere Einflüsse (Tageslicht, Ein- Ausschalten der Laborbeleuchtung etc.) zu Stande kommen. Aus diesen Gründen werden die Ergebnisse der optischen Spektroskopie nicht weiter behandelt.



# 6 Zusammenfassung

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde IR-spektroskopische Untersuchungen an Gold-Nanodrähten durchgeführt. Einzelne Drähte wurden IR-mikroskopisch an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA untersucht. Die Experimente zum spezifischen Widerstand und thermischer Stabilität von Golddraht-Ensembles wurden unter UHV-Bedingungen am Kirchhoff-Institut für Physik durchgeführt.

## IR-Mikroskopie einzelner Drähte

Bei der IR-Spektroskopie an einzelner Gold-Nanodrähte wurden im IR-Spektrum Resonanzen beobachtet. Zur Beschreibung der asymmetrischen Form der Drahtresonanzen eignet sich ein fanoartiges Linienprofil, welches an die experimentellen Daten angefügt wurde. So können die charakteristische Größen der Drahtresonanz (Resonanzfrequenz, Halbwertsbreite etc. ) extrahiert werden. Für die Resonanzfrequenz zeigt sich ein abweichendes Verhalten von der wohlbekanntem Beziehung  $L = \lambda/2$ . Die Abweichungen schreibt man einem effektiven Medium (KBr-Luft), welches den Draht umgibt, und der Geometrie des Drahtes zu. Aus der Betrachtung der Halbwertsbreite konnte geschlossen werden, dass die Halbwertsbreite im Wesentlichen von elektromagnetischen Eigenschaften dominiert wird. Auch bei der Betrachtung der Streuquerschnitte zeigt sich, dass die Materialeigenschaften des Drahtes in erster Näherung keinen Einfluss haben. Es scheint als wären die Eigenschaften der Resonanz hauptsächlich durch elektromagnetische Eigenschaften gegeben. Wenn überhaupt, spielen Materialeigenschaften nur eine untergeordnete Rolle. Das Auftreten der nichtdipolaktiven ersten Oberschwingung sowie das Auftreten einer geringen Extinktion für senkrecht (zur langen Drahtachse) polarisiertes Licht, kann mit Hilfe des experimentellen Aufbaus geklärt werden.

Das hyroskopische Verhalten des KBr erschwerte die Messungen. Aufgrund dessen wurde in einer weiteren Strahlzeit bei ANKA (Januar 2006) Zinksulfid (ZnS) als Substrat für die Gold-Nanodrähte verwendet. Es zeigt ein wesentlich stabileres Verhalten. Die Ergebnisse dieser Strahlzeit konnten leider nicht mehr in die Arbeit einfließen.

Zur Auswertung und Diskussion der experimentell beobachteten Resonanzstreuung an Drähten wurden zum einen RCS-Simulationen zum anderen Streusimulationen mit der kommerziellen Software Microwave Studio (MWS-Simulationen) durchgeführt. Die Ergebnisse der MWS-Simulationen sind von dem *mesh* beeinflusst. Es sollte bei zukünftigen Simulationen auf eine bessere Anpassung des *meshs* an die Drahtgeometrie geachtet werden.

Mittels eines Goldnanodrahtes ( $L \approx 2.2 \mu\text{m}$ ,  $D \approx 200 \text{ nm}$ ) wurde das Strahlprofil der Synchrotronstrahlung bei ANKA analysiert. Aus der Literatur ist bekannt, dass das

Strahlprofil der *edge radiation* beim Austritt aus dem Speicherring ringförmig verteilt und zudem radial polarisiert ist. Es konnte nachgewiesen werden, dass das ringförmige Strahlprofil bei nach der Fokussierung des Strahls auf die Probe Bestand hat. Auch die radiale Polarisation konnte herausgearbeitet werden. Mittels des gleichen Drahtes wurden auch die Strahleigenschaften des Globars bei ANKA charakterisiert. So können beide Strahlungsquellen verglichen werden. Unter dem Aspekt des Signal zu Rausch-Verhältnisses eignet sich die Synchrotronstrahlung eindeutig besser zur Untersuchung der Gold-Nanodrähte. So sind beispielsweise Untersuchungen zur Feldverstärkung ausschließlich mit der Synchrotronstrahlung möglich. Allerdings beeinflussen Strahlinstabilitäten der Synchrotronstrahlung stärker die Messungen als Strahlinstabilitäten des Globars.

Um die Feldverstärkung im Nahfeld eines in Resonanz schwingenden Drahtes nachzuweisen, wurde Paraffin auf den Goldnanodraht aufgedampft. Eine Nahfeldverstärkung des elektrischen Feldes konnte nicht nachgewiesen werden. Anhand einer geometrischen Abschätzung in Verbindung mit MWS-Simulationsergebnissen erkennt man, dass ein Nachweis mit dem vorliegenden Versuchsaufbau nicht möglich ist. Aus der Betrachtung geht weiter hervor, dass für zukünftige Messungen eine dünnere Adsorbatschicht aufgebracht werden sollte. Ein geeigneteres Substrat bietet sich beispielsweise Oktadekanthylol an. Aus den MWS-Simulationen geht weiter hervor, dass man für dünnere Drähte eine höhere Feldverstärkung im Nahfeld erwartet.

### **IR-Spektroskopie an Draht-Ensembles**

Zu den Untersuchungen des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur wurden die gemessenen IR-Spektren anhand eines Beispiels gezeigt. Hier erkennt man, dass sich mit zunehmender Temperatur die Form der relativen Transmissionspektren ändert. Betrachtet man die Elektronen im Draht als frei (Drudemodell) kann dies auf eine Änderung der Stoßrate zurückgeführt werden. Hier ist in Zukunft noch einige Auswertungsarbeit zu leisten: Die gemessenen IR-Spektren können mit Hilfe der Software SCOUT angefitet werden. Dem Fit liegt das Drudemodell zu Grunde. Aus dem Fit kann Stoßrate explizit bestimmt werden. Die so erhaltenen Relaxationsraten könnten Aufschluss über interessante Fragestellungen geben. So steht beispielsweise die Frage im Raum ob der spezifische Widerstand für nanoskalige Objekte das gleiche Temperaturabhängige Verhalten wie für Festkörper aufweist.

Die Frage nach dem Einfluss der Rayleigh-Instabilität auf die thermische Stabilität der Gold-Nanodrähte muss vorerst unbeantwortet bleiben. Zwar findet man bei einem Vergleich mit dem Wachstum von Filmen Indizien für den Zerfall der Nanodrähte in kleine Partikel, ein endgültiger Nachweis der Goldpartikel bleibt allerdings aus. Dieser sollte mit der VIS-Spektroskopie erbracht werden, was aufgrund des experimentellen Aufbaus nicht möglich war.

# Literaturverzeichnis

- [1] *CST MICROWAVE STUDIOS*. Handbook.
- [2] *www.equationsheet.com*.
- [3] ABELÈS, F.: *Optical properties of metals*. North-Holland Publishing Company, 1972.
- [4] AIZPURUA, J. und BRYANT G.W.: *Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy*. Phys. Rev. B, 71(235420):1–13, 2005.
- [5] ASHCROFT, N.W.: *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [6] BAUMBACH, T.: *Instrumentation Book*. ANKA Angsroemquelle Karlsruhe, 2005.
- [7] BOERNSTEIN, LANDOLT UND: *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik*, Band 2. 1961.
- [8] BOHREN, C. und D. HUFFMANN: *Absorption an scattering of light by small particles*. John Wiley and Sons, 1983.
- [9] BROETZ, J. und F. MAURER: *Controlled deposition of copper nanowires for field emission investigations*. In: *Microstructure Analysis in Materials Science*, 2005.
- [10] BUFFAT, P. und J-P. BOREL: *Size effect on the melting temperature of gold particles*. Phys. Rev. A, 1976.
- [11] CHUBAR, O.: *Theory of synchrotron infrared emission*. In: *ESRF userreport*.
- [12] DINGLE, R.B.: *The electrical Conductivity of Thin Wires*. Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences, 1950.
- [13] DURKAN, C.: *Size effects in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires*. Phys. Rev B, 2000.
- [14] ENDERS, D.: *Surface enhanced infrared absorption on Au nanoparticle films for optical biosensing*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, 2005.
- [15] FAHSOLD, G. AND PUCCI, A.: *Non-Contact measurement of thin-film conductivity by ir spectroscopy*. Advances in Solid State Physics, 43, 2003.

- [16] FAHSOLD, G. und T. KOLB: *Infrared spectroscopy of single metal nanowires*. In Vorbereitung.
- [17] FAHSOLD, G., KOLB T. und NEUBRECH F.: *Resonance enhanced confinement of infrared light by individual metal nanowires*. in Vorbereitung.
- [18] GÜNZLER, H.: *IR- Spektroskopie*. Wiley-vch Verlag GmbH, 2002.
- [19] INSTITUTE, IOFFE PHYSICO-TECHNICAL: <http://www.ioffe.rssi.ru>.
- [20] JOHNSON, P.B. und CHRISTY R.W.: *Optical constants of the noble metals*. Phys. Rev. B, 6, 1972.
- [21] KALKBRENNER, T.: *Charakterisierung und Manipulation der Plasmon-Resonanz eines einzelnen Gold-Nanopartikels*. Doktorarbeit, Universität Konstanz, 2002.
- [22] KARIM, S.: *private Kommunikation*.
- [23] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 1991.
- [24] KOLB, T.: *Infrarotspektroskopie an metallischen Nanostrukturen*. in Vorbereitung, 2006.
- [25] KOST, F.: *Präparation von dünnen Filmen und Nanodrähten aus Blei und deren Analyse mittels IR- Spektroskopie*. Diplom, Universität Heidelberg, Kirchhoff Institut, September 2005.
- [26] KREIBIG, U. und M. VOLLMER: *Optical properties of metal clusters*. Springer, 1995.
- [27] LAL, R.: *Effect of electron-phonon interaction on the resistivity of metallic nanowires*. Phys. Rev. B, 68, 2003.
- [28] LANGRETH, D.C.: *The role of lineshapes and dissipative processes in vibrational spectroscopy*. Phys. Scripta, 35, 1987.
- [29] LIU, J. und S. KARIM: *Synthesis of gold nanowires in nanoporous ion track membranes*.
- [30] LOVRINCIC, R.: *Quantensizeeffekte und Phasenübergänge in Bismuth Nanodrähten*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Kirchhoff Institut, Dezember 2005.
- [31] LYNCH, D.W und W.R HUNTER: *Handbook of optical constants*, Band 1. Academic Press, 1985.
- [32] MADELUNG, O.: *Semiconductors: Data Handbook*. Springer, 2001.
- [33] MATHIS, Y.-L. und MUELLER A.-S.: *Coherent synchrotron edge radiation in the infrared at ANKA*. In: *Annual Report 2004*. ANKA.

- [34] MATHIS, Y.-L. und GASHAROVA B.: *Synchrotron edge radiation properties in the infrared*. In: *Annual Report 2004*. ANKA.
- [35] ORDAL, M.A. und L.L. LONG: *Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti and W in the infrared*. *Appl. Opt.*, 22(7), 1983.
- [36] PRIEBE, A.: *Oberflächenverstärkte Infrarotabsorption von CO auf ultradünnen Metallfilmen*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, 2002.
- [37] RUCK, T.G. (Herausgeber): *Radar Cross Section Handbook*, Band 1. Plenum Press, 1970.
- [38] SCOUT.
- [39] SHIDER, G. und J.R. KRENN: *Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires*. *Phys. Rev. B*, 68(155427), 2003.
- [40] SINGER, K.: *Infrarot-optische und statische Leitfähigkeitsuntersuchungen von ultradünnen Cu-Filmen auf Si(111)-7x7*. Diplomarbeit, Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg, 2000.
- [41] SOENNICHSEN, C.: *Plasmons in metal nanostructures*. Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians- Universität- München, 2001.
- [42] STEINHOEGL, W. und G. SCHINDLER: *Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range*. *Phys. Rev. B*, 2002.
- [43] TANAKA, S. und C. UMBACH: *Annealing instabilities in small fabricated structures*. *Surface Science*.
- [44] TOIMIL MOLARES, M.E. und A. BALOGH: *Fragmentation of nanowires driven by Rayleigh instability*. *Appl. Phys. Lett.*, 85(22), 2004.
- [45] TOIMIL MOLARES, M.E. und R. NEUMANN: *Single-crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes*. *Adv. Mater.*, 13(1), 2001.
- [46] ULRICH, S.: *Infrarotspektroskopie an dünnen Silicid Schichten*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, 1997.
- [47] VLECK, J.H. VAN und BLOCH F.: *Theory of radar reflection from wires or thin metallic stripes*. *J. Appl. Phys.*, 18(274), 1947.
- [48] WINER, K. und M. CARDONA: *Theory of infrared absorption in silicon*. *Phys. Rev. B*, 35(8189), 1987.
- [49] ZANGWILL, A.: *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, 1988.



# 7 Anhang

## 7.1 RCS-Simulationen

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\gamma_i \gamma_s}^B(\Psi) = & \frac{16\pi}{k_0^2} \cos^2 \gamma_i \cos^2 \gamma_s [a_1^2 (F'^2 + F''^2) \\
 & + (a_2 + a_3)^2 (G'^2 + G''^2) \cos(k_0 h \sin \Psi) \\
 & + (a_2 - a_3)^2 (H'^2 + H''^2) \sin^2(k_0 h \sin \Psi) \\
 & - 2(a_2^2 - a_3^2)(G'H' + G''H'') \sin(k_0 h \sin \Psi) \cos(k_0 h \sin \Psi) \\
 & + 2a_1(a_2 + a_3)(F'G' + F''G'') \cos(k_0 h \sin \Psi) \\
 & - 2a_1(a_2 - a_3)(F'H' + F''H'') \sin(k_0 h \sin \Psi)] \quad (4.3-29)
 \end{aligned}$$

† This situation would be encountered with randomly oriented dipole chaff particles. The West-Ford orbiting dipole belt is another example of randomly oriented dipoles.

The parameters in Eq. (4.3-29) are defined as

$$a_1 = \frac{\sin(2k_0 h \sin \Psi)}{2 \sin \Psi}, \quad a_2 = \frac{\sin[k_0 h(1 - \sin \Psi)]}{(1 - \sin \Psi)}, \quad a_3 = \frac{\sin[k_0 h(1 + \sin \Psi)]}{(1 + \sin \Psi)} \quad (4.3-30)$$

$$F' = \frac{\Omega}{\Omega^2 + \pi^2}, \quad F'' = \frac{\pi}{\Omega^2 + \pi^2}, \quad \text{with } \Omega = -2 \ln(0.8905 k_0 a) \quad (4.3-31)$$

$$G' = \frac{1/2 \Lambda(k_0 h)}{\Lambda^2(k_0 h) + \Xi^2(k_0 h)} - \frac{\pi G''}{2\Omega}, \quad G'' = \frac{1/2 \Xi(k_0 h)}{\Lambda^2(k_0 h) + \Xi^2(k_0 h)} \quad (4.3-32)$$

$$H' = \frac{1/2 \Lambda(k_0 h - \pi/2)}{\Lambda^2(k_0 h - \pi/2) + \Xi^2(k_0 h - \pi/2)} - \frac{\pi H''}{2\Omega}, \quad (4.3-33)$$

$$H'' = \frac{1/2 \Xi(k_0 h - \pi/2)}{\Lambda^2(k_0 h - \pi/2) + \Xi^2(k_0 h - \pi/2)}$$

where

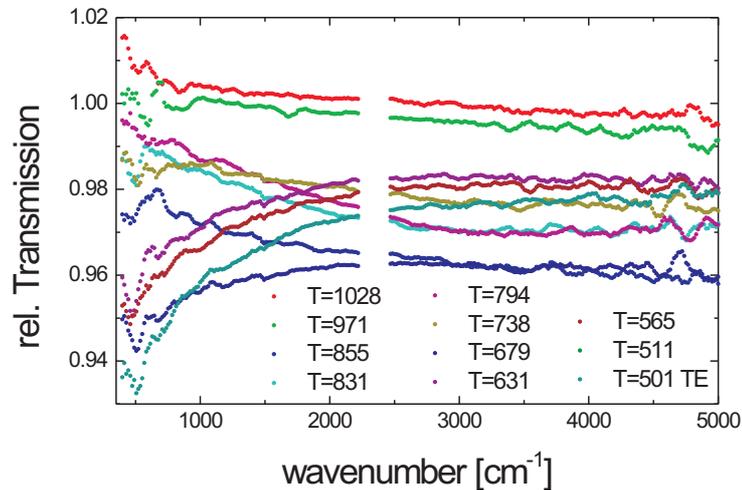
$$\Lambda(k_0 h) = -(\Omega - \Delta) \cos k_0 h + (\pi/4) \sin k_0 h \quad (4.3-34)$$

$$\Xi(k_0 h) = 1/2(\ln 7.12 k_0 a) \sin k_0 h - (\pi/4) \cos k_0 h \quad (4.3-35)$$

and

$$\Delta = -1/2 \ln \left( \frac{k_0 h}{4.11} \right) \quad \text{see Ref. 21} \quad (4.3-36)$$

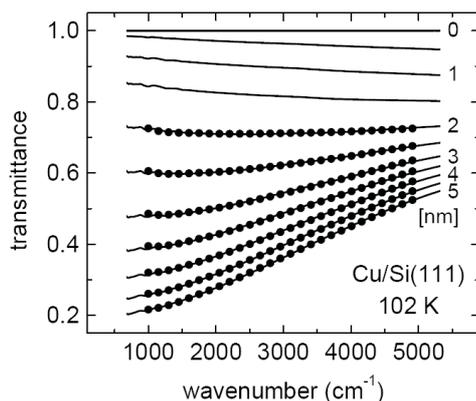
## 7.2 Thermische Stabilität: IR-Spektren der Messreihe FNSi11



**Abbildung 7.1:** IR-Spektren (*scans*: 300, Auflösung:  $8\text{ cm}^{-1}$ ) zur Thermischen Stabilität der Messreihe FNSi11 nach Hochheizen auf verschiedene Temperaturen. Zur besseren Übersicht wurden die Spektren geglättet. Zudem ist die  $\text{CO}_2$ -Schwingungsbande ( $2350\text{ cm}^{-1}$ ) entfernt.

## 7.3 Thermische Stabilität: weiterführende Betrachtungen

Die Infrarotspektren der Messreihen FNSi09 und FNSi11 zeigen qualitativ die gleiche Entwicklung in Abhängigkeit der Temperatur  $T$ : Für kleinere Temperaturen besitzt der spektrale Verlauf eine positive Steigung, die mit steigender Temperatur abnimmt, bis sie in eine negative Steigung umgekehrt ist. Nach Heizen auf die höchsten Temperaturen erhält man eine 100%- Linie. Es ist kein Einfluss von Gold mehr auf das Infrarotspektrum zu erkennen. Betrachtet man ausschließlich die Entwicklung der Spektren, beginnend von der 100%- Linie, so erinnert die Abfolge der IR-Spektren stark an IR-Spektren aus *in-situ* Beobachtungen beim Filmwachstum (Abbildung 7.2). Zum Zeitpunkt der Aufnahme des ersten Spektrums befindet sich noch keine Kupfer auf dem Substrat, man erhält eine 100%- Linie. Es wird nun mit einer bestimmten Aufdampftrate Kupfer auf den Film aufgebracht. Zu Beginn bilden sich einzelne, nicht zusammenhängende



**Abbildung 7.2:** IR-Transmissionspektren während des Aufdampfvorgangs von Kupfer auf Silizium Si(111) in UHV bei einer Temperatur von 102 K (Linien). Die gepunkteten stellen Rechnungen nach dem Drudemodell dar und sollen hier nicht weiter beachtet werden.[15]

Strukturen, welche mit zunehmender Zeit anwachsen (Spektrum 2-5). Ist eine bestimmte Menge an Kupfer aufgebracht so beginnen die Strukturen sich zu berühren, man in diesem Zusammenhang von *Perkolation*. Im Spektrum ist dies durch eine nahezu frequenzunabhängige Transmission zu erkennen (zwischen Spektrum 5 und 6). Es können nun Strompfade entstehen, die Gleichstromleitfähigkeit setzt ein, was durch den typischen metallischen Verlauf des Infrarotspektrums (6-11) zu entnehmen ist. Ist die maximale Leitfähigkeit erreicht, ändert sich die Form der Kurve nicht weiter, die Transmission nimmt entsprechend der Dicke ab. Die gezeigte Abfolge der IR-Spektren lässt auf die Morphologie des Filmes schließen.

Es soll nun die Abfolge der IR-Spektren der Drähte vergleichend zu der Abfolge der IR-Spektren des Filmwachstums betrachtet werden. Inwiefern sich das Modell eines dünnen Filmes auf die Drähte übertragen lässt, soll hier nicht diskutiert sein. Man erkennt, dass sich bis zu einem Hochheizen auf  $T = 572^\circ\text{C}$  der spektrale Verlauf der IR-Spektren nicht ändert (5.42). Man schließt daraus, dass sich die Form der Drähte nicht ändert. Nach dem Heizpuls auf  $T = 688^\circ\text{C}$  ändert sich der Verlauf der Spektren. In Analogie zum Filmwachstum führt man dies auf eine Formänderung zurück. Es soll angenommen werden, dass aus dem Draht zuerst eine Kette mit dünnen Hälsen entsteht. Die Hälse verengen sich nach erneutem Heizen ( $T = 725^\circ\text{C}$ ) immer weiter, bis der Draht in eine Kette aus kleinen Partikeln zerfällt, die sich nicht länger berühren. Die dazugehörige Temperatur ist in Analogie zu dem Filmwachstum durch das Spektrum frequenzunabhängiger Transmission (keine Steigung) gegeben. Sie wurde in den durchgeführten Messungen nicht exakt erreicht, sondern liegt in Abbildung 5.42 zwischen dem Hochheizen auf  $T_W = 725^\circ\text{C}$  und  $T_W = 751^\circ\text{C}$  (FNSi11), bei FNSi09 zwischen  $T_W = 679^\circ\text{C}$  und  $T_W = 738^\circ\text{C}$ . Oberhalb  $T_W = 751^\circ\text{C}$  entwickeln sich die Spektren entsprechend denen des Filmwachstums.

Die Vorstellung der in eine Reihe von Kugeln zerfallenen Drähte überhalb einer bestimm-

ten Temperatur ist [44] entliehen. Ob bei den durchgeführten Messungen nach dem Zerfall kugelförmige Partikel vorliegen, sollte mittels visuellen Spektroskopie geprüft werden. Aufgrund von Umgebungseinflüssen (siehe Abschnitt 5.5.2) war dies allerdings nicht möglich.

Es stellt sich natürlich die Frage nach der Ursache dieses Zerfalls. Volumenschmelzen kann ausgeschlossen werden, da man weit unterhalb Schmelztemperatur von Bulkmaterial befindet: Die thermische Energie reicht nicht aus um die Bindungen im Inneren des Drahtes aufzubrechen. Selbst unter Berücksichtigung von Größeneffekten (vgl. 2.6.b) kann die beobachtete Temperatur ( $T_{\text{Zerfall}}^{\text{Exp}}$ ) nicht erklärt werden. Einen anderen Erklärungsansatz bietet die Rayleigh Instabilität (vgl.2.3). Tabelle 7.1 zeigt die gemessenen Temperaturen ( $T_{\text{Zerfall}}^{\text{Exp}}$ ) und Messdaten aus [22]. Wie in 3.3.5 beschrieben gibt es Effek-

**Tabelle 7.1:** Thermische Stabilität

| Durchmesser [nm] | $T_{\text{Zerfall}}^{\text{Lit}} [^{\circ}\text{C}]$ | $T_{\text{Zerfall}}^{\text{Exp}} [^{\circ}\text{C}]$ |
|------------------|--|--|
| 100              | 500 ( $t_{\text{Heiz}} > 4200 \text{ min}$ )         | 679-738  |
| 50               | 500 ( $t_{\text{Heiz}} \approx 240 \text{ min}$ )    | 725-751  |

te (z.B. Stromlinien, Kontaktierung der Golddrähte mit dem Siliziumwafer), welche die Temperaturbestimmung  $T_{\text{Zerfall}}^{\text{Exp}}$  beeinflussen. Aus diesem Grund können die Temperaturen nur zur Abschätzung der Größenordnung dienen. Die Messungen aus [22] folgen einem anderen Prinzip: Bei einer fixen Temperatur  $T_{\text{Zerfall}}^{\text{Lit}} = 500^{\circ}\text{C}$  wurde solange geheizt bis die Drähte in Goldkugeln zerfallen. Der Zerfall wurde durch REM-Aufnahmen beobachtet. Es zeigt sich also, dass nicht nur die Temperatur, sondern auch die Dauer des Heizpulses eine entscheidende Rolle spielt.

# 7.4 Posterbeitrag zur WIRMS 2005



## Investigation of resonant metal nanowire properties in the infrared

F. Neubrech<sup>1</sup>, T. Kolb<sup>1</sup>, R. Lovrincic<sup>1</sup>, F. Kost<sup>1</sup>, S. Karim<sup>2</sup>, T.W. Cornelius<sup>2</sup>, M.E. Toimil-Molares<sup>2</sup>, R. Neumann<sup>2</sup>, A. Pucci<sup>1</sup> and G. Falsold<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Kirchhoff-Institut für Physik der Universität Heidelberg  
<sup>2</sup>Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) Darmstadt



---

### Goals

The goal of our investigations is to develop an optical method to measure the electrical conductivity of metal nanowires with diameter <60 nm without the need of making electrical contacts. This is necessary for the development of nanoelectronic devices.

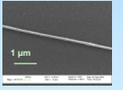
Moreover, we want to study and understand the antenna resonances of metal nanowires, which may be used for novel near-field-IR-microscopic techniques.

### Preparation of nanowires

[1,2]  
 nanowires are created by electrochemical deposition in etched ion track membranes

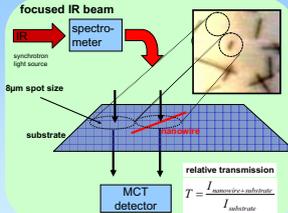
nano wire characteristics:

- single- or polycrystalline
- aspect ratio  $q < 10^3$
- diameter: 20 nm - 1  $\mu$ m



SEM micrograph of a Cu nanowire

### Experimental setup at ANKA



relative transmission  
 $T = \frac{I_{\text{nanowire+substrate}}}{I_{\text{substrate}}}$

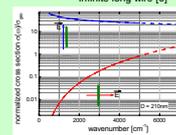
---

### Introduction

We perform IR-spectroscopy on single metal nanowires (Cu, Au) at the IR-beamline at ANKA. The examined wires were prepared in the material research group at the GSI in Darmstadt by template directed growth in etched ion track membranes. IR transmission spectra are recorded between 700  $\text{cm}^{-1}$  to 7000  $\text{cm}^{-1}$  for nanowires with diameters down to 80 nm. For few  $\mu$ m long nanowires we measure antenna-like resonances, which depend on both size and shape of the wires. The asymmetric shape of the resonance curve can be described by a Fano-type curve.

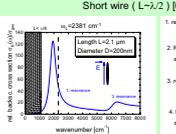
### Calculations

#### Infinite long wire [6]



- perfect conducting wire
- surrounding material: vacuum

#### Short wire (L- $\lambda/2$ ) [6]

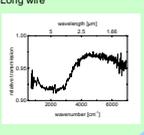


1. resonance (red dipole active)
2. Resonance (red dipole active)
3. resonance (red dipole active)
4. Resonance (red dipole active)

$\lambda/2$ -dipole resonance:  $\omega_0 = \frac{1}{2 \cdot L} = 2381 \text{ cm}^{-1}$

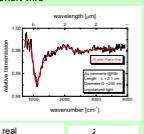
### Experimental results

#### Long wire



- Au nanowire @KBr
- L-25 $\mu$ m, D=200nm
- unpolarized light

#### Short wire



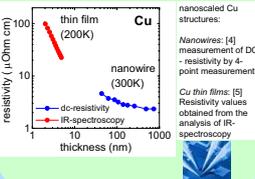
- asymmetric lineshape
- fit with Fano line: quantification of characteristic properties (Resonance strength, FWHM, asymmetry)

resonance frequency for real  $\lambda/2$ -dipole resonance (dielectric properties of substrate, finite thickness)  
 $L = \frac{\lambda}{2} \beta(\epsilon, q)$

---

### Background

#### Measuring methods of resistivity



nanoscaled Cu structures:

- thin film (200K)
- nanowire (300K)

Manowires: [4] measurement of DC-resistivity by 4-point measurements

Cu thin films: [5] Resistivity values obtained from the analysis of IR-spectroscopy

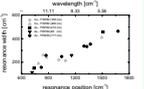
### Shape dependence [6]

#### Aspect ratio q



to calculate the resonance frequency, q has to be taken into account

### Full width at half maximum



almost linear dependence on resonance frequency

---

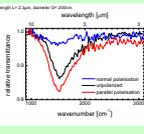
### References

- [1] M.E. Toimil Molares, E.M. Höbberger et al. Appl. Phys. Lett. 82(2003) 2136.
- [2] J. Liu, S. Karim et al., GSI Scientific Report 2004 (2005).
- [3] G. Schlier et al., Physical Review B 68, (2003) 155427.
- [4] W. Steinhilber et al., Physical Review B 66, (2002) 75414.
- [5] G. Falsold, A. Priebe et al., Thin Solid Films, 428 (2003) 107.
- [6] G. T. Ruck: Radar Cross Section Handbook, New York, 1970, plenum press.

### Acknowledgements

We thank the IR-beamline scientists of the Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) for helpful discussions and technical support. The members of the Kirchhoff-institute acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG Fa327/1)

### Polarization Effects



- nearly no absorption for electric field normal to wire axis
- absorption at resonance frequency the highest for electric field polarized parallel to wire axis

# 7.5 Posterbeitrag zum ANKA-usermeeting 2005

## Investigation of resonant metal nanowire properties in the infrared

F. Neubrech<sup>1</sup>, T. Kolb<sup>1</sup>, R. Lovrincic<sup>1</sup>, F. Kost<sup>1</sup>, S. Karim<sup>2</sup>, T.W. Cornelius<sup>2</sup>, M.E. Toimil-Molares<sup>2</sup>, R. Neumann<sup>2</sup>, A. Pucci<sup>1</sup> and G. Fehsold<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Kirchhoff-Institut für Physik der Universität Heidelberg  
<sup>2</sup>Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) Darmstadt



### Goals

The goal of our investigations is to develop an optical method to measure the electrical conductivity of metal nanowires with diameter <math><60\text{ nm}</math> without the need of making electrical contacts. This is necessary for the development of nanoelectronic devices.

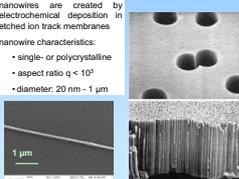
Moreover, we want to study and understand the antenna resonances of metal nanowires, which may be used for novel near-field-IR-microscopic techniques.

### Preparation of nanowires

[1,2]  
 nanowires are created by electrochemical deposition in etched ion track membranes

nanowire characteristics:

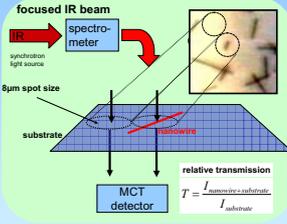
- single- or polycrystalline
- aspect ratio  $q < 10^3$
- diameter:  $20\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$



SEM micrograph of a Cu nanowire

### Experimental setup at ANKA

focused IR beam



9  $\mu\text{m}$  spot size

relative transmission

$$T = \frac{I_{\text{nanowire + substrate}}}{I_{\text{substrate}}}$$

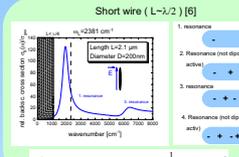
MCT detector

### Introduction

We perform IR-spectroscopy on single metal nanowires (Cu, Au) at the IR-beamline at ANKA. The examined wires were prepared in the material research group at the GSI in Darmstadt: by template directed growth in etched ion track membranes. IR transmission spectra are recorded between  $700\text{ cm}^{-1}$  to  $7000\text{ cm}^{-1}$  for nanowires with diameters down to  $80\text{ nm}$ . For few  $\mu\text{m}$  long nanowires we measure antenna-like resonances, which depend on both size and shape of the wires. The asymmetric shape of the resonance curve can be described by a Fano-type curve.

### Calculations

Short wire ( $L \ll \lambda/2$ ) [6]



$\lambda/2$ -dipole resonance:  $\omega_0 = \frac{1}{2L} = 2381\text{ cm}^{-1}$

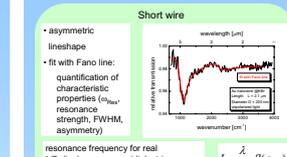
1. resonance
2. Resonance (not dipole active)
3. resonance
4. Resonance (not dipole active)

### Experimental results

Short wire

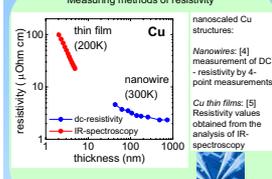
- asymmetric lineshape
- fit with Fano line: quantification of characteristic properties ( $\omega_{\text{res}}$ , resonance strength, FWHM, asymmetry)

resonance frequency for real  $\lambda/2$ -dipole resonance (dielectric properties of substrate, finite thickness)

$$L = \frac{\lambda}{2} \beta(\epsilon, q)$$


### Background

Measuring methods of resistivity



nanoscaled Cu structures:

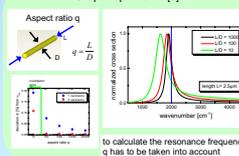
- thin film (200K)
- nanowire (300K)

Nanowires: [4] measurement of DC-resistivity by 4-point measurements

Cu thin films: [5] Resistivity values obtained from the analysis of IR-spectroscopy

### Shape dependence [6]

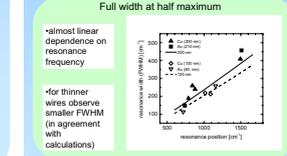
Aspect ratio  $q$



to calculate the resonance frequency,  $q$  has to be taken into account

### Full width at half maximum

• almost linear dependence on resonance frequency



• for thinner wires observe smaller FWHM (in agreement with calculations)

### Enhanced infrared absorption

We investigate enhanced infrared absorption due to field enhancement by a single nanowire excited in resonance

- a thin paraffin-layer is evaporated on a KBr substrate with Au nanowires

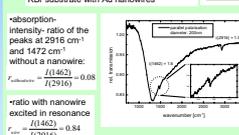
• absorption-intensity-ratio of the peaks at  $2916\text{ cm}^{-1}$  and  $1472\text{ cm}^{-1}$  without a nanowire:

$$r_{\text{enhanced}} = \frac{I(1462)}{I(2916)} = 0.08$$

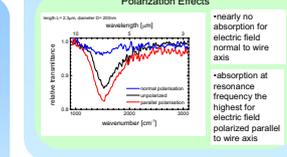
• ratio with nanowire excited in resonance:

$$r_{\text{enh}} = \frac{I(1462)}{I(2916)} = 0.84$$

→ enhancement by a factor 10



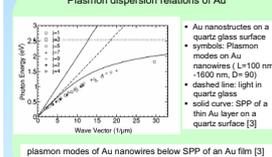
### Polarization Effects



• nearly no absorption for electric field normal to wire axis

• absorption at resonance frequency the highest for electric field polarized parallel to wire axis

### Plasmon dispersion relations of Au



- Au nanostructures on a quartz glass surface
- symbols: Plasmon modes on Au nanowires ( $L = 100\text{ nm} - 1600\text{ nm}$ ,  $D = 90$ )
- dashed line: light in quartz glass
- solid curve: SPP of a thin Au layer on a quartz surface [3]

plasmon modes of Au nanowires below SPP of an Au film [3]

### References

- [1] M.E. Toimil Molares, E.M. Hübner et al., Appl. Phys. Lett. 82(2003) 2139.
- [2] J. Liu, S. Karim et al., GSI Scientific Report 2004 (2005).
- [3] G. Schider et al., Physical Review B 68, (2003) 155427.
- [4] W. Steinhilber et al., Physical Review B 66, (2002) 75414.
- [5] G. Fehsold, A. Priebe et al., Thin Solid Films, 428 (2003) 107.
- [6] G. T. Ruck: Radar Cross Section Handbook, New York, 1970, plenum press.

### Acknowledgements

We thank the IR-beamline scientists of the Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) for helpful discussions and technical support. The members of the Kirchhoff-Institute acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) Fe32/7-1

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Diplomarbeit begleitet und unterstützt haben. Insbesondere danke ich

Herrn Priv.- Doz. Dr. Gerhard Fahsold für die Bereitstellung des Themas und die hervorragende Betreuung während des ganzen Jahres. Seine konstruktiven Ratschläge und lehrreichen Hinweise waren mir zu jeder Zeit eine sehr große Hilfe.

Frau Prof. Dr. A. Pucci für die Möglichkeit in ihrer Arbeitsgruppe die Diplomarbeit durchführen zu dürfen. Ich danke ihr weiter für die vielen lehrreichen Hinweise, welche mir insbesondere zu Ende der Arbeit eine große Hilfe waren.

Herrn Prof. Dr. R. Neumann für die Übernahme des Zweitgutachtens.

der Materialforschungsgruppe um Herrn Prof. Dr. R. Neumann an der GSI Darmstadt für die gute Zusammenarbeit und Bereitstellung der Software CST Microwave Studio. Insbesondere danke ich Shafqat Karim für die Herstellung der Proben und Hilfe bei den Simulationen mit Microwave Studio.

allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Pucci für die große Hilfsbereitschaft. Insbesondere geht mein Dank an die Mitglieder des Nanodraht-Projektes für die Hilfe bei Messungen während langer ANKA-Nachtschichten. Explizit möchte ich mich bei Robert Lovrincic und Florian Kost für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken. Besondere Dank geht an Markus Klevenz für die Unterstützung in der Endphase der Diplomarbeit. Weiterer Dank geht an Olaf Skibbe, der bei Computer spezifischen Problemen stets eine Hilfe war.

den Mitarbeitern der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA (Forschungszentrum Karlsruhe)

den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt für die Anfertigung verschiedener Bauteile und dem Team der Elektronik-Abteilung für die Reparatur zu Bruch gegangener Geräte. Besonderer Dank geht an Herrn Frauenfeld für wertvolle Ratschläge.

der Deutschen Forschungsgesellschaft für die derzeitige finanzielle Unterstützung des Projektes

meiner Freundin, die in schwierigen Phasen während meiner Diplomarbeit immer wieder aufmunternde Worte für mich fand.

Ganz besonderen Dank gilt meiner Schwester und meinen Eltern, die mich während meines Studiums in jeder Hinsicht bestmöglich unterstützt haben. Ohne sie wäre das Physikstudium nicht möglich gewesen.

Erklärung:

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

Heidelberg, den

.....

.....

Unterschrift