

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen

Gesamtfakultät

der Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Frank Neubrech

aus Kaiserslautern

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2008

**Oberflächenverstärkte
Infrarot-Spektroskopie mittels
Gold-Nanoantennen**

Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci

Prof. Dr. Reinhard Neumann

Oberflächenverstärkte Infrarot Spektroskopie mittels Gold-Nanoantennen:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden elektrochemisch präparierte Gold-Nanodrähte und lithographisch hergestellte Gold-Nanostreifen mit Durchmessern von ungefähr 100 nm an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA im Forschungszentrum Karlsruhe hinsichtlich ihrer infrarot optischen Eigenschaften untersucht. Unabhängig vom Durchmesser der Nanoantennen und deren kristalliner Qualität wurden antennenartige Plasmonenresonanzen gefunden, deren spektrale Eigenschaften von der Antennenlänge dominiert werden. Ein erhöhter Fernfeld-Extinktionsquerschnitt von Nanoantennen weist auf ihre Fähigkeit hin, elektromagnetische Strahlung auf ein nanoskaliges Volumen zu konzentrieren, ein Effekt, den wir uns bei der oberflächenverstärkten IR-Spektroskopie (SEIRS) zu Nutze machen. Zur Demonstration der SEIRS wird eine Oktadecanthiol- (ODT) Monolage auf Gold-Nanoantennen adsorbiert. Abhängig von der Resonanzfrequenz im Verhältnis zu der Adsorbatschwingung (2855 cm^{-1} und 2927 cm^{-1}) können Verstärkungsfaktoren bis zu 500 000 erzielt werden, welche die Spektroskopie von weniger als 100 Attogramm ODT ermöglicht. Im Vergleich zu herkömmlichen oberflächenverstärkten Infrarot Absorptions-Techniken eine um zwei Größenordnungen höhere Verstärkung. Resultate aus elektromagnetischen Streusimulationen (*boundary element method*) verifizieren die experimentell beobachteten asymmetrischen Linienformen der Adsorbatschwingungen, welche durch die Wechselwirkung von plasmonischer und molekularer Anregungen zu Stande kommen. Ein Nachweis, dass die Wechselwirkung elektromagnetischer Natur ist.

Surface enhanced infrared spectroscopy using gold nanoantennas

Within the framework of this thesis electrochemically grown gold nanowires and lithographically produced gold nanostripes with diameters of about 100 nm were investigated using synchrotron infrared radiation at ANKA at the Forschungszentrum Karlsruhe. Independent of the nanoantennas diameters and their crystalline quality we found antenna like plasmon resonances, which are mainly determined by the length of the nanoantennas. The enhanced extinction cross section of a nanoantenna in resonance points to its ability to confine light on a subwavelength scale, which we exploited for surface enhanced IR spectroscopy (SEIRS). For a demonstration of SEIRS we used an octadecanethiol (ODT) monolayer adsorbed on a gold nanoantenna. Depending on the spectral position of the antenna-like resonance in relation to the adsorbate vibrational bands (2855 cm^{-1} and 2927 cm^{-1}) enhancement factors up to 500 000 were achieved, which enables the spectroscopy of less than 100 attograms ODT. Such high factors exceed the enhancement obtained by common surface enhanced infrared absorption techniques by at least two orders of magnitude. Theoretical calculations (*boundary element method*) show qualitative agreement with the experimental asymmetric adsorbate line shapes, which are caused by the interaction of the plasmonic and vibrational excitation; a prove for the electromagnetic nature of the resonance enhancement.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Optische Eigenschaften von Nanopartikeln	11
2.1	Grundlagen	11
2.1.1	Dielektrische Funktion von Gold	12
2.1.2	Drude-Sommerfeld-Modell	13
2.1.3	Grenzflächeneffekte im mesoskopischen Größenbereich	14
2.1.4	Optische Messungen	16
2.2	Plasmonen und ideale Antennen	18
2.2.1	Plasmonen	18
2.2.2	Ideale Antennen	21
2.3	Simulationstechniken	21
2.3.1	<i>Boundary Element Method</i>	22
2.3.2	<i>Finite Difference Time Domain</i> Simulationen	23
2.4	Optische Eigenschaften einzelner Nanoantennen	28
2.4.1	Ein Überblick	28
2.4.2	Endliche Leitfähigkeit und Endeffekte	29
2.4.3	Einfluss umgebender Medien	31
2.4.4	Ladungsträgerverteilung	32
2.5	Optische Eigenschaften gekoppelter Nanoantennen	34
2.5.1	Wechselwirkung im Fernfeld	34
2.5.2	Wechselwirkung im Nahfeld	36
2.6	Feldverstärkungseffekte	39
3	Wechselwirkungen zwischen Plasmonen und Molekülschwingungen	45
3.1	Der SEIRA-Effekt	45
3.2	Die Linienform der Adsorbatschwingungen in SEIRA-Studien	46
3.3	Das Adsorbatmolekül: Oktadecanthiol	48
3.3.1	Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften	49
3.3.2	Adsorption auf Goldoberflächen	50
3.3.3	Infrarot-Absorptions-Spektroskopie	52
3.4	Beschreibung von Adsorbaten in der Dünnschichtnäherung	53
4	Probenpräparation	55
4.1	Elektrochemische Präparation von Nanodrähten	55
4.2	Lithographische Präparation von Nanostreifen	57

4.3	Übersicht präparierter Proben	58
4.4	Präparation einer ODT-Monolage auf Gold-Nanoantennen	60
4.5	IR-optische Eigenschaften verwendeter Materialien	60
4.5.1	Substrate	61
4.5.2	Präparationssubstanzen	61
5	Experimentelle Techniken und Simulationsmethodik	63
5.1	IR-Spektroskopie	63
5.1.1	FTIR-Spektroskopie	63
5.1.2	Relativmessungen	65
5.2	IR-spektroskopische Mikroskopie	65
5.2.1	Experimenteller Aufbau	66
5.2.2	Messprozess	68
5.2.3	Einfluss der Messapparatur	71
5.3	Raster-Elektronen Mikroskopie	75
5.4	FDTD-Simulationen	75
6	IR-optische Eigenschaften von Gold-Nanoantennen	79
6.1	Auswertungsmethodik	79
6.1.1	Bestimmung der geometrischen Abmessungen	79
6.1.2	Bestimmung charakteristischer Parameter der Resonanz	81
6.2	IR-optische Eigenschaften einzelner Nanodrähte	83
6.2.1	Extinktion	84
6.2.2	Resonanzfrequenz	89
6.2.3	Halbwertsbreite	91
6.3	IR-optische Eigenschaften einzelner Nanostreifen	92
6.3.1	Präparationsdefekte	94
6.3.2	Einfluss verschiedener Längen	96
6.3.3	Einfluss verschiedener Breiten und Höhen	99
6.4	Einfluss umgebender Medien	101
6.4.1	Substrate	101
6.4.2	Adsorbate	102
6.5	IR-optische Eigenschaften gekoppelter Nanostreifen	103
6.5.1	Inhomogene Verbreiterungen	104
6.5.2	Wechselwirkung im Fernfeld	106
6.5.3	Wechselwirkung im Nahfeld	109
6.6	Einfluss der kristallinen Qualität	115
6.7	Höhere Moden	122
6.7.1	Zuordnung der Moden	122
6.7.2	Auswirkung der Kopplung	126
7	Oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie mittels Gold-Nanoantennen	129
7.1	Qualitative Betrachtung	129
7.1.1	Experimentelle Daten	129

7.1.2	Simulationsergebnisse	132
7.2	Wechselwirkung von Plasmonen und Molekülschwingungen	133
7.3	Quantitative Betrachtung: Verstärkungsfaktoren	139
7.3.1	Signalstärke der Adsorbatschwingung	139
7.3.2	Abschätzen eines Verstärkungsfaktors	144
7.3.3	Vergleich mit Simulationen	149
7.4	Anwendungsbeispiel: UV-Degradation von Oktadekanthiol	151
7.5	Messungen an Gold-Nanostreifen-Feldern	154
7.5.1	Vorbemerkungen	154
7.5.2	Linienform	157
7.5.3	Verstärkungsfaktor	159
7.5.4	Vergleich mit einzelnen Nanodrähten	161
7.6	Oktadekanthiol als Nahfeldsonde	162
8	Zusammenfassung	165
	Literaturverzeichnis	167
A	Anhang	179
	Publikationsliste	189
	Danksagung	191

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Die Infrarot (IR)-Spektroskopie ist in den Biowissenschaften, der Chemie und der Pharmazie allgegenwärtig. Sie wird zur Charakterisierung von organischen Materialien eingesetzt, da die Molekülschwingungen Auskunft über die Zusammensetzung, die Konfiguration und die Bindungen der betrachteten Moleküle geben.¹

Spektroskopietechniken, welche auf der IR-Absorption basieren, würden sich ideal zur markierungsfreien Detektion von molekularen Komplexen (DNA², Proteine etc.) eignen. Eine Markierung wäre nicht notwendig, da solche Moleküle wohldefinierte Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich besitzen. Unglücklicherweise weist die IR-Absorption relativ kleine Streuquerschnitte (10^{-20} cm^2 bis 10^{-30} cm^2) auf, was die Spektroskopie kleinster Mengen von Molekülen limitiert. Eine Möglichkeit diese Schwierigkeit zu überwinden, bieten feldverstärkte Spektroskopietechniken wie die oberflächenverstärkte Infrarot-Absorption (SEIRA) [1] und die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) [2]. Hier bedient man sich des verstärkten elektromagnetischen Feldes in der unmittelbaren Nähe von Metalloberflächen zur Detektion von Molekülen, welche auf der Oberfläche adsorbiert sind. Je nach Verstärkung dieses lokalen Feldes³ ist die markierungsfreie IR-Spektroskopie kleinster Mengen von Molekülen realisierbar. Hinreichend große Feldverstärkungen können mit Plasmonenresonanzen⁴ metallischer Nanopartikel erzielt werden [3]. Abhängig von den geometrischen Abmessungen solcher Nanoantennen⁵, ist somit auch eine laterale Positionsbestimmung möglich.

Bis zu diesem Zeitpunkt wurden SEIRA-Studien an willkürlich verteilten Metall-Partikel-Filmen [4, 5] durchgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit hingegen werden einzelne Nanoantennen zur Demonstration der oberflächenverstärkten IR-Spektroskopie (SEIRS) verwendet. Einzelobjekte ermöglichen ein detailliertes Verständnis des Verstärkungseffektes und eignen sich zum direkten Vergleich mit elektromagnetischen Streusimulationen. Neben dem Verstärkungseffekt ist die Linienform der Adsorbatschwingungsbande von Interesse, da sie weitere Informationen über die Wechselwirkung zwischen plasmonischer und molekularer Anregung enthält. Die zur Klärung des Sachverhaltes nötigen IR-

¹Eine Vielzahl der charakteristischen Schwingungsbanden von Molekülen befinden sich im infraroten Spektralbereich.

²Desoxyribonukleinsäure

³Die Verstärkung des lokalen Feldes wird in Bezug auf das elektromagnetische Feld der einfallenden Welle bezogen.

⁴Unter Plasmonen versteht man die kollektive Schwingungen freier Ladungsträger.

⁵Die Bezeichnung Nanoantenne erfolgt in Analogie zur makroskopischen Antenne und soll auf den Sachverhalt hinweisen, dass die elektromagnetische Strahlung von der Nanostruktur konzentriert wird.

1 Einleitung

spektroskopischen Untersuchungen wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA⁶ durchgeführt.

Im Fokus der Arbeit steht nicht ausschließlich die feldverstärkte Infrarotspektroskopie, es werden zudem die IR-optischen Eigenschaften der SEIRS-Substrate (Gold-Nanoantennen) untersucht⁷. Hierzu werden einzelne Nanoantennen verschiedener geometrischer Abmessungen und verschiedener kristalliner Qualität spektroskopiert und mit elektromagnetischen Streusimulationen verglichen. Das Ziel dieser Studien ist das Auffinden des optimalen SEIRS-Substrates. Da in potentiellen Anwendungen der oberflächenverstärkten Infrarotspektroskopie einzelne Nanoantennen schwer handhabbar sind, werden zusätzlich großflächige Felder von Nanoantennen untersucht. Ist der Abstand der Feldkomponenten hinreichend klein, so treten Kopplungsphänomene auf, welche den Verstärkungseffekt weiter erhöhen können.

Die vorliegende Studie ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 werden die Grundlagen zum Verständnis der optischen Eigenschaften von Nanopartikeln erläutert. Bringt man Moleküle auf solche Nanoantennen, kommt es zur Wechselwirkung zwischen plasmonischer Anregung und Adsorbatschwingung (Kapitel 3). Kapitel 4 befasst sich mit den verschiedenen Präparationstechniken und bietet eine Zusammenstellung der spektroskopierten Nanoantennen. In Kapitel 5 werden der experimenteller Aufbau und die Techniken vorgestellt, welche zur Untersuchung der IR-optischen Eigenschaften von Nanoantennen verwendet wurden (Kapitel 6). Kapitel 7 beschäftigt sich mit der oberflächenverstärkten IR-Spektroskopie mittels Nanoantennen.

⁶Angströmquelle Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe

⁷Nanoantennen weisen neben der bereits erwähnten Eigenschaft der Feldverstärkung eine Vielzahl von interessanten Eigenschaften auf. So finden Nanostrukturen beispielsweise Anwendung als photonische Strukturen oder in der Nanoelektronik.

2 Optische Eigenschaften von Nanopartikeln

Trifft elektromagnetische Strahlung auf metallische Objekte werden kollektive Schwingungen freier Ladungsträger, sogenannte Plasmonen, angeregt. Die Eigenschaften solcher Plasmonen sind im Wesentlichen durch die dielektrische Funktion (Abschnitt 2.1) und die geometrischen Abmessungen der Struktur bestimmt. Ist die Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung größer als die Größe L des Objektes¹ dominieren Materialeigenschaften die optischen Eigenschaften. Im Falle $\lambda \approx L$ müssen Retardierungseffekte berücksichtigt werden. Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften existieren in beiden Fällen analytische Näherungen (Abschnitt 2.2). Simulationsmethoden (Abschnitt 2.3), wie die *boundary element method* (BEM)² oder die *Finite Difference Time Domain* (FDTD)³ Methode, berücksichtigen sowohl die Materialeigenschaften als auch Retardierungseffekte und bieten somit die Möglichkeit detaillierte Erkenntnisse über die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Nanostrukturen zu erhalten (Abschnitt 2.4 und 2.5). Verbunden mit dem Auftreten von Plasmonen ist eine Verstärkung des elektromagnetischen Feldes in der Nähe der Nanostruktur (Abschnitt 2.6), welche die Basis der oberflächenverstärkten Infrarotspektroskopie bildet.

2.1 Grundlagen

Die dielektrische Funktion beschreibt die optischen Eigenschaften von Materialien (Abschnitt 2.1.1). Für Gold tragen im infraroten Spektralbereich ausschließlich freie Ladungsträger zur dielektrischen Funktion bei. Das Material kann im Rahmen des Drudemodells (Abschnitt 2.1.2) beschrieben werden. Durch eine Erweiterung des Drudemodells kann den Einflüssen der kristallinen Qualität und der Grenzflächen Rechnung getragen werden (Abschnitt 2.1.3). Zu Ende des Abschnittes wird auf die Verknüpfung der dielektrischen Funktion mit Messgrößen eingegangen.

¹Im Falle von Nanodrähten oder Nanostreifen ist die Länge entscheidend. Im Falle von Nanokugeln der Durchmesser D .

²Randelement-Methode

³Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich

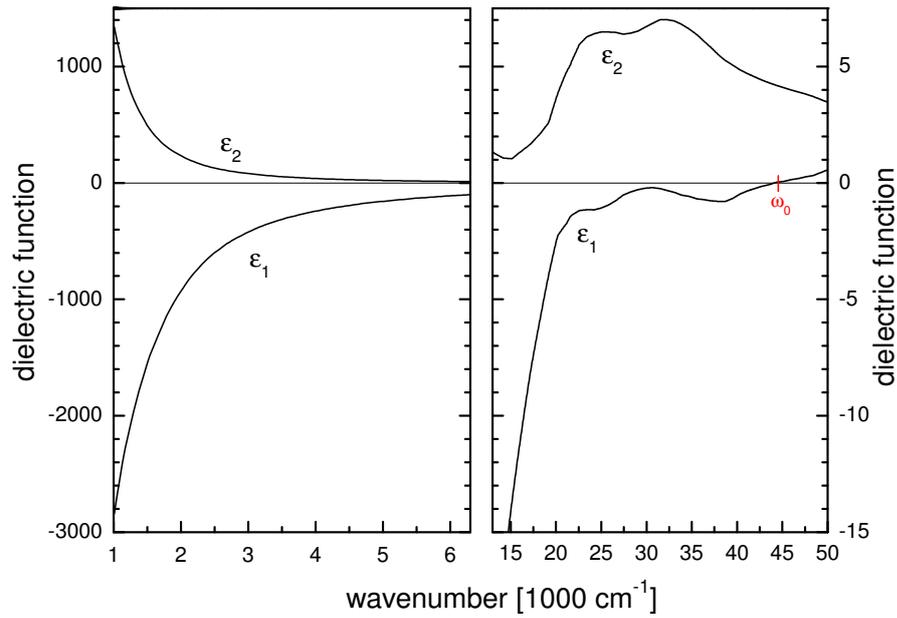


Abbildung 2.1: Dielektrische Funktion von Gold im infraroten [6] und sichtbaren [7] Spektralbereich.

2.1.1 Dielektrische Funktion von Gold

Bestimmend für die optischen Eigenschaften eines Materials ist die komplexe dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = 1 + \chi_{IB}(\omega) + \chi_D(\omega) \quad (2.1)$$

mit dem Realteil $\epsilon_1(\omega)$, dem Imaginärteil $\epsilon_2(\omega)$ und der Suszeptibilität $\chi(\omega)$. $\chi_D(\omega)$ gibt den Beitrag der freien Elektronen und $\chi_{IB}(\omega)$ den Beitrag der Interbandübergänge zur dielektrischen Funktion an. Abbildung 2.1 zeigt die dielektrische Funktion von Gold (*bulk*⁴) im infraroten und sichtbaren (VIS) Spektralbereich.

Infraroter Spektralbereich

Man erkennt das für alle Metalle typische spektrale Verhalten im IR: Die dielektrische Funktion besitzt bei niedrigen Wellenzahlen einen relativ großen negativen Realteil $\epsilon_1(\omega)$ und einen positiven Imaginärteil $\epsilon_2(\omega)$, welche sich mit steigender Frequenz einander annähern. Ein perfekt leitendes Material, wie es beispielsweise bei Simulationen in der klassischen Antennentheorie [8] verwendet wird, besäße in diesem Modell einen unendlich großen Realteil $\epsilon_1(\omega) = -\infty$. Interbandübergänge liefern im IR-Spektralbereich keinen Beitrag zur dielektrischen Funktion und können vernachlässigt werden, d.h. $\chi_{IB} = 0$. Es

⁴*bulk* - Festkörper

Parameter	Wert	Referenz
Eindringtiefe (IR)	$\delta_{\text{skin}} = 22 \text{ nm}$	[9]
freie Weglänge	$\Lambda = 42 \text{ nm}$	[9]
Fermigeschwindigkeit	$v_{\text{Fermi}} = 1,4 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	[9]
Plasmafrequenz (Drudemodell)	$\omega_{\text{P}} = 72800 \text{ cm}^{-1}$	[6]
Relaxationsrate (Drudemodell)	$\omega_{\tau} = 215 \text{ cm}^{-1}$	[6]

Tabelle 2.1: *Bulk*-Eigenschaften von Gold.

darf das Drudemodell angewendet werden (Abschnitt 2.1.2).

Sichtbarer Spektralbereich

Im sichtbaren Spektralbereich wechselt $\epsilon_1(\omega)$ das Vorzeichen und wird für $\omega > \omega_0$ positiv. $\epsilon_2(\omega)$ hingegen nimmt aufgrund der Interbandübergänge zu. Da im VIS Spektralbereich die Interbandbeiträge einen entscheidenden Beitrag liefern, ist die Beschreibung im Drudemodell unzureichend. Für $\omega \ll \omega_0$ dringt aufgrund der hohen Elektronendichte keine elektromagnetische Strahlung 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.

Tabelle 2.1 zeigt die in der Arbeit verwendeten Materialparameter von Gold (*bulk*-Daten).

2.1.2 Drude-Sommerfeld-Modell

Die Beschreibung optischer Eigenschaften von Metallen wird oft auf ein von Drude um 1900 entwickeltes Modell zurückgeführt. Paul Drude wendet hier die Prinzipien der kinetischen Gastheorie auf Leitungsbandelektronen in Metallen an, um den Ladungsträgertransport zu beschreiben. Grundannahme des Modells ist die Behandlung der Leitungsbandelektronen als freies Elektronengas, d.h. die Elektronen interagieren weder untereinander noch mit den positiv geladenen Atomrümpfen. Im Rahmen des Modells beschriebene Wechselwirkungen sind Stöße mit atomaren Defekten und Phononen, welche zu einem Widerstand führen. Die Bewegung eines Elektrons mit der Ladung e und der effektiven Masse⁵ m_{eff} bei einem anliegenden externen Feld E_{ext} wird mit der Bewegungsgleichung

$$m_{\text{eff}} \ddot{\vec{r}} + m_{\text{eff}} \omega_{\tau} \dot{\vec{r}} = e \vec{E}_{\text{ext}} \quad (2.2)$$

beschrieben. Die Relaxationsrate $\omega_{\tau} = 1/\tau$ ist über die reziproke Relaxationszeit⁶ definiert.

⁵Im Modell nach Drude wurde ursprünglich die Masse m verwendet. Eine quantenmechanische Behandlung des Ladungsträgertransports nach A. Sommerfeld führt zu gleichem Ergebnis mit der effektiven Masse m_{eff} .

⁶Relaxationszeit: mittlere Zeit zwischen zwischen Stößen

2 Optische Eigenschaften von Nanopartikeln

Betrachtet man nun ein homogenes Medium unter Einfluss eines externen oszillierenden elektromagnetischen Feldes $\vec{E}(t) = \vec{E}e^{-i\omega t}$, so errechnet sich die dynamische Leitfähigkeit zu

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

mit der statischen Leitfähigkeit

$$\sigma_0 = \frac{n_e e^2}{m_{\text{eff}} \omega_\tau} = \epsilon_0 \frac{\omega_{\text{P}}^2}{\omega_\tau} \quad (2.4)$$

für ein konstantes externes elektrisches Feld ($\omega \rightarrow 0$). n_e ist die Ladungsträgerdichte. Der Terminologie im Drudemodell folgend verwendet man zwei Drudeparameter

$$\omega_{\text{P}} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_{\text{eff}}}} \quad \text{und} \quad \omega_\tau = \frac{1}{\tau}. \quad (2.5)$$

Die Plasmafrequenz ω_{P} ist ein Maß für die Elektronendichte im vorliegenden Metall. Typische Werte für Gold sind in Tabelle 2.1 zu finden. Die Relaxationsrate kann durch Defekte und Grenzflächen modifiziert werden.

2.1.3 Grenzflächeneffekte im mesoskopischen Größenbereich

Für nanoskalige und polykristalline Objekte, beispielsweise dünne Metallfilme oder Nanodrähte, müssen zusätzliche Stöße an Grenzflächen berücksichtigt werden [10, 11, 12]. Quantensizeeffekte, wie sie beispielsweise an ultradünnen Bleifilmen beobachtet wurden [13], spielen in dem betrachteten mesoskopischen Bereich ($d_{\text{char}} \approx \Lambda$, d_{char} charakteristische Dimension des Objektes⁷, Λ freie Weglänge der Elektronen) keine Rolle.

Innerhalb der Relaxationszeit τ bewegt sich ein Elektron um die mittlere freie Weglänge $\Lambda = v_{\text{Fermi}}\tau$ fort, bis es abermals stößt. Mit v_{Fermi} bezeichnet man die Fermigeschwindigkeit. Liegt die charakteristische Dimension des Objektes in der gleichen Größenordnung oder ist kleiner als die freie Weglänge, müssen Stöße an den Grenzflächen berücksichtigt werden. Dies führt zu einer Erhöhung der *bulk*-Relaxationsrate $\omega_\tau^{\text{bulk}}$ um einen größenabhängigen Teil $\omega_\tau^{\text{Grenz}}$

$$\omega_\tau = \omega_\tau^{\text{bulk}} + \omega_\tau^{\text{Grenz}}. \quad (2.6)$$

und somit zu einem erhöhten spezifischen elektrischen Widerstand ρ [10, 11, 12]. Gleichung 2.6 besitzt nur Gültigkeit solange die Streuprozesse unabhängig voneinander sind, was hier vorausgesetzt werden darf [10, 12]. Diesen Sachverhalt bezeichnet man als Matthiesensche Regel. Die größenabhängige Relaxationsrate $\omega_\tau^{\text{Grenz}}$ ist im Wesentlichen

⁷beispielsweise Filmdicke d_{film} oder Durchmesser D eines Nanodrahtes

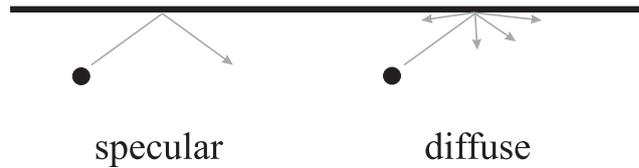


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Elektronen-Streuung an Oberflächen: spekularer und diffuser Beitrag.

von zwei Effekten beeinflusst: Zum einen von der Streuung der Elektronen an den Oberflächen und zum anderen von der Streuung an Korngrenzen innerhalb des Objektes, welche Aufschluss über die kristalline Qualität des verwendeten Metalls geben kann. Im Folgenden werden beide Beiträge genauer betrachtet.

Streuung an der Oberfläche

Der Einfluss der Größe eines Objektes auf seine spezifische Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$ wurde bereits 1938 von Fuchs für dünne Filme untersucht. Später erweiterte Sondheimer das Modell für Drähte mit rechteckigem Querschnitt [14] und 1950 übertrug es Dingle auf zylinderförmige Drähte [15]. Im Rahmen dieser Theorie unterscheidet man zwei Arten von Streuung der Elektronen an den Oberflächen, welche beide deren Geschwindigkeiten beeinflussen. Dies ist zum einen die spekulare, zum anderen die diffuse Streuung (siehe Abb. 2.2). Bei ersterer bleibt der Impuls entlang des elektrischen Feldes erhalten. 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. Ein typischer Wert für 40 nm-Golddrähte ist $p \approx 0,5$ [10]. Für verschiedene p und Durchmesser D existieren zahlreiche Näherungen [11], auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll.

Streuung an Korngrenzen

Weisen die Drähte polykristalline Strukturen auf, muss neben der Streuung an der Oberfläche noch die Streuung an den Korngrenzen innerhalb des Drahtes berücksichtigt werden. Dieser Effekt wurde von Mayadas und Shatzkes 1970 beschrieben und soll als Mayadas-Shatzkes-Modell bezeichnet werden [16]. Das Modell basiert auf der Annahme, dass die Korngrenzen stochastisch verteilt sind. Liegen die Korngrößen und die freie Weglänge der Elektronen in der gleichen Größenordnung, so tritt eine zusätzliche Streuung an den Korngrenzen auf. Abbildung 2.3 veranschaulicht den Sachverhalt. Nach [16] erhält man für die Änderung des spezifischen Widerstandes durch Streuung der Elektronen an Korngrenzen

$$\frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho} = 3\left(\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right) \quad (2.7)$$

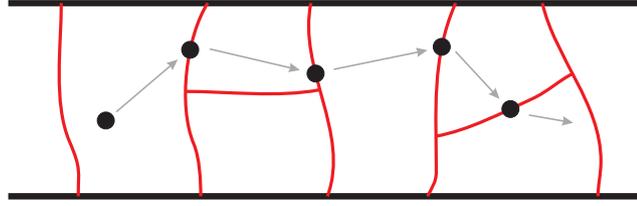


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Streuung der Elektronen (schwarze Punkte) an Korngrenzen (rote Linien).

ρ_{bulk} gibt den *bulk*-Wert des spezifischen Widerstandes an. Der gestreute Anteil ist in Gleichung 2.8 mit R bezeichnet. Der Parameter α ist durch

$$\alpha = \frac{\Lambda}{d_k} \frac{R}{1 - R} \quad (2.8)$$

gegeben. Λ bezeichnet die freie Weglänge der Elektronen im Festkörper und d_k den mittleren Abstand zwischen zwei Korngrenzen. Die Größe d_k kann näherungsweise als kleinste Dimension des Objektes angenommen werden [12]. Experimentell findet man für R Werte zwischen 0,4 und 0,9 [10, 12].

Kombination beider Modelle

Beide Streumechanismen vermindern die spezifische Leitfähigkeit σ bzw. Erhöhen den spezifischen Widerstand ρ , was mit einer Erhöhung der Relaxationsrate beschrieben werden kann. Unter Annahme der Mathiessenschen Regel setzt sich die Relaxationsrate zu

$$\omega_{\tau}^{\text{Grenz}} = \omega_{\tau}^{\text{FS}} + \omega_{\tau}^{\text{MS}} \quad (2.9)$$

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

Experimentell wurde das größenabhängige Verhalten des spezifischen Widerstandes für Kupferdrähte mit rechteckigem Querschnitt [12] und zylinderförmige Gold-Nanodrähte [11] nachgewiesen. In beiden Arbeiten weichen die gemessenen Widerstandswerte signifikant von den jeweiligen *bulk*-Widerstandswerten ($\rho_0^{\text{Cu}} = 1,9\mu\Omega \text{ cm}$, $\rho_0^{\text{Au}} = 2,2\mu\Omega \text{ cm}$) ab und können mit dem kombinierten Modell beider Grenzflächeneffekte beschrieben werden (siehe Abb. 2.4).

2.1.4 Optische Messungen

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die Materialeigenschaften in Form der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ diskutiert wurden, sollen diese mit Messgrößen in Zusammenhang gebracht werden.

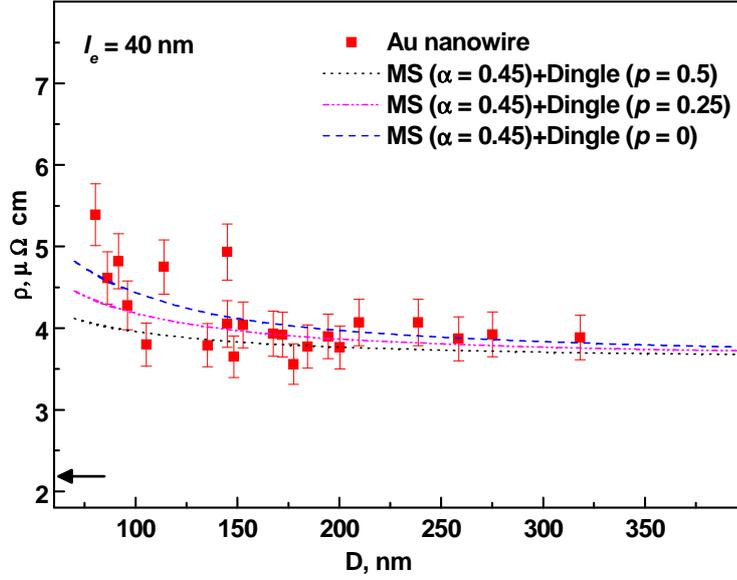


Abbildung 2.4: Spezifischer Widerstand polykristalliner Nanodrähte (ähnlich den in der Arbeit untersuchten) in Abhängigkeit vom dem Durchmesser D [11]. Die Bezeichnung der Parameter erfolgt analog zu Gleichung 2.8 und dem Text. Für $D > 100$ nm ist kein signifikanter Beitrag der Oberflächenstreuung zu erkennen. Im Vergleich zum spezifischen *bulk*-Widerstand ($\rho_0^{\text{Au}} = 2,2 \mu\Omega \text{ cm}$, schwarzer Pfeil) weisen die Nanodrähte erhöhte Werte auf.

Ausgehend von den Maxwellgleichungen in Materie [17] leitet man die Telegraphengleichung her und erhält mit dem Ansatz einer ebenen Welle $E = E_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$ den komplexen Brechungsindex

$$n(\omega) = \tilde{n}(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon_\infty + i\frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0\omega}} = \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (2.10)$$

und hieraus die komplexe dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \epsilon_\infty + i\frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0\omega} \quad (2.11)$$

mit der Hintergrundpolarisierbarkeit ϵ_∞ und der dynamischen Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$. Durch Einsetzen der Leitfähigkeit aus dem Drudemodell in Gleichung 2.11 erhält man die dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \epsilon_\infty + i\frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0\omega} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau}. \quad (2.12)$$

Entscheidend für die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie ist die Eindringtiefe δ_{skin} in das Medium. Sie ist als die Entfernung, nach der die Wellenamplitude

2 Optische Eigenschaften von Nanopartikeln

auf den e -ten Teil des Ausgangswertes gedämpft wurde, definiert. Unter der Annahme einer ebenen Welle und dem komplexen Brechungsindex kann der Absorptionskoeffizient zu

$$\kappa(\omega) = \sqrt{-\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}} \quad (2.13)$$

errechnet werden. Aus dieser Größe ergibt sich die Eindringtiefe

$$\delta_{\text{skin}}(\omega) = \frac{c}{\omega\kappa(\omega)}. \quad (2.14)$$

Ist die Relaxationsrate $\omega_\tau < \omega$, kann Gleichung 2.14 mit $\delta_{\text{skin}} = c/\omega_P$ genähert werden. Für $\omega_\tau \geq \omega$ findet man $\delta_{\text{skin}} = c\sqrt{2\omega_\tau}/(\omega_P\sqrt{\omega})$.

2.2 Plasmonen und ideale Antennen

Grundlegende Eigenschaften von Plasmonen können im Rahmen eines semiklassischen Plasmonen Modells verstanden werden (Abschnitt 2.2.1). Für Strukturen, deren Resonanzbedingung von Retardierungseffekten dominiert wird, liefert das Modell der idealen Antenne eine erste Näherung (Abschnitt 2.2.2).

2.2.1 Plasmonen

Im Folgenden soll eine metallische Struktur in einem elektromagnetischen Feld betrachtet werden. Im Bereich der Eindringtiefe des einfallenden elektrischen Feldes werden die freien Elektronen gegenüber den positiv geladenen Atomrümpfen des Gitters verschoben, wodurch sich eine Ladungsträgertrennung aufbaut. Die Anziehung zwischen negativen und positiven Ladungsträgern führt zu Rückstellkräften, welche im Wesentlichen durch die Polarisierbarkeit des Metalls und der umgebenden Medien (Abschnitt 2.4.3) bestimmt werden [18].

An den Oberflächen von Metallen führen die Rückstellkräfte zu kollektiven Schwingungen von Elektronen, den Oberflächen-Plasmonen [19]. Sind die Resonanzbedingungen erfüllt, können Oberflächen-Plasmonen einige $10\mu\text{m}$ auf der Oberfläche eines metallischen Filmes propagieren [19, 20]. Im Falle eines Nanopartikels ist das Plasmon auf die Dimensionen der Struktur begrenzt und man spricht von lokalisierten Oberflächen-Plasmonen (Partikel Plasmon), welche zusätzlich zu der Polarisierbarkeit des Metalls und der umgebenden Medien von der Geometrie des Partikels abhängen. Sie sollen im Folgenden als Plasmonen⁸ bezeichnet werden. Die Eigenschaften, wie die Amplitude oder die Halbwertsbreite der kollektiven Ladungsträgerschwingung, werden durch die

⁸Da in der Arbeit ausschließlich Partikel-Plasmonen Erwähnung finden, ist keine Unterscheidung zwischen Oberflächen-Plasmonen und Partikel-Plasmonen notwendig.

Dämpfung bestimmt. Man unterscheidet hierbei zwei Mechanismen: nichtstrahlende (inter- und intraband Übergänge, Absorption) und strahlende Dämpfung (Emission von Photonen, Streuung) [21].

Es existieren zahlreiche experimentelle und theoretische Studien zu Plasmonen im sichtbaren Spektralbereich [22, 23, 24]. Sehr häufig werden sphärische Partikel untersucht. Das elektromagnetische Streuproblem kann für sphärische Objekte im Rahmen der Mie-Theorie [25] analytisch gelöst werden. Ist weiter die Wellenlänge λ viel kleiner als die Objektgröße, können Retardierungseffekte vernachlässigt werden. Man spricht von der quasistatischen Näherung [26]. Im Rahmen dieser Näherung ist man zudem nicht mehr auf sphärische Partikel begrenzt, es kann auch das Streu- und Absorptionsverhalten von Ellipsoiden berechnet werden. Im Folgenden werden Ergebnisse in dieser Näherung vorgestellt, da sie grundlegende Informationen über Plasmonen liefern.

Rayleigh Streuung in der quasistatischen Näherung

Für Objekte mit $L \ll \lambda$ können Retardierungseffekte vernachlässigt werden, da die elektromagnetische Phase auf der betrachteten Längenskala konstant ist⁹. Die quasistatische Näherung bietet die Vereinfachung, dass die Wechselwirkung zwischen Partikel und elektromagnetischem Feld im Rahmen der Elektrostatik beschrieben werden kann. Im Folgenden werden die wichtigsten Resultate zusammengefasst. Eine detaillierte Darstellung findet man beispielsweise in [26].

Man betrachtet eine metallische Kugel mit der Polarisierbarkeit

$$\alpha(\omega) = \epsilon_0 3V \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \quad (2.15)$$

mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_m des umgebenden Mediums, der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ des Metalls und dem Volumen V der Kugel. Die Polarisation zeigt Resonanzverhalten, wenn $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ minimal wird. Im Falle eines verschwindenden Imaginärteils $\epsilon_2(\omega) \ll 1$ ist das System resonant für

$$\epsilon(\omega_{\text{res}}) = -2\epsilon_m. \quad (2.16)$$

Mit ω_{res} bezeichnet man die Resonanzfrequenz. Sie ist als Frequenz maximaler Extinktion definiert¹⁰. Betrachtet man einen Partikel in Vakuum ($\epsilon_m = 1$), so ist die Resonanzbedingung für Gold bei $\lambda_{\text{res}} \approx 484$ nm, für Silber bei $\lambda_{\text{res}} \approx 354$ nm und für Kupfer bei $\lambda_{\text{res}} \approx 367$ nm erfüllt [27]. Absorptions- C_{abs} , Streuquerschnitt C_{sca} und Extinktionsquerschnitt C_{ext}

$$C_{\text{abs}}(\omega) = k \text{Im}\{\alpha(\omega)\} \quad (2.17)$$

⁹Im Falle von Nanodrähten oder Nanostreifen ist die Länge L entscheidend. Im Falle von Nanokugeln der Durchmesser D .

¹⁰Analog definiert man die Resonanzwellenlänge λ_{res} .

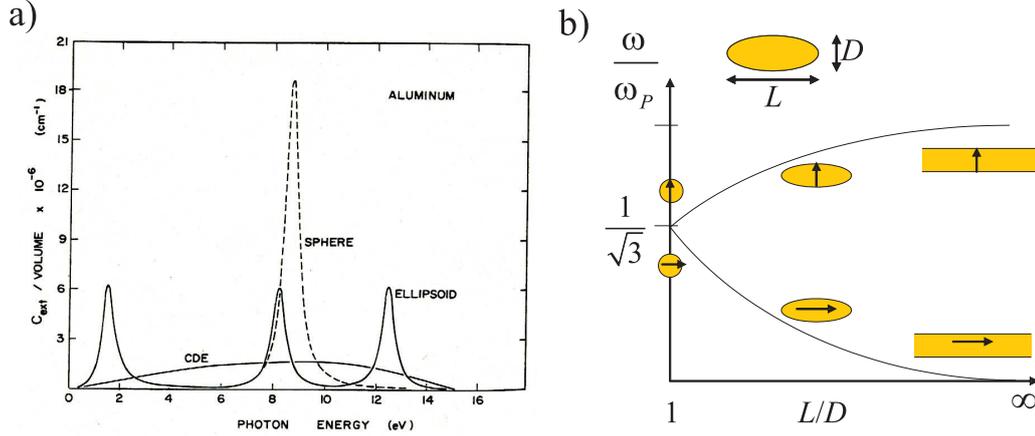


Abbildung 2.5: a) Quasistatische Näherung: Extinktionsquerschnitt C_{ext} (vgl. Gleichung 2.19) von Aluminium Partikeln über der Photonenenergie [26]. Ein Ellipsoid mit den unterschiedlichen Achsen a, b, c weist drei Plasmonenresonanzen auf. Im Fall einer Kugel sind sie entartet ($a = b = c$). Der Graph mit Bezeichnung CDE ist in diesem Zusammenhang nicht von Interesse. b) Schematische Darstellung [28] der Resonanzfrequenz (normiert auf die Plasmafrequenz ω_P) in Abhängigkeit von dem Aspektverhältnis L/D .

$$C_{\text{sca}}(\omega) = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha(\omega)| \quad (2.18)$$

$$C_{\text{ext}}(\omega) = C_{\text{abs}}(\omega) + C_{\text{sca}}(\omega) \quad (2.19)$$

können mit der Polarisation $\alpha(\omega)$ berechnet werden. Hierbei ist $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ der Wellenvektor.

Erweitert man das Modell auf Ellipsoide in einem elektromagnetischen Feld, so kann die Polarisierbarkeit $\alpha_i(\omega)$ entlang der Achse i durch

$$\alpha_i(\omega) = \epsilon_0 3V \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + F_i(\epsilon(\omega) - \epsilon_m)} \quad (2.20)$$

ausgedrückt werden. V gibt das Volumen des Ellipsoids und F_i ($\sum_i F_i = 1$) die geometrischen Depolarisierungsfaktoren [26] an. Verändert man die Form des Partikels, ausgehend von einer Kugel ($F_i = 1/3$), zu einem Ellipsoiden, so spaltet sich die Plasmonenresonanz in zwei Zweige entsprechend der Feldrichtung und der Geometrie auf (siehe Abb. 2.5).

Der niederenergetische Zweig des Plasmons verschiebt sich mit ansteigender Drahtlänge (größere Aspektverhältnisse L/D für gleichen Durchmesser D) in den infraroten Spektralbereich [29, 30, 31]. Gleich die Länge L der Wellenlänge der einfallenden elektromagnetischen Strahlung, dominieren Retardierungseffekte die Resonanzbedingung

und es kommt zu einem direkten Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz und der Größe des Objektes. Hier verliert die quasistatische Näherung ihre Gültigkeit, es müssen andere Methoden zur Beschreibung eingesetzt werden.

2.2.2 Ideale Antennen

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, müssen Retardierungseffekte berücksichtigt werden, wenn die Größe des Objektes der Wellenlänge λ gleicht. Ein solches Verhalten ist aus der klassischen Streutheorie von elektromagnetischen Wellen an metallischen Objekten wohlbekannt [8]. Es soll im Folgenden von perfekt leitenden zylinderförmigen Drähten (Länge L , Durchmesser D) ausgegangen werden. In solche Drähte kann die elektromagnetische Strahlung nicht eindringen ($\delta_{\text{skin}} = 0$) oder anders ausgedrückt, das Material besitzt einen unendlich großen negativen Realteil der dielektrischen Funktion ($\epsilon_1(\omega) \rightarrow -\infty$). Das Modell ist auf reale Drähte übertragbar, solange der Drahtdurchmesser viel größer als die Eindringtiefe δ_{skin} ist. Antennenartige Resonanzen treten auf wenn die Länge L eines unendlichen dünnen Drahtes ($D \rightarrow 0$) mit Vielfachen der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung übereinstimmt:

$$L = \frac{\lambda}{2n}l. \quad (2.21)$$

Hierbei ist n der Brechungsindex des umgebenden Mediums und l eine natürliche Zahl. $l = 1$ indiziert die Grundmode der Resonanz, Oberschwingungen werden durch $l > 1$ indiziert.

Die im Rahmen der Arbeit untersuchten Nanodrähte können durch einen Zylinder der Länge L mit Durchmesser D angenähert werden. Zur Beschreibung von Streuung elektromagnetischer Wellen an solch einem perfekt leitenden Zylinder existieren zahlreiche Methoden, welche allesamt auf analytischen Näherungen basieren [8]. Diese Streusimulationen zeigen einen Einfluss des Durchmessers auf Resonanzfrequenz und Linienform [32]. Betrachtet man eine feste Länge des Zylinders für verschiedene Durchmesser, so findet man für kleinere Aspektverhältnisse breitere Resonanzen und zu höheren Frequenzen verschobene Resonanzfrequenzen [32].

Ergebnisse zum Einfluss der endlichen Leitfähigkeit und der umgebenden Medien auf die optischen Eigenschaften (Abschnitt 2.4) können mit Simulationsmethoden erhalten werden (Abschnitt 2.3).

2.3 Simulationstechniken

Zur Simulation von Streuung elektromagnetischer Strahlung an mikro- und nanoskaligen Objekten existieren verschiedene Simulationstechniken. Grundlage aller Ansätze ist das Lösen der Maxwellgleichungen in homogenen Medien. Weit verbreitet sind Techniken wie

zum Beispiel die *discrete dipole approximation* (DDA) [33], *multiple multipole expansion* (MMP) [34], *transfer matrix method* [35], *finite difference time domain* (FDTD) [36] und *boundary element method* (BEM) [37, 38]. Auf die beiden letzteren wird im Folgenden näher eingegangen, da sie im Laufe der Arbeit verwendet werden.

2.3.1 Boundary Element Method

Bei der *boundary element method* handelt es sich um eine Simulationemethode mit der die Streuung elektromagnetischer Wellen an Nanoobjekten unter Berücksichtigung der Retardierung berechnet wird. Im Rahmen der BEM werden die Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien diskretisiert und die Maxwellgleichungen in Integralform dargestellt. Mit der Oberflächenladungsdichte σ_j und dem Oberflächenstrom \vec{h}_j an den Grenzflächen läßt sich das Skalarpotential

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi^e(\vec{r}) + \int_{S_j} d\vec{s} G_j(|\vec{r} - \vec{s}|) \sigma_j(\vec{s}) \quad (2.22)$$

und das Vektorpotential

$$\vec{A}(\vec{r}) = \vec{A}^e(\vec{r}) + \int_{S_j} d\vec{s} G_j(|\vec{r} - \vec{s}|) \vec{h}_j(\vec{s}) \quad (2.23)$$

ausdrücken, wobei

$$G_j(|\vec{r} - \vec{s}|) = \frac{e^{i\vec{k}|\vec{r}-\vec{s}|}}{|\vec{r} - \vec{s}|} \quad (2.24)$$

die Greenfunktion im Medium j und \vec{k}_j mit den Komponenten $k_j = (\omega/c) \sqrt{\epsilon_j}$ der Wellenvektor der Strahlung im Medium j ist. $\Phi^e(\vec{r})$ und $\vec{A}^e(\vec{r})$ beschreiben die Potentiale, welche durch eine äußere Strahlungsquelle hervorgerufen werden. Die beteiligten Medien werden durch eine dielektrische Funktion des *bulk*-Materials $\epsilon(\omega)$ charakterisiert. Durch Lösen der Gleichungen 2.22 und 2.23 unter Berücksichtigung selbstkonsistenter Wechselwirkung, kann die Nah- und Fernfeldverteilung der elektromagnetischen Felder von verschiedenen Objekten berechnet werden.

BEM-Simulationen im Rahmen dieses Projektes

Alle in der Arbeit gezeigten BEM-Simulationen wurden von J. Aizpurua *et al.* durchgeführt und sind teilweise in [31, 32, 39] veröffentlicht. Die verwendeten Simulationsparameter werden im Folgenden vorgestellt.

Simuliert wird die Streuung von elektromagnetischer Strahlung an zylinderförmigen Drähten mit hemisphärischen Enden im Rahmen der lokalen Optik. Solange nicht anders erwähnt, soll die Länge L als L_{total} (siehe Abb. 2.9a) definiert sein, so dass die Nomenklatur konsistent mit der Bezeichnung in den Experimenten ist. Eine Modellierung

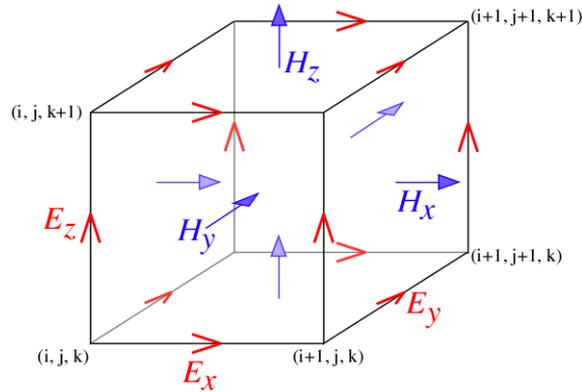


Abbildung 2.6: *Yee-lattice* [43]: Elektrische und magnetische Felder sind in versetzten Gittern angeordnet.

des experimentellen Aufbaus¹¹ ist aus Symmetriegründen in den BEM-Simulationen nicht möglich [40]. Anstelle dessen arbeitet man mit einem effektivem Material (siehe Abschnitt 2.4.3), welches den ganzen Raum ausfüllt. Zur Beschreibung der Materialeigenschaften der Gold-Nanoantennen wird die dielektrische Funktion von Gold (*bulk*) aus [7] verwendet. In den Simulationen wird die in Vorwärtsrichtung gestreute elektromagnetische Strahlung im Fernfeld betrachtet. Solange nicht anders erwähnt, ist das elektrische Feld parallel zur langen Antennenachse polarisiert.

Zur Modellierung eines Nanodrahtes mit einer Adsorbatschicht müssen verschiedene Näherungen getroffen werden. Diese werden im Abschnitt 7.1.2 beschrieben.

2.3.2 Finite Difference Time Domain Simulationen

In dem vorliegenden Abschnitt werden zunächst die Grundlagen und das Prinzip der finiten Differenzen Methode (FDTD) im Zeitbereich vorgestellt. Anschließend wird die Implementierung nicht-dispersiver und dispersiver Medien vorgestellt. Eine detaillierte Darstellung findet man in [41].

Die von Yee 1960 vorgeschlagene Methode [42] basiert auf der Diskretisierung des zu untersuchenden Raumes in Elementarquader (siehe Abb. 2.6), auf denen elektrische und magnetische Felder in versetzten Gittern angeordnet sind (*Yee-lattice*). An den Gitterpunkten kann die Fortpflanzung der elektrischen bzw. magnetischen Felder in diskreten Zeitschritten durch Lösen der Maxwellgleichungen

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \sigma \vec{E} \quad (2.25)$$

¹¹Aufliegen des Nanodrahtes auf einem Substrat

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.26)$$

berechnet werden. Das betrachtete Gitter soll quellenfrei sein ($\rho = 0$, $\vec{j} = 0$). Für isotrope, lineare und unmagnetische Medien (Permeabilität $\mu = 1$), wie sie im Rahmen der Arbeit betrachtet werden, ist die dielektrische Verschiebung \vec{D} mit der Feldstärke \vec{E} bzw. der magnetische Fluss \vec{B} mit der magnetischen Feldstärke \vec{H} über die Materialgleichungen

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E}(\omega) = \epsilon_0 (\epsilon_\infty + \chi(\omega)) \vec{E}(\omega) \quad (2.27)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \quad (2.28)$$

verknüpft. Hierbei ist ϵ_0 bzw. μ_0 die Permittivität bzw. Permeabilität in Vakuum. Die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ setzt sich aus der Hintergrundpolarisierbarkeit ϵ_∞ und der Suszeptibilität $\chi(\omega)$ zusammen. Die in den Maxwellgleichungen (Gleichung 2.25 und 2.26) auftretenden Ableitungen werden im Rahmen der Simulation durch finite Differenzen genähert:

$$\frac{\partial U}{\partial x}(i, j, k, n\Delta t) = \frac{U_{i+1/2, j, k}^n - U_{i-1/2, j, k}^n}{\Delta x} + \mathcal{O}[(\Delta x)^2] \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t}(i, j, k, n\Delta t) = \frac{U_{i, j, k}^{n+1/2} - U_{i, j, k}^{n-1/2}}{\Delta t} + \mathcal{O}[(\Delta t)^2] \quad (2.30)$$

wobei Terme höherer Ordnungen $\mathcal{O}[(\Delta t)^2]$ vernachlässigt werden. $U_{i, j, k}^n$ steht stellvertretend für das elektrische bzw. magnetische Feld an der Position $x = i\Delta x$, $y = j\Delta y$, $z = k\Delta z$ zur Zeit $t = n\Delta t$, wobei Δx , Δy , Δz die Abstände des zugrunde liegenden Gitters sind und Δt den Zeitschritt beschreibt.

Im FDTD-Verfahren werden die elektromagnetischen Felder im Zeitbereich berechnet und anschließend mit Hilfe der *Fast Fourier Transformation* (FFT) in den Frequenzbereich transformiert. Abbildung 2.7 zeigt schematisch das Prinzip. In der Quellenebene wird eine elektromagnetische Welle angeregt, was zumeist durch einem gaussförmigen Puls $e(t)$ realisiert wird. Die Wahl eines gaussförmigen Pulses begründet sich durch seine stetige Differenzierbarkeit und die Auswahlmöglichkeit im Bezug auf das Frequenzband [41]. Je nach Wahl der Breite des Gausspulses können so verschieden breitbandige Signale realisiert werden. Es ist also möglich innerhalb einer Simulation durch die Anregung mit einem gaussförmigen Puls im Zeitbereich eine spektrale Information zu erhalten. Die Fortpflanzung der elektrischen und magnetischen Felder wird in dem diskretisierten Simulationsraum gemäß dem oben beschriebenen Prinzip berechnet. Als Ergebnis erhält man einen modifizierten Puls $s(t)$. Durch eine FFT werden die

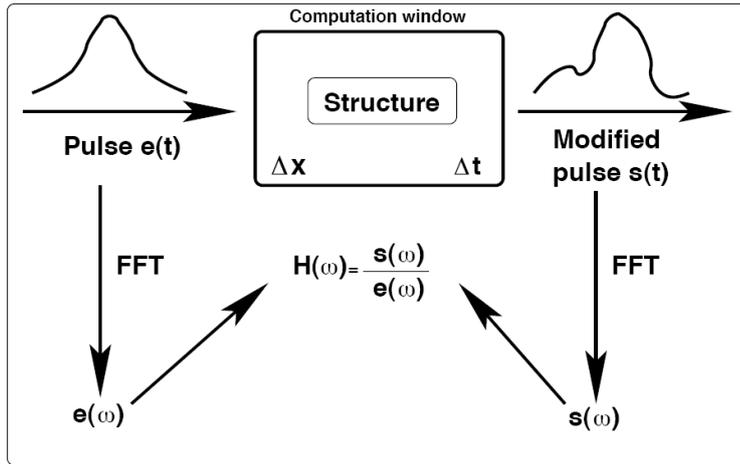


Abbildung 2.7: Vorgehensweise bei FDTD-Simulationen [44].

Pulse in den Frequenzbereich transformiert, das Eingangsspektrum $e(\omega)$ bzw. das Ausgangsspektrum $s(\omega)$ sowie das relative Spektrum können errechnet werden. Da die Berechnung der elektrischen und magnetischen Felder im Zeitbereich durchgeführt wird, ist eine Transformation der homogenen Materialgleichung 2.27 in den Zeitbereich notwendig:

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 (\epsilon_\infty + \chi(t)) \vec{E}(t). \quad (2.31)$$

Für nicht-dispersive Medien¹² ist eine Fouriertransformation leicht zu bewerkstelligen, man erhält Gleichung 2.32.

Das Modell nicht-dispersiver Medien wird häufig zur Beschreibung von Substraten oder umgebenden Medien in FDTD-Simulationen verwendet, unter anderem im Rahmen dieser Arbeit. Im Falle dispersiver Medien ist $\chi(\omega)$ zu transformieren, was im nächsten Abschnitt anhand der dielektrischen Funktion im Drudemodell exemplarisch durchgeführt wird.

Nicht-dispersive Medien

Im Fall nicht-dispersiver Medien erhält durch Einsetzen von Gleichung 2.27 in die Maxwellgleichung 2.25

$$\nabla \times \vec{H} = -i\omega\epsilon_0 \left(\epsilon - \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0} \right) \vec{E} \quad (2.32)$$

¹²In nicht-dispersiven Medien ist $\chi(\omega) = 0$ und somit auch $\chi(t) = 0$.

2 Optische Eigenschaften von Nanopartikeln

unter Annahme von $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$. Mit der komplexen dielektrischen Funktion (Gleichung 2.11) ergibt sich somit

$$\nabla \times \vec{H} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (2.33)$$

Zur Vereinfachung wird im Folgenden die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle entlang der x -Achse betrachtet. Hierbei wird eine räumliche und zeitliche Diskretisierung Δx und Δt angenommen. Jedes Feld $U_{i,j,k}^n$ kann nun an einer bestimmten Position $x = i\Delta x$ zu einem bestimmten Zeitpunkt $t = n\Delta t$ unter Verwendung des Diskretitionsschemas (Gleichung 2.29 und 2.30) berechnet werden. Somit erhält man die Standard-FDTD-Rekursionsgleichungen der elektrischen und magnetischen Felder in einem nicht-dispersiven, unmagnetischem Medium [45]

$$H_y |_{i+1/2}^{n+1/2} = H_y |_{i+1/2}^{n-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta x} (E_z |_{i+1}^n - E_z |_i^n) \quad (2.34)$$

$$E_z |_i^{n+1} = E_z |_i^n + \frac{\Delta t}{\epsilon_0 \epsilon_i \Delta x} (H_y |_{i+1/2}^{n+1/2} - H_y |_{i-1/2}^{n+1/2}) \quad (2.35)$$

mit der dielektrischen Konstante ϵ_i an der Stelle $x = i\Delta x$.

Wie aus Gleichung 2.34 und 2.35 hervorgeht, werden die magnetischen und elektrischen Felder iterativ jeweils um einen halben Zeitschritt versetzt berechnet. Dieses Verfahren bezeichnet man als *leapfrog*-Algorithmus. Die elektrische Feldkomponente zum Zeitpunkt $n+1$ setzt sich aus dem eigenen Wert zum Zeitpunkt n und den umliegenden magnetischen Komponenten zum Zeitpunkt $n + 1/2$ zusammen. Analog hierzu errechnet sich die magnetische Feldkomponente zum Zeitpunkt $n + 1/2$ aus dem Wert der magnetischen Feldkomponente zum Zeitpunkt $n - 1/2$ und den umliegenden elektrischen Feldern zum Zeitpunkt n .

Dispersive Medien

Ausgangspunkt der Betrachtung soll nochmals Gleichung 2.27 sein. Für dispersive Medien ist $\chi(\omega) \neq 0$ und kann bestenfalls durch ein analytisches Gesetz der Dispersion (Drude, Lorentz, Debye oder Kombinationen) beschrieben werden. Zur Transformation der Suszeptibilität stehen verschiedene Ansätze zur Verfügung, die sich im Rechenaufwand unterscheiden, beispielsweise *auxillary differential equation methode* [45], *Z-transform method* [46] und *recursive convolution methode* [47]. Im Folgenden wird die *auxillary differential equation methode* erläutert, da sie in dem benutzten FDTD-Algorithmus verwendet wird.

Ausgehend von Gleichung 2.26 erhält man die Rekursionsgleichung 2.34, die in abkürzender Schreibweise als

$$H |^{n+1/2} = f(H |^{n-1/2}, E |^n) \quad (2.36)$$

bezeichnet werden soll. In gleicher Notation lautet die Rekursionsgleichung für die dielektrische Verschiebung

$$D |^{n+1} = f \left(D |^{n+1}, H |^{n+1/2} \right), \quad (2.37)$$

die aus Gleichung 2.25 abgeleitet wurde. Im Unterschied zu dem nicht-dispersiven Fall ist $\chi(\omega) \neq 0$. Zur Beschreibung der Materialeigenschaften des dispersiven Mediums wird das Drudemodell verwendet. Durch Einsetzen der dielektrischen Funktion und elementare Umformungen erhält man

$$\left(-\omega^2 - i\omega\gamma \right) \vec{D}(\omega) = \epsilon_0 \left(-\omega^2 - i\omega\gamma + \omega_P^2 \right) \vec{E}(\omega). \quad (2.38)$$

Die Materialgleichung 2.38 kann durch eine Fouriertransformation in den Frequenzraum transformiert werden und wird anschließend integriert. Nach der Diskretisierung erhält man den länglichen Ausdruck

$$\begin{aligned} E |^{n+1} &= \frac{-2 + \gamma\Delta t - \omega_P^2\Delta t^2}{2 + \gamma\Delta t + \omega_P^2\Delta t^2} E |^{n-1} \\ &+ \frac{4\epsilon_0 E |^n + (2 + \gamma\Delta t)D |^{n+1} - 4D |^n + (2 - \gamma\Delta t)D |^{n-1}}{\epsilon_0 (2 + \gamma\Delta t + \omega_P^2\Delta t^2)}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Die Aktualisierung der elektromagnetischen Felder geschieht in dispersiven Medien über

$$H |^{n+1/2} = f \left(H |^{n-1/2}, E |^n \right), \quad (2.40)$$

$$D |^{n+1} = f \left(D |^{n+1}, H |^{n+1/2} \right) \text{ und} \quad (2.41)$$

$$E |^{n+1} = f \left(E |^n, E |^{n-1}, D |^{n+1}, D |^n, D |^{n-1} \right). \quad (2.42)$$

Im Vergleich zu nicht-dispersiven Medien ist ein erheblich größerer Rechenaufwand nötig. Zur Aktualisierung des elektrischen Feldes E müssen die Werte aus den beiden vorangegangenen Schritten und die Werte der dielektrischen Verschiebung D der drei vorausgegangenen Schritte gespeichert werden. Durch die Wahl anderer Algorithmen kann der Rechenaufwand minimiert werden.

Abschließende Bemerkung

Wie bereits erwähnt, eignet sich die FDTD-Methode zur Berechnung optischer Eigenschaften von Nanostrukturen. Von dieser Anwendung wird im Rahmen der Arbeit Gebrauch

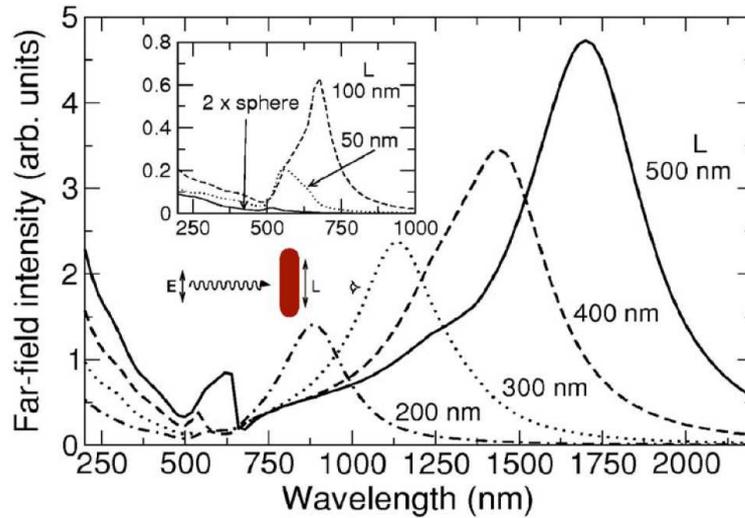


Abbildung 2.8: BEM-Simulationen: Fernfeldintensität als Funktion der Wellenlänge [3]. Simuliert wurde die Streuung einer elektromagnetischen ebenen Welle (parallele Polarisation) an einem Gold-Nanodraht (siehe Skizze) mit einem Durchmesser von $D = 40$ nm. Das Auge markiert den Beobachtungspunkt.

gemacht. Weiterhin können mit der Methode Karten¹³ elektrischer bzw. magnetischer Felder erstellt werden.

2.4 Optische Eigenschaften einzelner Nanoantennen

Nachdem im Abschnitt 2.2 grundlegende Eigenschaften von Plasmonen vorgestellt wurden, erfolgt in diesem Abschnitt eine eingehende Betrachtung anhand von Simulationsergebnissen. Es werden Effekte der endlichen Leitfähigkeit, des Durchmessers und der Retardierung auf die optischen Eigenschaften einzelner Nanoantennen betrachtet.

2.4.1 Ein Überblick

Zum besseren Verständnis der optischen Eigenschaften von Nanoantennen werden Ergebnisse aus BEM-Simulationen vorgestellt. Abbildung 2.8 zeigt Plasmonenresonanzen von Nanoantennen verschiedener Länge. Aufgetragen ist die Intensität (Fernfeld) über der Wellenlänge λ . Der elektrische Feldvektor der einfallenden Strahlung ist parallel zur langen Drahtachse polarisiert. Für Details siehe [3]. Auffallend ist die fundamentale Mode des Plasmons, welche sich für wachsende L ins IR verschiebt. Die Wellenlänge maximaler Intensität (Resonanzwellenlänge¹⁴ λ_{res}) verschiebt sich aufgrund der Reduktion der

¹³Man spricht auch von *mappings*.

¹⁴Analog verwendet man die Bezeichnung Resonanzfrequenz ω_{res} .

Rückstellkräfte zu größeren Wellenlängen. Offensichtlich folgt die Verschiebung nur näherungsweise $L = \lambda / (2n)$.

Die Intensität der Plasmonen wächst monoton mit der Länge an. Dies wird erwartet, da mit steigender Länge das Dipolmoment ($p = eL$) anwächst. Für längere Antennen treten zusätzliche resonante Anregungen im Spektrum auf. Es handelt sich hierbei um dipolaktive Oberschwingungen, deren Resonanzwellenlängen bei näherungsweise ungeraden Vielfachen der halben Wellenlänge zu finden sind. Die Intensität der Oberschwingungen ist im Vergleich zu der Grundmode geringer, da sie ein geringeres Dipolmoment besitzen (siehe Abb. 2.11). Im kurzwelligen Bereich des gezeigten Spektrums tritt ein wachsender Hintergrund auf. Hier überlagern sich verschiedene Anregungen: *bulk*-Plasmonen, Oberschwingungen der Drahtresonanz und Interbandübergänge von Gold [7].

2.4.2 Endliche Leitfähigkeit und Endeffekte

In erster Näherung kann mit Gleichung 2.21 die Resonanzwellenlänge aus der Antennenlänge abgeschätzt werden. Experimente im sichtbaren [22, 23, 24] und infraroten [29, 30, 31] Spektralbereich kommen zu dem Ergebnis, dass die resonante Wellenlänge $\lambda_{\text{res}} < \lambda/2$ ist, da es sich nicht um eine perfekt leitende Antenne mit Durchmesser $D \rightarrow 0$ handelt. Demzufolge kann die elektromagnetische Strahlung in das Metall eindringen. Dieser Effekt führt zu einer abgeschwächten Extinktion¹⁵ und größerer Halbwertsbreite der Plasmonenresonanz [48]. Die Resonanzbedingung (Gleichung 2.21) ist nun nicht mehr für $\lambda/2 = \lambda_{\text{res}}$ erfüllt, sondern für eine kürzere effektive Wellenlänge λ_{eff} .

Abbildung 2.9a fasst den Einfluss des Durchmessers auf die Resonanzwellenlänge zusammen. Es handelt sich hierbei um Ergebnisse aus BEM-Simulationen [49]. Aufgetragen ist die Resonanzwellenlänge über der Antennenlänge für verschiedene Durchmesser. Deutlich zu erkennen ist das Anwachsen der Steigung S für kleinere Durchmesser. Hierzu tragen Effekte durch die Drahtenden, sogenannte Endeffekte [49], und die endliche Leitfähigkeit bei [49, 50]. Die Eindringtiefe in Gold liegt im sichtbaren Bereich zwischen 20 nm und 30 nm, für kleinste Durchmesser wird der Draht von der elektromagnetischen Strahlung durchdrungen. Weiter beobachtet man, dass mit größerem Durchmesser die Steigung S weiter ansteigt, Endeffekte und die endliche Eindringtiefe also eine untergeordnete Rolle spielen.

Analytische Näherung

Im Jahr 2007 erarbeitete L. Novotny eine analytische Näherung zur Beschreibung der Resonanzfrequenz einer Nanoantenne unter Berücksichtigung derer Materialeigenschaften und eines endlichen Durchmessers. Im Folgenden werden die relevanten Grundannahmen skizziert. Eine detaillierte Herleitung findet man in [50].

In der analytischen Näherung wird eine zylinderförmige Antenne der Länge L und Radius $R \ll \lambda$ angenommen (siehe Skizze 2.9b), welche in einem Medium (Dielektrizitätskonstante ϵ_m) eingebettet ist. Die Materialeigenschaften werden im Drudemodell

¹⁵Im Folgenden soll die maximale Amplitude als Extinktion bezeichnet werden.

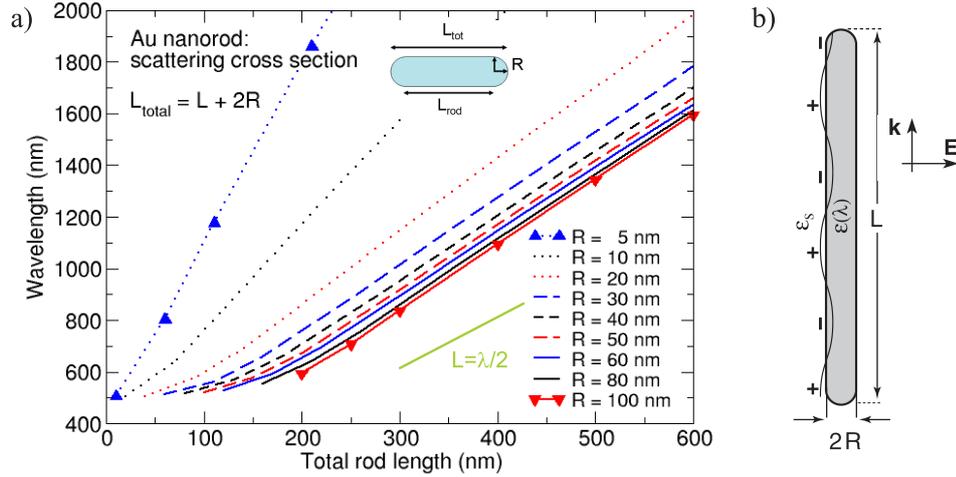


Abbildung 2.9: a) Resonanzwellenlänge aufgetragen über der Antennenlänge für verschiedene Durchmesser (BEM Simulationen) [49]. Die schematische Darstellung des Drahtes und die Dipolrelation ($L = \lambda/2$) wurden nachträglich in den Graphen eingefügt. b) Schematische Darstellung einer Nanoantenne mit Parametern wie sie in der analytischen Näherung nach Novotny [50] benutzt werden.

beschrieben. Man betrachtet hierbei den Realteil der dielektrischen Funktion und vernachlässigt den Imaginärteil. Dies ist gerechtfertigt, solange die Relaxationsrate kleiner als die Resonanzfrequenz ist (siehe Abschnitt 2.1.4).

Als Ergebnis erhält Novotny einen linearen Zusammenhang zwischen der effektiven Resonanzwellenlänge λ_{eff} und der Wellenlänge λ : $\lambda_{\text{eff}} \sim a(\epsilon_m, \omega_P, R) \lambda$. Die Konstante $a(\epsilon_m, \omega_P, R)$ hängt von der dielektrischen Konstante ϵ_m des umgebenden Mediums, den Materialeigenschaften (Plasmafrequenz ω_P) und dem Radius R ab.

Explizit findet man für den linearen Zusammenhang

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{\lambda}{\sqrt{\epsilon_m}} \sqrt{\frac{4\pi^2 \epsilon_m (R^2/\lambda^2) \tilde{z}(\lambda)^2}{1 + 4\pi^2 \epsilon_m (R^2/\lambda^2) \tilde{z}(\lambda)^2} - 4R} \quad (2.43)$$

wobei \tilde{z} abkürzend für den länglichen Ausdruck

$$\tilde{z}(\lambda) = \frac{\lambda}{\lambda_P} \frac{2\sqrt{\epsilon_\infty + \epsilon_m e^{2\zeta/2}}}{3\epsilon_m e^\zeta} \left[1 + \frac{\sqrt{3} 1 + \zeta}{2 \sqrt{\zeta}} \right] + \frac{1}{3} e^\zeta \left[1 + \frac{\sqrt{3}\zeta}{2} \right] - \frac{2(\epsilon_\infty + \epsilon_m e^{2\zeta/2})}{3\epsilon_m e^\zeta} \left[1 + \frac{\sqrt{3} 1 + \zeta}{2 \sqrt{\zeta}} \right] \quad (2.44)$$

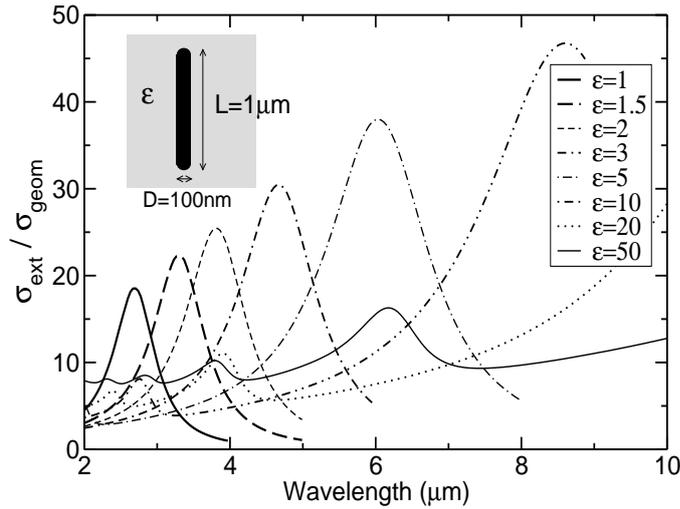


Abbildung 2.10: BEM-Simulationen: Relativer Extinktionsquerschnitt eines $1\mu\text{m}$ langen und 100 nm breiten zylinderförmigen Gold-Nanodrahtes mit hemisphärischen Enden in verschiedenen Medien [32]. Zu beobachten ist eine Verschiebung der Resonanzwellenlängen zu größeren Wellenlängen für anwachsende dielektrische Konstanten ϵ_m .

steht. Hierbei gilt $\zeta = (5/3 + 2\Gamma)$ mit der Eulerkonstante $\Gamma \approx 0,577$. Im Verlauf der Arbeit wurde die Gleichung 2.43 an die experimentellen Daten angepasst. Zum Anpassen freigegebener Parameter war die dielektrische Konstante ϵ_m des umgebenden Mediums.

Die hergeleitete analytische Näherung zeigt sowohl im Vergleich mit Simulationen [51] als auch mit experimentellen Ergebnissen [29] gute Übereinstimmungen.

2.4.3 Einfluss umgebender Medien

Wie anhand von Gleichung 2.21 zu sehen ist, spielt der Brechungsindex n_m bzw. die dielektrische Konstante ϵ_m des umgebenden Mediums eine entscheidende Rolle für die Abhängigkeit der Resonanzwellenlänge von der Antennenlänge. Die Polarisierbarkeit des umgebenden Mediums bestimmt inwiefern Ladungen an der Oberfläche induziert werden können und somit die Resonanzwellenlänge. In Medien mit hohen Brechungsindizes werden mehr Spiegelladungen induziert, wodurch sich die Resonanzwellenlänge im Vergleich zu Materialien mit niedrigeren Brechungsindizes zu größeren Wellenlängen verschiebt (siehe Abb. 2.10). Betrachtet man gleichlange Antennen auf verschiedenen Substraten, so ist aufgrund von Spiegelladungen die Plasmonenresonanz für das Substrat mit höherem Brechungsindex abgeschwächt [31, 32, 39].

In der folgenden Betrachtung soll eine Nanoantenne von einer dünnen Schicht (dielektrische Konstante¹⁶ ϵ_a) der Dicke d_a umgeben sein. Das System befindet sich in Vakuum

¹⁶Zur Vereinfachung soll im Rahmen dieser Betrachtung eine etwaige Frequenzabhängigkeit vernachlässigt werden.

mit $\epsilon_m = 1$. In diesem Fall muss zusätzlich zu der Polarisierbarkeit die Schichtdicke d_a berücksichtigt werden. Kritischer Parameter ist die sogenannte Zerfallslänge ζ . Sie ist als der Abstand definiert, in dem das elektromagnetische Nahfeld einer in Resonanz schwingenden Antenne auf den e -ten Teil abgefallen ist. Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

- $d_a \ll \zeta$: Man beobachtet keinen Einfluss der umgebenden Schicht auf die Plasmonenresonanz, da die umgebende Schicht nur unwesentlich zur Polarisierbarkeit beiträgt.
- $d_a \approx \zeta$: Liegen Schichtdicke und Zerfallslänge in der gleichen Größenordnung, so ist die Plasmonenresonanz sowohl von den Materialeigenschaften ϵ_a als auch von der Schichtdicke d_a abhängig.
- $d_a \gg \zeta$: Es besteht keine Abhängigkeit der Plasmonenresonanz von der Schichtdicke. Allerdings ist der Einfluss der Materialeigenschaften ϵ_a signifikant (siehe Abb. 2.10), da das elektromagnetische Nahfeld vollständig innerhalb der Schichtdicke abfällt.

Typische Zerfallslängen liegen im sichtbaren Spektralbereich in der Größenordnung einiger Nanometer [52], im IR mehrere 10 nm. Aus BEM-Simulationen bestimmt man für einen zylinderförmigen Nanodraht ($L = 1,317 \mu\text{m}$, $D = 100 \text{ nm}$) mit hemisphärischen Enden eine Zerfallslänge von $\zeta = 34 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 2.17).

In zahlreichen experimentellen Arbeiten sind die Nanoantennen nicht vollständig in einem Medium eingebettet, sondern befinden sich zumeist auf der Oberfläche eines Mediums (Substrat), mit dielektrischer Konstante¹⁷ ϵ_s . Der restliche Teil der Antenne befindet sich in dem umgebenden Medium mit dielektrischer Konstante ϵ_m . Um diesem geometrischen Sachverhalt Rechnung zu tragen, wird ein effektives Medium eingeführt, dessen effektive dielektrische Konstante durch das arithmetische Mittel der dielektrischen Konstanten ϵ_s und ϵ_m gegeben ist [31, 48]:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{1}{2} (\epsilon_s + \epsilon_m). \quad (2.45)$$

2.4.4 Ladungsträgerverteilung

Bis zu diesem Zeitpunkt stand die Betrachtung der Grundmode der Plasmonen im Vordergrund. Ein Blick auf die Dipolrelation (Gleichung 2.21) lässt vermuten, dass auch Oberschwingungen angeregt werden können. Im Folgenden wird das Auftreten höherer Moden im Modell der Oberflächenladungen vorgestellt [3, 32].

Ausgehend von einer äußeren Anregung soll die induzierte Oberflächenladung als Summe

$$\sigma = \sum_{l,m} A_{l,m} \sigma_m^l e^{im\varphi} \quad (2.46)$$

¹⁷Die Frequenzabhängigkeit spielt bei den verwendeten Substraten keine Rolle, weshalb eine dielektrische Konstante für den IR-Spektralbereich angegeben wird. Gleiches gilt für Luft als umgebendes Medium.

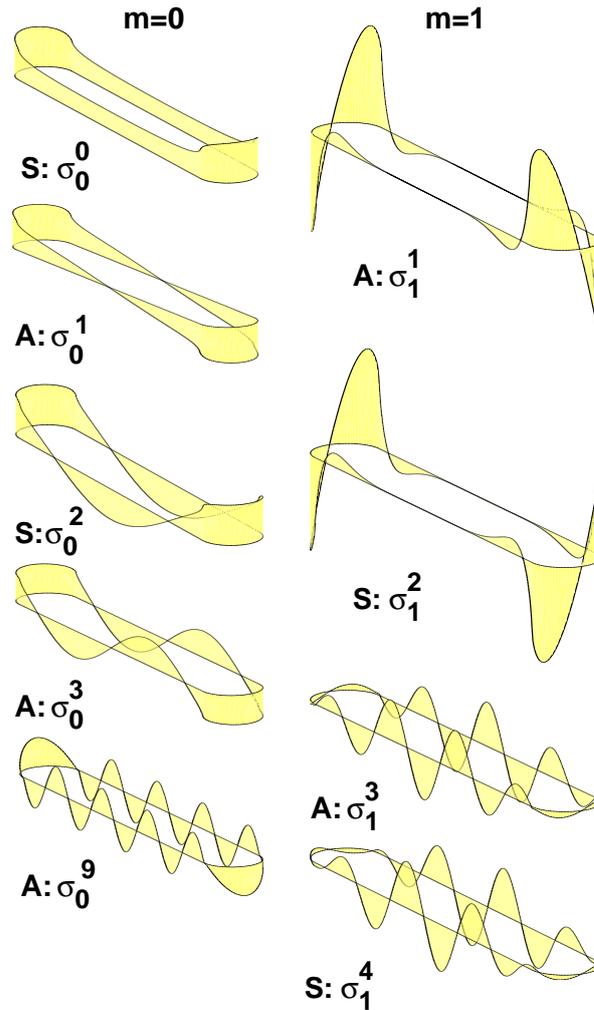


Abbildung 2.11: Oberflächenladungszustände σ_m^l für verschiedene Moden (siehe Text) [32].

gegeben sein. σ_m^l gibt die Ladungsträgerdichte der l -ten Mode (m : Azimuth Index) an. $A_{l,m}$ ist die Gewichtung, welche von der Charakteristik der einfallenden Strahlung (Polarisation, Intensität etc.) und des Materials bestimmt wird. Für die folgenden Überlegungen ist die Ladungsträgerdichte σ_m^l von Bedeutung. Sie ist in Abbildung 2.11 für verschiedene Indizes m und l aufgetragen. Die erste Mode mit physikalischer Bedeutung ist mit $m = 0$, $l = 1$ gegeben (σ_0^1). Für diese Mode findet man eine asymmetrische Ladungsträgerverteilung, die in einem Dipolmoment resultiert: eine Konzentration der positiven Ladungen an einem Antennenende und eine Konzentration der negativen Ladungen am entgegengesetzten Ende. Diese Mode kann äußerst effizient durch elektromagnetische Strahlung angeregt werden, welche parallel zur langen Antennenachse polarisiert ist.¹⁸ Sie entspricht der wohlbekannt Grundmode ($l = 1$ in Gleichung 2.21). Weitere asymmetrische Ladungsträgerverteilungen findet man für ungerade l . Im

¹⁸Diese Mode soll als longitudinale Anregung bezeichnet werden.

Vergleich zu $l = 1$ sind die Ladungsträger nicht ausschließlich an den Antennenenden sondern auch entlang der Antenne lokalisiert. Eine resonante Anregung mit kürzeren Wellenlängen ist möglich. Solche Moden entsprechen den dipolaktiven Oberschwingungen, wie sie experimentell beispielsweise in [53, 54, 55, 56] beobachtet wurden. Symmetrische Ladungsträgerverteilungen (l gerade) besitzen kein Dipolmoment und können nicht mit elektromagnetischer Strahlung unter senkrechtem Strahlungseinfall angeregt werden.

Die Mode σ_1^1 fasst man als transversale resonante Anregung auf. Demzufolge kann sie mit elektromagnetischer Strahlung, welche senkrecht zur langen Antennenachse polarisiert ist, angeregt werden.¹⁹ Interessant ist, dass Moden höherer Ordnungen teilweise transversalen bzw. longitudinalen Charakter aufweisen. Dies resultiert aus der Ladungsträgerdichte höherer Moden, welche für hinreichend große l auch Knoten um die hemisphärischen Antennenenden aufweist [3].

2.5 Optische Eigenschaften gekoppelter Nanoantennen

Es existieren zahlreiche Studien zu optischen Eigenschaften von Nanoantennen im sichtbaren Spektralbereich, welche an Feldern aus Nanoantennen durchgeführt wurden [57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72]. Messungen an Feldern haben den Vorteil, dass der experimentelle Aufwand im Vergleich zu Messungen an einzelnen Objekten geringer ist. Ein Nachteil solcher Feldmessungen ist der sogenannte *average effect*: Liegen Felder von Nanoantennen vor, werden sich die einzelnen Komponenten in Länge, Durchmesser oder in ihrer Form (minimal) unterscheiden. Dies kann zu einem Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Nanoantennen²⁰ führen [73].

Im Vergleich zu Messungen an einzelnen Nanoantennen müssen zudem Wechselwirkungseffekte zwischen den einzelnen Feldkomponenten berücksichtigt werden. Man unterscheidet hierbei zwischen Fern- und Nahfeldwechselwirkung²¹. Im Fernfeld dominiert die strahlende Dipol-Kopplung sowie Retardierung, im Nahfeld hingegen die elektrostatische Wechselwirkung [70]. Für letztere ist ein hinreichend kleiner Abstand zwischen den Komponenten notwendig. Beide Effekte werden im Folgenden vorgestellt.

2.5.1 Wechselwirkung im Fernfeld

Zusätzlich zu der wohlbekannten Plasmonenresonanz treten bei Untersuchungen an 2-dimensionalen Feldern Anregungen auf, welche durch den Abstand der einzelnen Komponenten bestimmt werden. Abbildung 2.12b zeigt Ergebnisse einer experimentellen Arbeit [74], in welcher die Gitterkonstante Λ_x (siehe Abb. 2.12a) variiert wurde. Deutlich

¹⁹Da es sich bei der transversalen resonanten Anregung um eine Schwingung freier Elektronen handelt, werden auch sie als Plasmonen bezeichnet.

²⁰z.B. eine Verbreiterung der Resonanz durch unterschiedliche Drahtlängen

²¹Analog werden die Begriffe Fern- und Nahfeldkopplung verwendet. Unter gekoppelten Systemen versteht man somit interagierende Systeme.

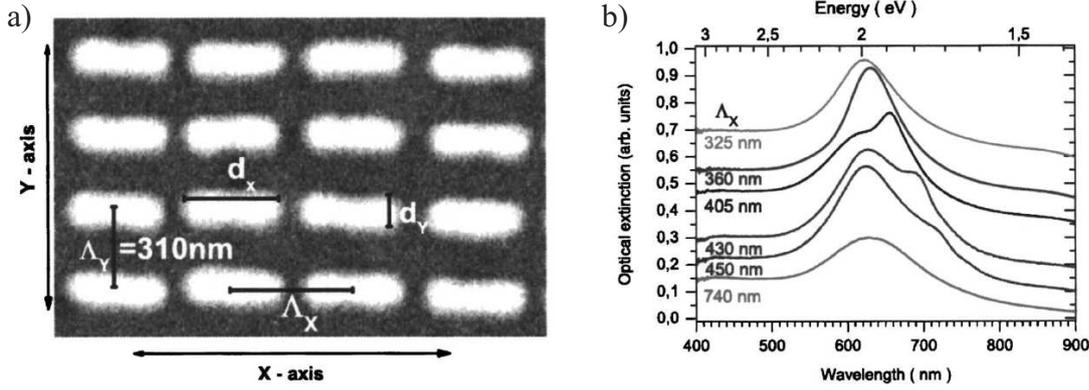


Abbildung 2.12: a) Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahme eines Feldes bestehend aus Gold-Nanodrähten [74]. Angegeben sind die Gitterkonstanten Λ_x und Λ_y sowie die Länge d_x und Breite d_y der Nanostreifen. Die Höhe beträgt circa 40 nm. b) Extinktionsspektren der Gold-Nanostreifen-Felder mit unterschiedlichen Gitterkonstanten Λ_x [74]. Alle Spektren wurden unter senkrechtem Lichteinfall mit Polarisation in y-Richtung aufgenommen. Aus Gründen der Übersicht sind die Spektren vertikal gegeneinander verschoben.

zu erkennen ist die Plasmonenresonanz eines einzelnen Partikels und die durch die Gitterperiodizität induzierte Resonanz (Gitterresonanz oder Gittermode). Ein solcher Effekt wurde bereits 1985 von Meier *et al.* vorausgesagt [75]. Ursache ist die Wechselwirkung der einzelnen Komponenten über ihre interferierenden Dipolfelder. Ist die Bedingung

$$\Lambda_C = l_g \lambda_0 / (n_m \sin(\theta) + n_s) \quad (2.47)$$

aus [74] erfüllt, kommt es zur phasengleichen Überlagerung der gestreuten Felder benachbarter Partikel. λ_0 beschreibt die Vakuumwellenlänge der einfallenden Strahlung, n_s den Brechungsindex des Substrates. θ ist der Winkel der gestreuten Strahlung wie sie in das umgebende Medium (Brechungsindex n_m) eintritt. l_g gibt die Ordnung an, Λ_C ist die hieraus resultierende kritische Gitterkonstante.

Im nichtstrahlenden Fall ($\Lambda_{x,y} < \Lambda_C$, $l = 1$) entsprechen die optischen Eigenschaften eines Feldes der Plasmonenresonanz eines einzelnen Partikels. Für $\Lambda_{x,y} > \Lambda_C$ besitzt die erste Gitterordnung strahlenden Charakter, was zu einer minimalen Verbreiterung der Partikelresonanz führt [76]. Ist $\Lambda_{x,y}$ minimal kleiner als Λ_C so werden die lokalen Felder maximal, was zu einer Rotverschiebung der Resonanzwellenlänge für größer werdende Gitterabstände führt [76]. Im Fall von $\Lambda_{x,y} = \Lambda_C$ überlagern sich die gestreuten Felder phasengleich, was in dem Auftreten der Gittermode in den Spektren resultiert (siehe Abb. 2.12). Spektrale Breite und Amplitude der Gittermode hängen sowohl von der Anzahl der interagierenden Partikeln als auch von den einzelnen Partikeln ab [66, 67, 74]. Auch Substrat (Brechungsindex n_s) und umgebendes Medium (Brechungsindex n_m) spielen eine entscheidende Rolle. So werden für Medien mit $n_s \approx n_m$ wesentlich stärker ausgeprägte Gittermoden beobachtet als im Falle $n_s \neq n_m$ [67].



Abbildung 2.13: Dimere: Antennenpaare mit wohldefiniertem Abstand g_x in gängiger Spitze-zu-Spitze Anordnung. Die Abbildung zeigt die Aufsicht eines Dimers bestehend aus zwei zylinderförmigen Nanodrähten.

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Resonanzwellenlänge vom Abstand zweier Objekte zeigen eine Blauverschiebung sich annähernder Objekte im Bereich der Fernfeldwechselwirkung [66, 67, 70, 74] aufgrund der bereits vorgestellten Dipolkopplung [75]. Verringert man den Abstand weiter, so dominiert die statische Wechselwirkung zwischen den Objekten und eine Rotverschiebung der Resonanzwellenlänge ist zu beobachten (siehe Abschnitt 2.5.2). Entscheidender Parameter für den Charakter der Wechselwirkung ist das Verhältnis der Wellenlänge zum Abstand der Objekte. Zhao *et al.* [66] bestimmten die Wellenlänge, bei welcher die Dominanz von elektrodynamischer Wechselwirkung in elektrostatische Wechselwirkung übergeht, zu $2\pi\Lambda_x/\lambda = 1$ aus einem semianalytischen Modell für 2-dimensionale Felder. Λ_x gibt hierbei die Gitterkonstante (siehe Abb. 2.12a) an.

2.5.2 Wechselwirkung im Nahfeld

Es existieren zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten zum Einfluss der Nahfeldwechselwirkung auf die optischen Eigenschaften benachbarter Nanostrukturen [3, 60, 61, 62, 63, 65, 71, 72]. Um Fernfeldwechselwirkungen auszuschließen, werden zumeist sogenannte Dimere²² betrachtet (siehe Abb. 2.13). Dimere bzw. Felder mit kleinstem Abstand g_x sind für feldverstärkte Spektroskopiemethoden von großer Bedeutung, da sie, in Resonanz angeregt, extreme Feldverstärkungen zwischen den Objekten aufweisen (siehe Abschnitt 2.6). Es existieren theoretische Arbeiten [3, 71] zu optischen Eigenschaften von Dimeren mit g_x bis zu 1Å . Experimentell sind solche Systeme schwer zugänglich, da eine reproduzierbare Präparation solcher Systeme äußerst schwierig ist.²³

Plasmon-Hybridisierungs-Modell

Wie Nordlander 2004 zeigte, kann die Nahfeldwechselwirkung zweier Plasmonen analog zur Hybridisierung atomarer Orbitale beschrieben werden [58]. Plasmonen komplexer

²²Der Begriff Dimer wird in Anlehnung an Moleküle verwendet. Man bezeichnet als Dimer ein Molekül, das aus zwei identischen Untereinheiten besteht. In Analogie hierzu sollen Nanoantennen-Dimere verstanden werden: Es handelt sich um ein System mit idealerweise identischen Komponenten mit geringem Abstand.

²³Für feldverstärkte Spektroskopiemethoden sind Dimere äußerst interessant, allerdings fehlen experimentelle Methoden zur gezielten und reproduzierbaren Präparation. Man wählt zumeist den Weg große Mengen an Strukturen herzustellen, beispielsweise durch Inselfilmwachstum [4, 77]. Aus den so präparierten Strukturen wählt man einzelne aus (*hot spots*) [78]. Sie bilden die Basis für *single molecule Raman scattering* [79, 80, 81].

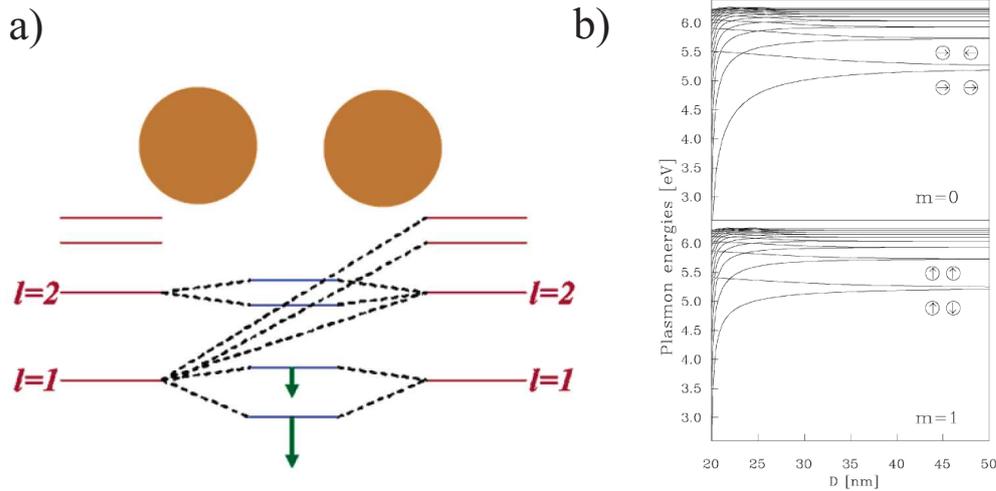


Abbildung 2.14: a) Die schematische Darstellung illustriert die Plasmon Hybridisierung für einen Dimer bestehend aus zwei Nanokugeln. Die Plasmonen der einzelnen Nanokugeln interagieren miteinander und bilden einen symmetrischen und einen asymmetrischen Zustand. Für hinreichend geringe Abstände können die Plasmonen höherer Moden l mit den Plasmonen verschiedener l interagieren. Diese Wechselwirkung führt zu einer zusätzlichen Verschiebung der Zustände (durch Pfeile indiziert). Die Abbildung wurde Ref. [5] entnommen. b) Berechnete Resonanzfrequenzen eines Nanokugel-Dimers als Funktion des Abstandes $D = g_x$ beider Komponenten. Die Kurven zeigen die symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zustände des Dimers an (beginnend mit dem niederenergetischsten Zustand $l = 1$) für $m = 0$ und $m = 1$. Der Durchmesser der Kugeln beträgt 10 nm. Für Details siehe [58].

Nanostrukturen lassen sich somit durch Hybridisierung der Plasmonen einzelner Komponenten darstellen [82]. Im Folgenden werden relevante Ergebnisse vorgestellt. Eine detaillierte Herleitung findet man in [5]. Retardierungseffekte werden in diesem Modell nicht berücksichtigt.

Wendet man das Hybridisierungs-Modell auf Dimere an, kann man folgende Aussagen für die Polarisation parallel ($m = 0$) und senkrecht ($m = 1$) zu der Dimerachse treffen. Für relative große Abstände interagieren die Plasmonen verschiedener Partikel schwach miteinander. Es kommt zur Aufspaltung in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Zustand der Mode l . Da das Gesamtdipolmoment der antisymmetrischen Mode der Plasmonen für identische Objekte 0 ist, kann es nicht durch elektromagnetische Strahlung angeregt werden. Für geringere Abstände vergrößert sich die Aufspaltung beider Zustände. Die Aufspaltung verläuft asymmetrisch und für den antisymmetrischen Zustand langsamer als die erwartete $1/g^3$ Dipolwechselwirkung [65, 83] aufgrund von Wechselwirkungen mit Moden höherer Ordnungen l . Aus dem gleichem Grund verschiebt sich die symmetrische Mode schneller in den niederenergetischen Spektralbereich. Ein solches Verhalten kann sowohl in Simulationen als auch in Experimenten beobachtet werden [63, 84].

2 Optische Eigenschaften von Nanopartikeln

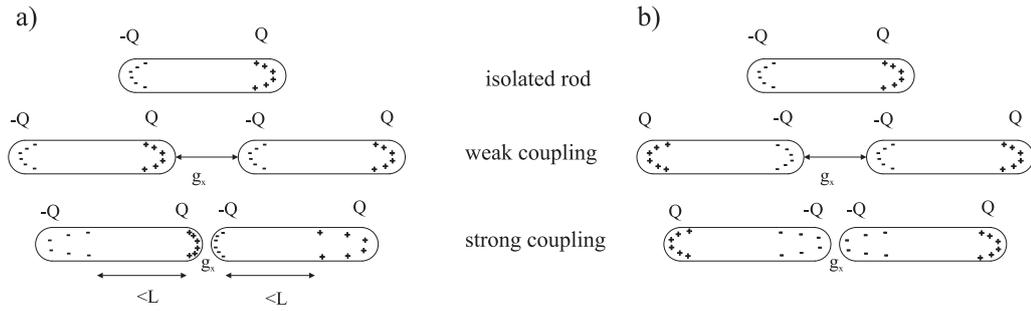


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Verteilung der Oberflächenladungen für isolierte, schwach und stark gekoppelte Antennen. a) zeigt die asymmetrische (dipolaktive) b) die symmetrische (dipolinaktive) Mode.

Eine anschauliche Erklärung der Verschiebung liefert Abbildung 2.15. Nähern sich zwei Objekte an, so werden die Ladungsträger zunehmend an den Enden konzentriert. Die zusätzliche attraktive Kraft zwischen den Objekten reduziert die Rückstellkräfte in beiden Drähten. Folglich verschiebt sich die Resonanzwellenlänge zu kleineren Energien. Entgegengesetztes Verhalten weist die dipolinaktive antisymmetrische Mode auf. Hier verschiebt sich die Resonanzwellenlänge zu höheren Energien, da eine zusätzliche repulsive Kraft zwischen den Drähten wirkt.

Zum tieferen Verständnis soll nun ein Dimer mit leicht unterschiedlichen Komponenten betrachtet werden. Dies ist in experimentellen Arbeiten von Bedeutung, da es äußerst schwierig ist aus identischen Komponenten bestehende Dimere zu präparieren [73]. Da nun die Symmetrie gebrochen ist, können symmetrische und antisymmetrische Zustände für $m = 0$ mit elektromagnetischer Strahlung angeregt werden. Man erwartet in den optischen Spektren mehrere resonante Anregungen oder zumindest eine Verbreiterung der Resonanz durch Überlappen der einzelnen Resonanzen [58].

Ein weiterer Effekt, der zu einer Resonanzverbreiterung bzw. zum Auftreten neuer Anregungen im Spektrum führen kann, ist die Wechselwirkung zwischen Moden mit verschiedenen l . Dipolinaktive Moden (l gerade) können angeregt werden, wenn sie einen Beitrag dipolaktiver (l ungerade) Moden besitzen. Wie in [58] diskutiert, kann eine Vermischung der Moden für kleinste Abstände auftreten. Experimentell wurde eine Verbreiterung der Halbwertsbreite von Muskens *et al.* [63] beobachtet.

Anhand von Abbildung 2.15 kann auch der Einfluss des Abstandes g_x für stark gekoppelte Nanoobjekte auf die Amplitude des Plasmons veranschaulicht werden. Für schwach gekoppelte Systeme erwartet man ein Dipolmoment $\sim Q(2L + g_x)$ des Dimers. Im Vergleich zu schwach interagierenden Systemen wird in stark gekoppelten Systemen die Ladungsträgerverteilung innerhalb des Objektes durch die Kopplung gestört. Die durch das einfallende Feld induzierte Ladung ist an den zugewandten Enden lokalisiert, was zu einer Ladungsträgerverschiebung innerhalb des Objektes führt. Daraus resultiert, dass das Gesamtdipolmoment kleiner als $Q(2L + g_x)$ ist und somit kleiner als die das Dipolmoment zweier weiter entfernter Objekte (siehe Abb. 2.15). Für kleinste g_x kommt es aufgrund induzierter Ladungen zu einem Anstieg des Dipolmomentes [3].

2.6 Feldverstärkungseffekte

Metallische Nanostrukturen sind von großem Interesse für feldverstärkte Spektroskopiemethoden, wie beispielsweise SERS [22, 79], SEIRA [4, 85, 86], *tip enhanced scattering* [87] oder *enhanced fluorescence* [88]. Das Auftreten von Plasmonen geht mit einer Verstärkung des elektromagnetischen Feldes in der nächsten Umgebung der Nanostruktur²⁴ einher [89]. Theoretische Arbeiten [3] zeigen, dass das Nahfeld einer in Resonanz schwingenden Nanostruktur im Vergleich zur einfallenden Strahlung um mehrere Größenordnungen erhöht sein kann. Hierbei spielen Geometrie (Morphologie und Größe der Antenne) sowie Materialeigenschaften eine entscheidende Rolle. Eine weitere Erhöhung des Nahfeldes ist durch gezielte Anordnung einzelner Nanoantennen möglich [3, 71].

Einzelne Nanoantennen

Die dielektrische Funktion von Metallen weist im IR einen relativ großen negativen Realteil auf, was zu einer Feldverstärkung im Nahfeld des Objektes führt. Die Verstärkung anderer resonanter Anregungen, beispielsweise Phononen ist aufgrund des kleineren negativen Realteils der dielektrischen Funktion geringer.

Einen weiteren Beitrag zur Feldverstärkung liefert der *lightning rod effect* [90]; ein Effekt der einzig durch die Geometrie der Struktur bestimmt wird. Wie bereits 1982 diskutiert, beschreibt er wie die Form einer Struktur das elektrische Feld konzentriert. Während bei einer Kugel das lokale Feld symmetrisch verteilt ist, kommt es beispielsweise bei einem Ellipsoiden zur Konzentration des Feldes an der Spitze. Für Nanodrähte mit spitzen Enden und großen Aspektverhältnissen führt dies zu hohen Feldverstärkungen an den Drahtenden im Vergleich zum restlichen Draht.

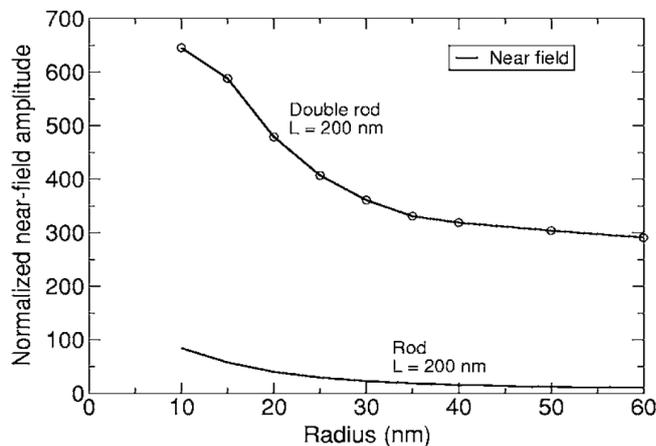


Abbildung 2.16: BEM-Simulationen: Normierte Intensität des Nahfeldes (1 nm entfernt von der Oberfläche) als Funktion der Wellenlänge [3] für einzelne Gold-Nanodrähte (*Rod*) mit einer Länge von $L = 200$ nm. *Double rod* bezeichnet einen Dimer mit Komponentenlänge $L = 200$ nm.

²⁴Das lokale elektromagnetische Feld wird im Folgenden auch abkürzend als Nahfeld bezeichnet.

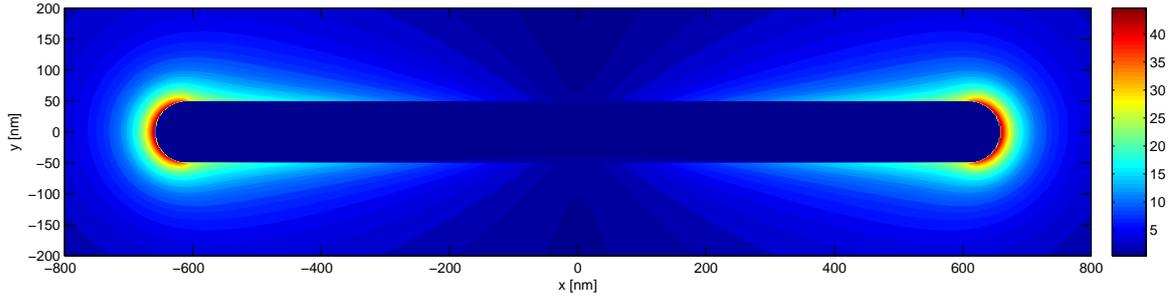


Abbildung 2.17: Nahfeldverteilung $E_{\text{loc}}(\omega_{\text{res}})/E_0(\omega_{\text{res}})$ einer in Resonanz schwingenden langen Nanoantenne ($L = 1,317 \mu\text{m}$, $D = 100 \text{ nm}$) [91].

Abbildung 2.16 zeigt die normierte Amplitude des lokalen elektrischen Feldes für Nanoantennen mit verschiedenen Durchmessern. Hier ist beschriebenes Verhalten gut zu erkennen: für kleinere Radien nimmt die Feldverstärkung aufgrund des *lightning rod effects* zu. Dieses Ergebnis ist nicht ohne weiteres zu verallgemeinern, da die Simulationen keine größenabhängige Relaxationsrate (siehe Abschnitt 2.1.3) berücksichtigen. Der Einfluss einer größenabhängigen Relaxationsrate und der *lightning rod effect* verhalten sich gegenläufig im Bezug auf die Feldverstärkung, was in einem spezifischen Radius für die optimale Feldverstärkung resultiert. Der *lightning rod effect* und große negative Realteile der dielektrischen Funktion von Metallen führen bei resonanter Anregung zu größeren Feldverstärkungsfaktoren im IR als im sichtbaren Spektralbereich (vgl. Abb. 2.17 und Abb. 2.18).

Für kleine Aspektverhältnisse L/D ist die Morphologie der Antennenenden für die Feldverstärkung entscheidend. Wie in Abbildung 2.18 zu sehen, weisen halbkugelförmige Antennenenden Feldverstärkungen $E_{\text{loc}}(\omega_{\text{res}})/E_0(\omega_{\text{res}})$ von 10 bis 12 auf, während mit konkaven Antennenenden Verstärkungsfaktoren bis zu 20 erreicht werden können. Inwiefern die Form der Enden die Nahfelder beeinflusst wurde experimentell in [92] untersucht. Besitzen Antennen große Aspektverhältnisse²⁵, beispielsweise Abbildung 2.17, spielt die Morphologie der Enden eine untergeordnete Rolle [93].

Gekoppelte Systeme: Dimere

Im Vergleich zu einzelnen Nanoantennen können mit Dimeren weitaus höhere Feldverstärkungen erreicht werden. Das am meisten untersuchte Dimer ist die Spitze-zu-Spitze Anordnung zweier identischer Antennen mit geringem Abstand g_x (siehe Abb. 2.13a). Besitzen beide Komponenten gleiche Länge, so können sie gleichzeitig in Resonanz angeregt werden. Somit interagieren die elektrischen Felder der einzelnen Komponenten miteinander, was zu einer gegenseitigen Verstärkung des Nahfeldes führt. Da die Nahfelder der einzelnen Komponenten äußerst kurzreichweitig sind, spielt der Abstand g_x eine kritische Rolle. Abbildung 2.19 illustriert den Sachverhalt. Neben der Rotverschiebung

²⁵Solche Antennen werden im Folgenden auch als lange Antennen bezeichnet. Analog verwendet man den Begriff kurze Antennen.

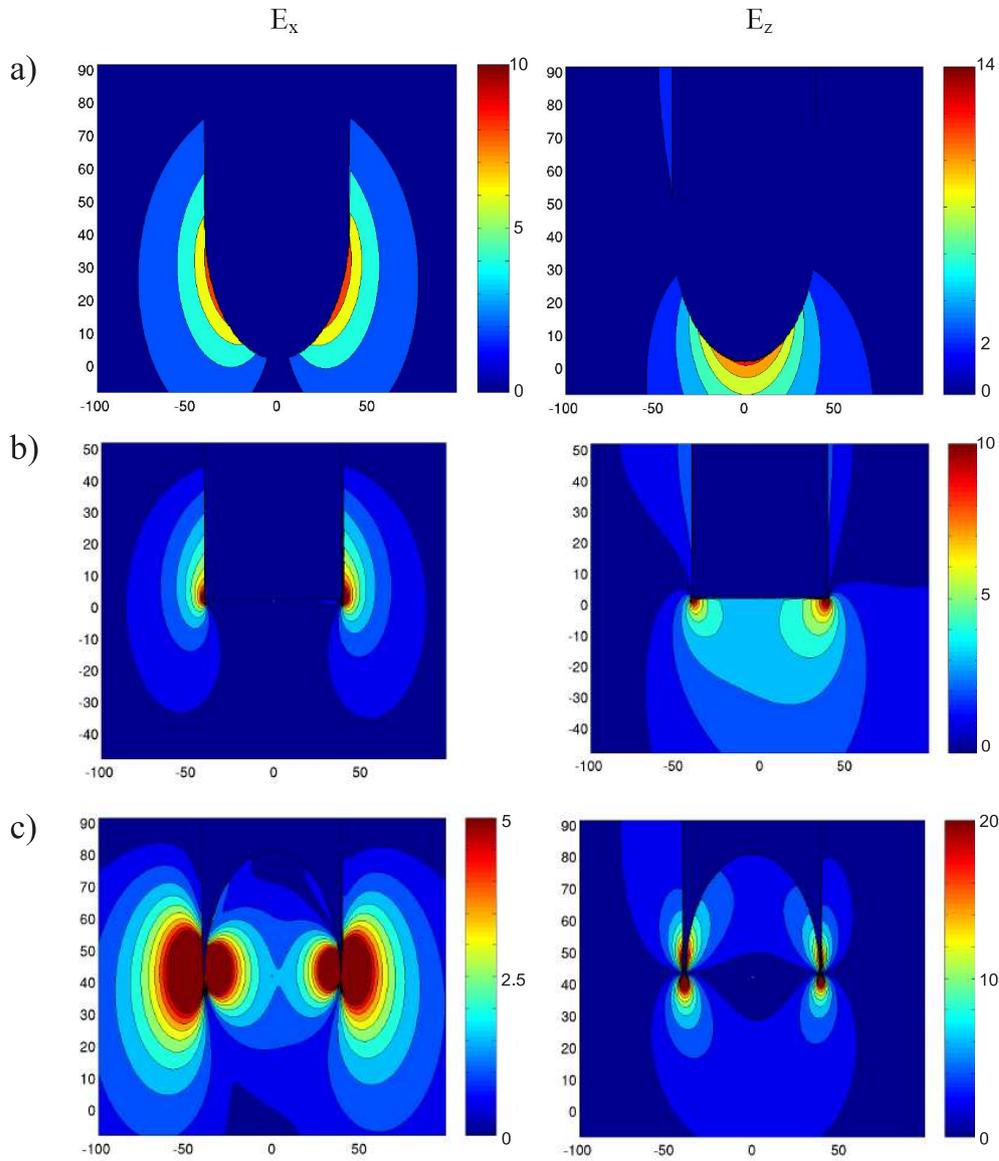


Abbildung 2.18: Nahfeldverteilung $E_{\text{loc}}(\omega_{\text{res}})/E_0(\omega_{\text{res}})$ einer in Resonanz schwingenden kurzen Antenne ($L = 200 \text{ nm}$, $D = 80 \text{ nm}$) mit a) hemisphärischen, b) flachen, c) konkaven Antennenenden [93]. Das einfallende elektrische Feld E_0 ist entlang der langen Antennenachse polarisiert. E_x bezeichnet das parallel zur Einfallsrichtung polarisierte Nahfeld, E_z das Feld parallel zur langen Antennenachse. Die lateralen Skalen sind in nm angegeben.

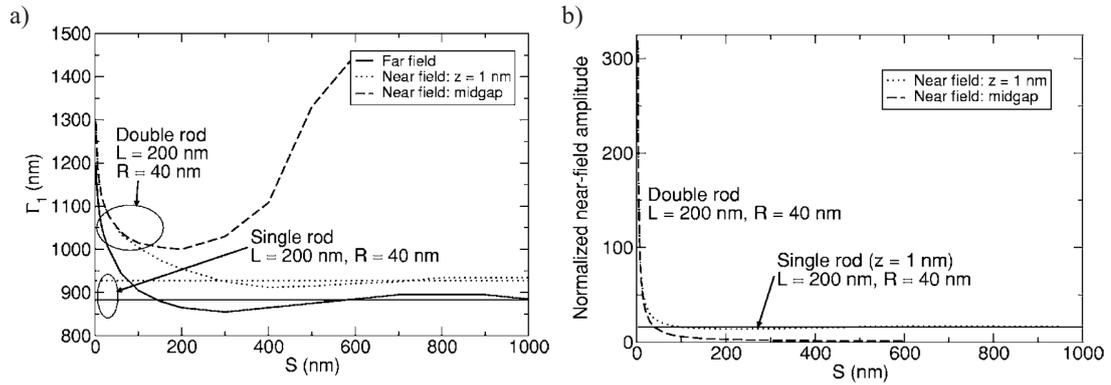


Abbildung 2.19: BEM-Simulationen: a) Resonanzwellenlänge eines Dimers (identische Komponenten mit $L = 200$ nm, $D = 40$ nm, zur Anordnung siehe Abbildung 2.13) in Abhängigkeit von dem Komponentenabstand S . Die einfallende elektromagnetische Welle ist parallel zur langen Antennenachse polarisiert. b) Intensität (Nahfeld) in Abhängigkeit von dem Komponentenabstand. Zum Vergleich werden jeweils die Ergebnisse von Streusimulationen an einzelnen Nanodrähten (*Single rod*) gezeigt. Für Details siehe [3].

der Resonanzwellenlänge (siehe Abschnitt 2.5.2) ist ein deutliches Anwachsen der Nahfeldverstärkung für kleine Abstände g_x aufgrund der stärkeren Kopplung zu erkennen. Für den kleinsten Abstand ($g_x = 2$ nm) findet man eine Verstärkung des elektrischen Nahfeldes von etwa 300 [3]. Aus anderen theoretischen Arbeiten [71] ist bekannt, dass für nochmals kleinere Abstände die Verstärkung des Nahfeldes weiter ansteigt.

Experimentell kann eine Erhöhung des elektrischen Feldes in der Nähe von Nanostrukturen mithilfe von Nahfeld Mikroskopiemethoden, wie *scattering nearfield optical microscopy* (SNOM) [92, 94, 95], zumindest qualitativ nachgewiesen werden (siehe Abb. 2.20).

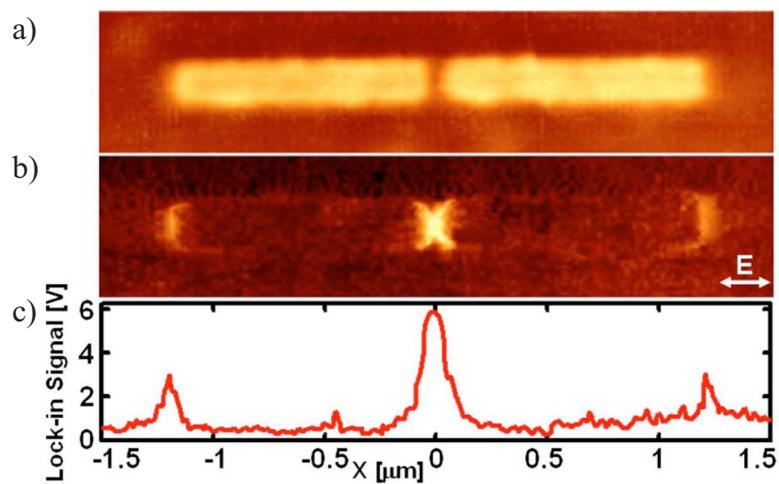


Abbildung 2.20: a) *Atomic force microscopy* (AFM)-Aufnahme. b) SNOM-Aufnahme des gleichen Dimers in Resonanz: Die Felderhöhung zwischen den beiden Komponenten und die weitaus schwächere Felderhöhung an den voneinander abgewendeten Antennenenden ist deutlich zu erkennen. c) Lock-in Signal [V] [94].

3 Wechselwirkungen zwischen Plasmonen und Molekülschwingungen

Befinden sich Adsorbate auf Metalloberflächen führt dies bei resonanter Anregung zur Wechselwirkung zwischen Plasmonen und Adsorbatschwingungen. Die Ursache hierfür ist, dass sich die Adsorbate in dem verstärkten Nahfeld der Metalloberflächen befinden. Diesen Effekt nutzt man in der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption zur Verstärkung der Adsorbatschwingungen aus (Abschnitt 3.1). Mit der Verstärkung geht eine Änderung der Linienform (Abschnitt 3.2) einher. Im Rahmen der Arbeit wurde Oktadekanthiol (ODT) als Adsorbatmolekül verwendet, dessen Eigenschaften in Abschnitt 3.3 vorgestellt werden. Vernachlässigt man die molekulare Struktur der Adsorbate, können deren spektrale Eigenschaften im Rahmen von Dünnschichtnäherungen beschrieben werden (Abschnitt 3.4).

3.1 Der SEIRA-Effekt

Bei der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption handelt es sich um ein gewisses Analogon zur oberflächenverstärkten Raman-Streuung [2, 96]. Erstmals wurde das Phänomen der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption im Jahr 1980 von Hartstein und Mitarbeitern aufgedeckt [1]. Man beobachtete, dass die IR-Absorption von Molekülen, welche auf Metallinseln chemisorbiert sind, verstärkt werden kann. In neueren Arbeiten, in welchen *nanoshell*-Filme¹ als SEIRA-Substrate verwendet werden, berechnen die Autoren Signalverstärkungen um bis zu vier Größenordnungen an Stellen der höchsten Feldverstärkung [5].

Zur Erklärung von SERS und SEIRA werden sowohl Feldverstärkungseffekte als auch chemische Effekte (*first layer effect* [97, 98]) angenommen. Im Rahmen der Arbeit werden chemische Effekte vernachlässigt, da die betrachteten CH₂- bzw. CH₃-Gruppen nicht direkt auf der Goldoberfläche adsorbiert sind. Die Ursache des elektromagnetischen Verstärkungseffektes liegt im verstärkten lokalen elektromagnetischen Feld $E_{\text{loc}}(\lambda_{\text{IR}}, r)$ der metallischen Nanostruktur. r gibt den Abstand des Beobachtungspunktes zur Oberfläche

¹Als *nanoshell*-Filme bezeichnet man Filme, welche aus Hohlkugeln bestehen.

an. Die lokale Verstärkung der Adsorbatschwingung kann mit

$$| E_{\text{loc}}(\lambda_{\text{IR}}, r) / E_0(\lambda_{\text{IR}}, r) |^2 \quad (3.1)$$

abgeschätzt werden, wobei $E_0(\lambda_{\text{IR}}, r)$ das elektrische Feld der einfallenden Strahlung bezeichnet.

Aus SEIRA-Studien an metallischen Inselfilmen ist bekannt, dass die Verstärkung der IR-Absorption vom Material und der Morphologie des Filmes abhängig ist [4, 86]. Da die Materialeigenschaften unmittelbar mit der dielektrischen Funktion verknüpft sind, ist ihr Einfluss auf die Feldverstärkung offensichtlich (Abschnitt 2.6). Um den Einfluss der Filmmorphologie auf die Verstärkung zu verstehen, betrachtet man die Inseln als einzelne metallische Partikel. Im sichtbaren Spektralbereich weisen solche Partikel Plasmonenresonanzen auf (siehe Abschnitt 2.2) und man findet eine Erhöhung des elektromagnetischen Nahfeldes der Nanostruktur. Da in SEIRA-Messungen meist eine Vielzahl von Inseln inhomogener geometrischer Abmessungen betrachtet wurden, erscheint die Plasmonenresonanz im Spektrum verbreitert. Den entscheidenden Beitrag zur Verbreiterung liefert jedoch die Nahfeldwechselwirkung dicht benachbarter Inseln, welche zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz zu niedrigeren Energien führt (siehe Abschnitt 2.5.2). Durch Aufbringen von zusätzlichem Material² nähern sich die Strukturen einander an, bis sie schließlich verschmelzen. Die Schwelle zum Verschmelzen bezeichnet man als Perkolationsschwelle. Die Verstärkung der Adsorbatschwingungen ist an der Perkolationsschwelle maximal [86]. Zudem beobachtet man eine asymmetrische Linienform der Adsorbatschwingung, welche im Abschnitt 3.2 besprochen wird.

Zur Beschreibung des SEIRA-Verstärkungseffektes auf rauen Filmen wurden einfache Modelle [86] auf Grundlage von Effektiv-Medien-Theorien [99, 100, 101] vorgeschlagen. Solche Modelle sagen sowohl die Verstärkung der Adsorbatschwingung als auch deren Linienform voraus.

3.2 Die Linienform der Adsorbatschwingungen in SEIRA-Studien

In SEIRA-Studien an metallischen Inselfilmen treten zum Teil asymmetrische Adsorptionsbanden auf [5, 86, 102, 103]. Eine Beschreibung der asymmetrischen Linienform wird im Folgenden vorgestellt.

Fano-Linien

Erstmals wurden asymmetrische Linienprofile von U. Fano in der Atomphysik diskutiert [104], weshalb man sie seither als Fano-Linien bezeichnet. Fano-Linien entstehen durch die Wechselwirkung eines Kontinuums mit einem diskreten Zustand und können in

²Beispielsweise durch Aufdampfen [86] oder elektrochemisches Wachstum [4]

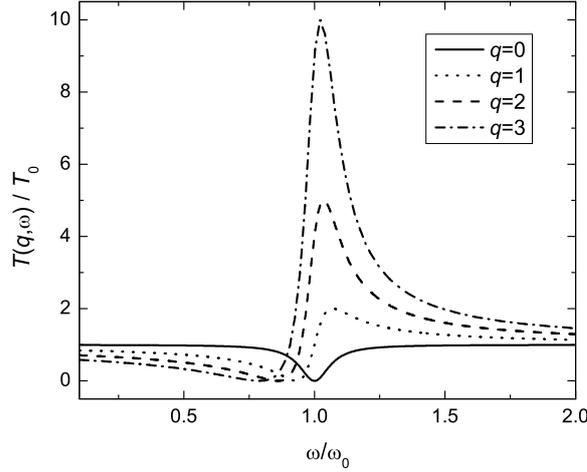


Abbildung 3.1: Fano-Profil ($\Gamma = 0, 1\omega_0$) für verschiedene q nach Gleichung 3.2. Im Grenzfall $q \rightarrow \infty$ gilt für die Position des Maximums $\omega/\omega_0 \rightarrow 1$ und $T(q \rightarrow \infty, \omega_0) \rightarrow \infty$. Aus diesem Grund sind nur Graphen mit kleinem q dargestellt.

allgemeiner Form durch

$$T(q, \omega) = T_0 \left(1 + \frac{2q\Gamma(\omega - \omega_0) + \Gamma^2(q^2 - 1)}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \right) \quad (3.2)$$

beschrieben werden. Hierbei kennzeichnet ω_0 die Lage, T_0 die Intensität und Γ die Linienbreite der Fano-Linie. Der Parameter q ist ein Maß für die Kopplung zwischen einem Kontinuum und einem diskretem Zustand. Abbildung 3.1 zeigt Linienformen für verschiedene q . Im Spezialfall $q = 0$ (keine Kopplung) ergibt sich ein Lorentzprofil. Der Einfluss eines Kontinuums bewirkt eine Kopplung, was in Gleichung 3.2 durch $q \neq 0$ beschrieben wird. Es treten asymmetrische Linienformen auf. Im Grenzfall $q \rightarrow \infty$ tritt ein näherungsweise invertiertes Lorentzprofil auf, da $\omega/\omega_0 \rightarrow 1$ und $T(q \rightarrow \infty, \omega_0) \rightarrow \infty$ gilt. Im Folgenden soll das Modell angewendet werden um die Kopplung zwischen Molekülschwingungen und Plasmonen zu beschreiben.

Fano-Linien in SEIRA-Studien rauer Filme

Eine mögliche Interpretation der asymmetrischen Adsorptionsbanden in SEIRA-Studien an metallischen Inselfilmen lieferte D.C. Langreth [105]. Als Ursache der Fano-Linien ist in diesem Modell der dynamische Energietransfer zwischen Adsorbat und Metalloberfläche zu betrachten. Eine solche Wechselwirkung sollte auf die erste Lage des Adsorbates beschränkt sein. In SEIRA-Studien treten allerdings auch für mehrlagige Adsorbatschichten asymmetrische Linienformen auf (siehe Abb. 3.2), welche im Rahmen dieses Modells nicht erklärt werden können. Es liegt daher nahe, dass die Wechselwirkung zwischen dem Plasmon und der Adsorbatschwingung einen Beitrag zu der asymmetrischen Linienform liefert. Im Bild des Fano-Profiles entspricht die plasmonische Anregung dem Kontinuum

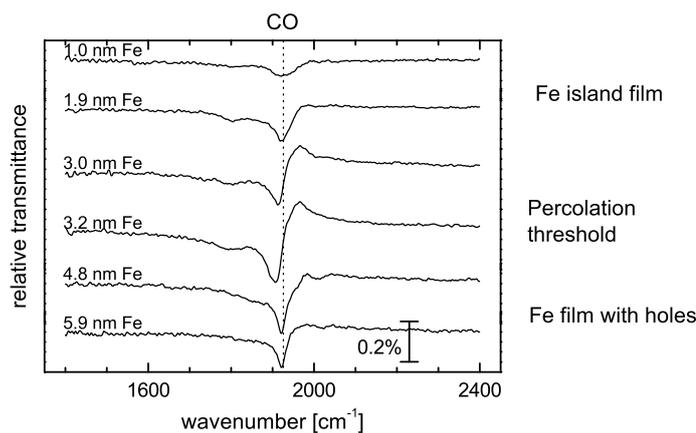


Abbildung 3.2: IR-Transmissionsspektren von Kohlenstoffmonoxid (CO) adsorbiert auf Eisenfilmen (normiert auf die Transmission der Eisenfilme ohne CO) verschiedener Dicken bei 95K [86]. Die Perkolationschwelle von Eisen auf MgO(111) findet man bei circa 3 nm.

und die molekulare Anregung dem diskreten Zustand. Der Parameter q ist durch die Phasen der elektromagnetischen Felder von plasmonischer und molekularer Anregung bestimmt. Betrachtet man die Schwingungsbanden von Adsorbaten auf einzelnen metallischen Inseln, so beobachten die Autoren in [106] eine Phasenverschiebung von $\pi/2$, sofern die Struktur in Resonanz angeregt wird. Dieser entspricht einem $q \neq 0$ in Gleichung 3.2. Da sich die spektrale Lage der Plasmonenresonanz relativ zu den Adsorbatschwingungsbanden je nach Morphologie des Filmes verschiebt (siehe Abschnitt 3.1) führt dies zu einer Phasenänderung. Somit beobachtet man eine Änderung der asymmetrischen Linienformen in Abhängigkeit von der Filmmorphologie (siehe Abb. 3.2).

Die asymmetrische Linienform der Adsorbatschwingungen kann als Wechselwirkung von plasmonischer und molekularer Anregungen mit unterschiedlicher Phase aufgefasst werden [106, 107]. Bemerkenswert ist, dass die asymmetrische Linienform der Adsorbate auf rauen Goldoberflächen durch relativ einfache Effektiv-Medien-Modelle beschrieben werden können [86].

3.3 Das Adsorbatmolekül: Oktadecanthiol

ODT-Moleküle eignen sich sehr gut zur Demonstration der oberflächenverstärkten Infrarotspektroskopie. Zum einen kann die Präparation der Gold-Nanostrukturen mit ODT relativ einfach durchgeführt werden. Aufgrund der selektiven Adsorption lagern sich die Moleküle ausschließlich auf den Goldoberflächen an, was eine wohldefinierte Präparation garantiert. Auch die ODT-Schichtdicke ist wohldefiniert, da nur eine Monolage an Mole-

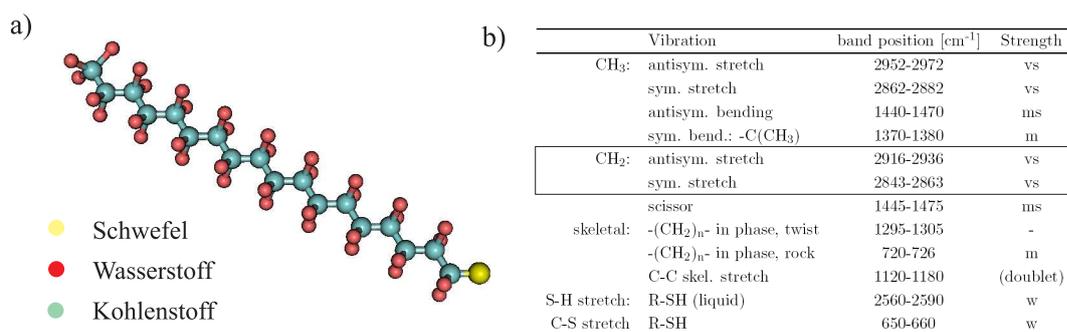


Abbildung 3.3: a) Schematische Darstellung des ODT-Moleküls. Bei der Adsorption von ODT auf Goldoberflächen dissoziiert das an das Schwefelatom gebundene Wasserstoffatom (nicht eingezeichnet). b) Die Tabelle [109] zeigt charakteristische Schwingungsbanden von *n*-Alkanthiolen im infraroten Spektralbereich. *vs*: *very strong*, *m*: *medium*, *ms*: *medium strong* und *w*: *weak*.

külen adsorbiert³. Zum anderen weisen die ODT-Moleküle starke Schwingungsbanden im infraroten Spektralbereich auf, welche leicht detektiert werden können. Zudem ist die ODT-Monolage unter Atmosphärenbedingungen stabil, solange sie nicht UV-Strahlung ausgesetzt wird. Diese Eigenschaften werden im Folgenden detailliert vorgestellt.

3.3.1 Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften

Alkanthiole ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$) sind organische Verbindungen mit einer oder mehreren Thiolgruppe(n) (SH) als funktionale Gruppe(n). Im Vergleich zu Alkoholen ist das Sauerstoffatom (O) durch ein Schwefelatom (S) ersetzt. Alkanthiole wie Oktadekanthiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$) oder Hexadekanthiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$) werden häufig bei der Präparation von *self assembled monolayers* (SAMs) auf Goldoberflächen eingesetzt. Hierbei wird die hohe Affinität des Schwefels für Edelmetalle ausgenutzt, was zu einer starken Bindung zwischen den Goldatomen und dem Schwefel führt [108]. Abbildung 3.3a zeigt eine schematische Darstellung eines langkettigen ODT-Moleküls (molare Masse $M_{\text{ODT}} = 286,56\text{g/mol}$). Die lineare Aneinanderreihung der Methylengruppen⁴ (CH_2 -Gruppen) mit einem Schwefelatom an einem und einer Methylgruppe (CH_3 -Gruppe) am anderen Ende ist deutlich zu erkennen.

Aufgrund der ähnlichen Struktur von Alkanthiolen und Alkoholen besitzen beide Moleküle ähnliche Spektren. Die Tabelle in Abbildung 3.3 fasst die Schwingungsmoden der Alkanthiole zusammen. Zur Demonstration der SEIRS werden die symmetrische und asymmetrische Streckerschwingung der CH_2 - und CH_3 -Gruppen ausgewählt, da sie die stärkste Absorption aufweisen. Aus Infrarot-Reflexions-Absorption-Spektroskopie- (IR-RAS) Messungen bestimmt man die exakten Frequenzen der symmetrischen (2855cm^{-1}) und asymmetrischen (2927cm^{-1}) CH_2 -Streckerschwingung bzw. symmetrischen (2882cm^{-1})

³Aus sprachlichen Gründen führt man die Bezeichnung ODT-Monolage ein.

⁴Man bezeichnet diesen Teil des Moleküls auch als Rückgrat.

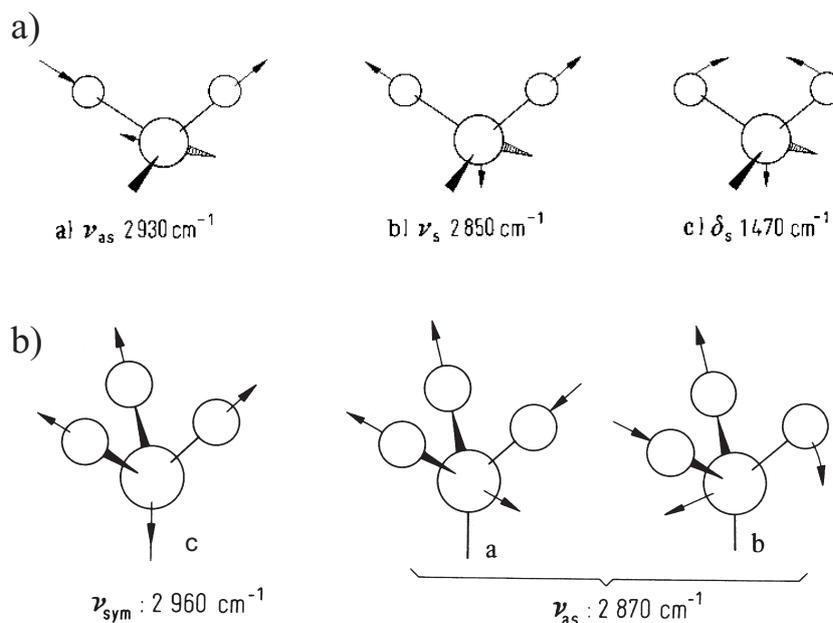


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der a) CH_2 -Streckschwingungen b) CH_3 -Streckschwingungen. Die kleineren Kugeln stellen die Wasserstoffatome, die größeren die Kohlenstoffatome dar [110].

und asymmetrischen (2963 cm^{-1}) CH_3 -Streckschwingung der ODT-Moleküle und deren Stärke (Abschnitt 3.3.3). Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Darstellung der aufgeführten Schwingungsmoden.

3.3.2 Adsorption auf Goldoberflächen

Der Adsorptionsprozess folgt überwiegend dem Langmuir-Gesetz⁵ [111]. Taucht man eine Goldoberfläche in eine ODT-Lösung, so ist nach wenigen Minuten die Oberfläche zu 90% mit ODT-Molekülen bedeckt [111, 112]. In der verbleibenden Zeit bis zur vollständigen Ausbildung eines geordneten Filmes maximaler Bedeckung richten sich die Moleküle immer mehr aus [113]. Der treibende Mechanismus hierfür ist die van-der-Waals-Wechselwirkung der einzelnen Adsorbate untereinander. Die für ODT typische Ausrichtung ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Die angegebenen Winkel $\phi \approx 30^\circ$, $\Psi \approx 50^\circ$ und $\Theta \approx 27^\circ$ können aus den Intensitätsverhältnissen der CH_2 -Schwingungsbanden bestimmt werden [116]. Die Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung, welche zur Molekülausrichtung beiträgt, ist stärker je länger das Rückgrat der Alkanthiole ist. Aufgrund dessen werden bevorzugt langkettige Alkanthiole für die Präparation von SAMs verwendet.

Die Anordnung der Adsorbate auf der Goldoberfläche wird durch der Energieoptimierung der Struktur [117] bestimmt, welche durch die Bindungsenthalpie der Gold-

⁵Das Langmuir-Gesetz besagt, dass die Adsorptionsrate proportional zur Anzahl freier Adsorptionsplätze ist.

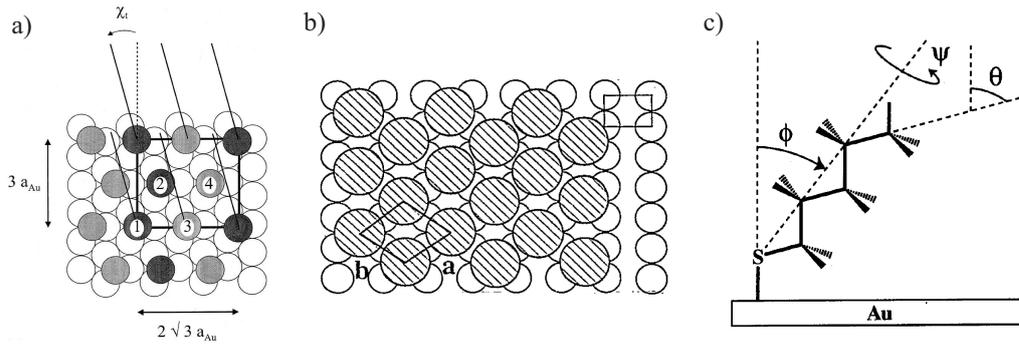


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung: a) Adsorption eines Alkanthiols auf Au(111) [114]. b) Adsorption ($c(2 \times 2)$ Struktur) eines Alkanthiols auf Au(110) mit $a = b = 4,99 \text{ \AA}$ [115]. c) Adsorbiertes Alkanthiol mit den charakteristischen Winkeln $\phi \approx 30^\circ$, $\Psi \approx 50^\circ$ und $\Theta \approx 27^\circ$ [116].

Schwefelbindung dominiert wird. Ausgehend von einer hexagonalen Struktur der Goldoberfläche (Au(111)) adsorbieren die Schwefelatome in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur mit einem Abstand benachbarter Schwefelatome von $\sim 5 \text{ \AA}$. Die Fläche pro ODT-Molekül beträgt somit $21,6 \text{ \AA}^2$. In Rastertunnelmikroskopie (STM⁶) Studien findet man zusätzlich eine $(3 \times 2\sqrt{3})$ Überstruktur in Einheiten des Abstandes nächster Nachbarn der Goldatome ($a_{\text{Au}} \approx 2,88 \text{ \AA}$) [114, 117]. Die rechteckige Einheitszelle ($9,99 \text{ \AA} \times 8,66 \text{ \AA}$) enthält vier Schwefelatome. Für die Adsorption von Alkanthiolen auf Goldoberflächen (Au(110)) beobachtet man in LEAD⁷ Messungen eine $c(2 \times 2)$ Struktur [115], was einem Abstand von $a = b = 4,99 \text{ \AA}$ der Schwefelatome entspricht (siehe Abb. 3.5b). Im Vergleich zu Au(111) ist die Fläche pro Molekül mit $23,47 \text{ \AA}^2$ minimal größer. Die Höhe der adsorbierten ODT-Monolage bestimmt man aus STM-Messungen zu $d_{\text{ODT}} \approx 2,4 \text{ nm}$ [118].

Auf Oberflächen adsorbierte ODT-Moleküle können sogenannte *gauche*-Defekte⁸, die zu einer minimalen Frequenzverschiebung führen, aufweisen [116]. In der Arbeit dominieren andere Mechanismen die Verschiebung der Schwingungsbanden, so dass eine Frequenzverschiebung aufgrund von *gauche*-Defekten vernachlässigt werden kann.

Aus thermischen Desorptionsspektroskopie Untersuchungen an ODT-Monolagen auf Goldoberflächen ist bekannt, dass die Adsorbate ab einer Temperatur von circa 220°C desorbieren. Es kann von einer ausreichenden Stabilität der Monolage bis etwa 150°C ausgegangen werden [119]. Bei Raumtemperatur sind die ODT-Filme thermisch stabil.

⁶STM - *scanning tunneling microscope*

⁷LEAD - *low energy atom diffraction*

⁸Als *gauche*-Defekte bezeichnet man Abweichungen der linearen Anordnung der CH_2 -Gruppen des ODT-Moleküls.

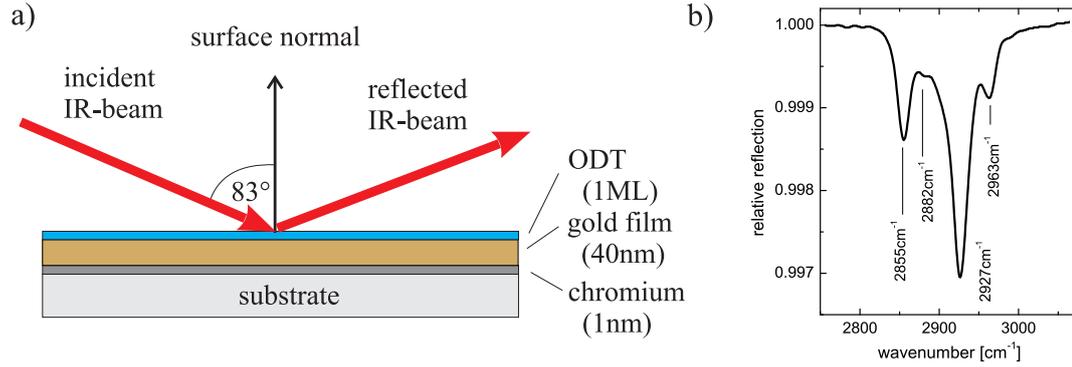


Abbildung 3.6: a) Schematische Darstellung des IRRAS Aufbaus. Der Chromfilm dient zur besseren Haftung. b) IRRAS Spektrum (p-Polarisation, eine Grundlinienkorrektur wurde durchgeführt). Als Referenz dient eine Goldfilm ohne ODT-Moleküle. Man identifiziert die auftretenden Absorptionsbanden als symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der CH_2 -Gruppen (2855 cm^{-1} bzw. 2927 cm^{-1}) und der CH_3 -Gruppen (2882 cm^{-1} bzw. 2963 cm^{-1}).

3.3.3 Infrarot-Absorptions-Spektroskopie

Aus IRRAS-Messungen [4] an einer ODT-Monolage (siehe Abb. 3.6), kann die dielektrische Funktion von ODT bestimmt werden. Sie dient zum Vergleich mit SEIRS-Messungen und fließt in die BEM-Simulationen (siehe Abschnitt 7.1.2) ein.

Da die Schichtdicke der ODT-Monolage ($d_{\text{ODT}} = 2,4 \text{ nm}$) bekannt ist, kann aus den experimentellen Daten die dielektrische Funktion des ODT extrahiert werden. Das Anpassen einer dielektrischen Funktion an die relative Reflexionsänderung wurde mit der Software SCOUT [120] durchgeführt. Folgende Annahmen wurden zugrunde gelegt: Bei der Modellierung wurde die Chromschicht aufgrund der hohen Reflektivität des Goldfilmes nicht berücksichtigt. Zur Beschreibung der Materialeigenschaften wurde für Gold das Drudemodell [6], für Silizium eine dielektrische Konstante von $\epsilon_{\text{Si}} \approx 11,69$ verwendet [48]. Zur Beschreibung der isotropen⁹ dielektrischen Funktion von ODT

$$\epsilon_{\text{ODT}}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^4 \frac{\omega_{\text{strength},j}^2}{\omega_{\text{res},j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \quad (3.3)$$

wurden vier Lorentzoszillatoren mit der Oszillatorstärke $\omega_{\text{strength},j}$ und der Dämpfung γ_j als Anpassungsparameter benutzt. Die Schwingungsfrequenz $\omega_{\text{res},j}$ wurde auf das Minimum der Absorptionsschwingung j im relativen Reflexionsspektrum fixiert. Weiterhin wurde $\epsilon_{\infty} = 1$ angenommen. Höhere Werte von ϵ_{∞} sind nicht auszuschließen, da komplexe Grenzflächeneffekte zu einer Erhöhung der Hintergrundpolarisierbarkeit

⁹ $\epsilon_{\text{ODT},\parallel}(\omega) = \epsilon_{\text{ODT},\perp}(\omega)$. $\epsilon_{\text{ODT},\parallel}(\omega)$ bezeichnet die dielektrische Funktion parallel zur Oberfläche, $\epsilon_{\text{ODT},\perp}(\omega)$ den senkrechten Anteil.

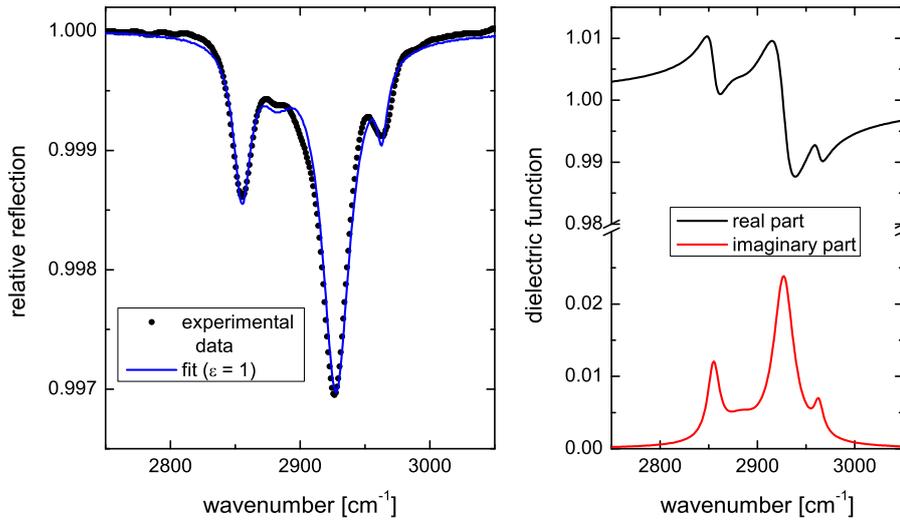


Abbildung 3.7: a) Anpassen der dielektrischen Funktion (Gleichung 3.3) an die IRRAS Spektren unter der Annahme von $\epsilon_\infty = 1$. b) Resultierende dielektrische Funktion. Die zugehörigen Anpassungsparameter sind in Tabelle 3.1 zu finden.

Schwingungsbande	ω_{res} [cm^{-1}] (fixiert)	γ [cm^{-1}]	ω_{strength} [cm^{-1}]
CH ₂ symmetrisch	2855	14, 5	20, 7
CH ₃ symmetrisch	2882	41, 5	18, 8
CH ₂ asymmetrisch	2927	25, 0	41, 2
CH ₃ asymmetrisch	2963	19, 1	12, 0

Tabelle 3.1: Anpassungsparameter unter der Annahme $\epsilon_\infty = 1$ und einer isotropen dielektrischen Funktion.

führen können. Wählt man beispielsweise $\epsilon_\infty = 5$ so können die experimentellen Daten auch beschrieben werden. Dies wird eingehend in Abschnitt 7.3 diskutiert. Mit diesen Annahmen erhält man die in Abbildung 3.7 gezeigte isotrope dielektrische Funktion $\epsilon_{\text{ODT}}(\omega)$. Sie wird in den BEM-Simulationen verwendet um die Materialeigenschaften der ODT-Monolage zu beschreiben. Tabelle 3.1 zeigt die Werte der Anpassungsparameter.

3.4 Beschreibung von Adsorbaten in der Dünnschichtnäherung

Im Folgenden sei die Gesamtheit der Adsorbate auf einer Oberfläche als ein dünner Film der Dicke d_a mit der dielektrischen Funktion $\epsilon_a(\omega)$ betrachtet. Im Fall $d_a \ll \lambda$ können

Dünnschichtnäherungen für transmittierte bzw. reflektierte Strahlung verwendet werden [121, 122]. Je nach Messgeometrie (Transmission bzw. Reflexion) leitet man ausgehend von den Fresnelgleichungen verschiedene Näherungen ab. Eine ausführliche Betrachtung findet man beispielsweise in [28].

Transmission

Grundvoraussetzung für Transmissionsmessungen ist die Transmissivität des gewählten Substrates. Man verwendet hier typischerweise Ionenkristalle mit einer geringen Absorption im infraroten Spektralbereich. Für solche Materialien gilt $n_s = \sqrt{\Re(\epsilon_s)}$, da der Imaginärteil der dielektrischen Funktion vernachlässigbar ist. Diese Annahme soll auch in der Dünnschichtnäherung gelten. Zudem soll nur der Fall senkrechter Transmission betrachtet werden, da dieser im Rahmen der Arbeit Anwendung findet. Im Falle senkrechter Transmission trägt ausschließlich die Komponente der dielektrischen Funktion parallel zur Substratoberfläche $\epsilon_{a,\parallel}(\omega)$ bei, da Adsorbatschwingungen mit einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche nicht angeregt werden können. Mit der Schichtdicke $d_a \ll \lambda/n_s$, der Frequenz ω (in Wellenzahlen) und der Lichtgeschwindigkeit c erhält man die relative Transmissionsänderung

$$\frac{\Delta T}{T_0} \approx 2d_a \frac{\omega}{c} \frac{1}{(n_s + 1)} \Im(\epsilon_{a,\parallel}(\omega)). \quad (3.4)$$

Reflexion

Im Rahmen der Arbeit wurden keine Reflexionsmessungen durchgeführt. Allerdings werden bei der Diskussion der SEIRS-Messungen Resultate aus IRRAS-Messungen herangezogen, weshalb die Dünnschichtnäherung für die Reflexionsgeometrie vorgestellt wird. In den IRRAS-Messungen dient ein metallischer Film (idealerweise perfekt leitend) als Substrat. Aus der schematischen Darstellung des IRRAS Aufbaus in Abbildung 3.6a wird offensichtlich, dass nur Adsorbatschwingungen mit einer Änderung des Dipolmomentes senkrecht zur Oberfläche ein Signal liefern. Schwingungen parallel zur Oberfläche können aufgrund von Spiegelladungen nicht detektiert werden. Somit trägt nur der senkrechte Anteil der dielektrischen Funktion des Adsorbates $\epsilon_{a,\perp}(\omega)$ zu einer Änderung der relativen Reflexion bei. Man erhält für Messungen mit p-polarisierter IR-Strahlung

$$\frac{\Delta R}{R_0} \approx 4d_a \frac{\omega \sin^2(\vartheta)}{c \cos(\vartheta)} \Im\left(-\frac{1}{\epsilon_{a,\perp}(\omega)}\right), \quad (3.5)$$

mit dem Winkel ϑ zwischen Oberflächennormale und einfallender Strahlung (siehe Abb. 3.6a).

4 Probenpräparation

Die Herstellungsmethoden für Nanostrukturen können in zwei Kategorien unterteilt werden: *top-down* und *bottom-up* Präparation. Erstere basiert auf der Weiterentwicklung bereits existierender Lithographietechniken (Abschnitt 4.2). Bei der *bottom-up* Technik nutzt man physikalisch-chemische Prozesse der atomaren bzw. molekularen Selbstorganisation aus (Abschnitt 4.1). Methoden beider Kategorien finden bei der Präparation der verwendeten Nanostrukturen Anwendung und werden im Folgenden vorgestellt. Abschnitt 4.3 bietet eine Übersicht der spektroskopierten Gold-Nanostrukturen. Gleich welche Präparationsmethode zum Einsatz kommt, es können Rückstände von Präparationssubstanzen auf den Proben zurückbleiben, welche die Adsorption der ODT-Moleküle (Abschnitt 4.4) verhindern. Anhand der IR-optischen Eigenschaften (Abschnitt 4.5) können solche Verunreinigungen in den Spektren identifiziert werden.

4.1 Elektrochemische Präparation von Nanodrähten

Die zylinderförmigen Gold-Nanodrähte werden in der Materialforschungsgruppe der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt unter Leitung von Prof. R. Neumann durch elektrochemische Materialabscheidung in geätzten Ionenspurmembranen präpariert [32, 123, 124, 125, 126].

Präparation

Abbildung 4.1 fasst schematisch die relevanten Präparationsschritte zusammen. $30\mu\text{m}$ dicke Polymerfolien werden mit geladenen schweren Ionen bestrahlt. In der Polymerfolie interagieren die hochenergetischen Ionen entlang ihrer Trajektorien mit dem umgebenden Material und erzeugen zylinderförmige Beschädigungen im Nanometerbereich. Im nächsten Schritt wird durch chemisches Ätzen das beschädigte Material entfernt. Abhängig von der Dauer des Ätzprozesses kann der Durchmesser der Poren, und somit



Abbildung 4.1: Elektrochemische Materialabscheidung in ionengeätzten Polymerfolien: relevante Präparationsschritte.

der spätere Durchmesser der Nanodrähte, zwischen 20 nm und 500 μm variiert werden. Durch Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur kann zudem die Form der Drähte kontrolliert werden [127]. Nach Auf-*sputtern*¹ eines dünnen Goldfilmes führt man die Polymerfolie in eine elektrochemische Zelle. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Anode und Kathode diffundieren Goldatome aus dem Goldelektrolyt in die geätzten Poren. Es entstehen zylinderförmige Gold-Nanodrähte mit einer kontrollierbaren Länge von 1 μm bis 30 μm , je nach Zeitraum in welchem die Spannung anliegt. Die kristalline Qualität kann über die Zusammensetzung des Goldelektrolytes, die anliegende Spannung und die Temperatur variiert werden [124]. Die bevorzugte Wachstumsrichtung der Nanodrähte ist durchmesserabhängig. Während dünne Nanodrähte bevorzugt entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung wachsen, tendieren dickere Nanodrähte zum Wachstum entlang der $\langle 111 \rangle$ Richtung (*bulk*) [11].

Ein ausführliche Charakterisierung der verwendeten Nanodrähte hinsichtlich Morphologie, kristalliner Qualität, elektrischer und thermischer Eigenschaften findet man in [11]. Die im Folgenden untersuchten Nanodrähte weisen ein- und polykristallinen Charakter auf und haben typische Durchmesser von 60 nm bis 330 nm ($\pm 10\%$).

Vorbereiten der Proben für IR-spektroskopische Mikroskopie

Für die IR-spektroskopischen Messungen werden einzelne Nanodrähte benötigt, weshalb die Drähte aus der Polymermatrix herausgelöst und von dem Goldfilm entfernt werden müssen (Abb. 4.1). Zum Auslösen der Drähte wird die Polymerfolie samt Drähten in Dichlormethan (DCM, Reinheit $> 99,99\%$, Fisher Scientific) gegeben. Man lässt die Folie für 24 Stunden in DCM ruhen und tauscht anschließend das verunreinigte DCM gegen reines DCM aus. Um eine reine Drahtoberfläche zu gewährleisten, sollte der Vorgang mindestens 5 mal wiederholt werden [128]. Nach dem letzten Austausch des DCM führt man den Goldfilm mitsamt den Gold-Nanodrähten in ein Ultraschallbad ein und löst somit die Drähte ab. Sie liegen nun in DCM vor und können mit einer Pipette auf das gewünschte Substrat transferiert werden. Es ist das Verdampfen des DCM abzuwarten bevor mit den Messungen oder weiteren Präparationsschritten (Abschnitt 4.4) begonnen werden kann.

Morphologie der Drahtenden

Für feldverstärkte Spektroskopietechniken ist die Morphologie der Drahtenden von Bedeutung (siehe Abschnitt 2.6). An der Wachstumsseite weisen die präparierten Nanostrukturen zumeist hemisphärische Drahtenden auf, wohingegen an der Bruchseite² beliebige, von Draht zu Draht unterschiedliche Enden auftreten (siehe Abb. 4.2). Eine allgemeine Klassifizierung der Drahtenden ist nicht möglich. Zur genauen Bestimmung müsste jeder spektroskopierte Nanodraht hochaufgelöst³ vermessen werden, was nicht realisierbar ist. Im Folgenden werden die Nanodrähte als Zylinder mit hemisphärischen

¹ *sputtern* - zerstäuben. Im Deutschen auch als Kathodenzerstäubung bezeichnet.

² Als Bruchseite soll die Seite definiert sein, welche in der Präparation mit dem Goldfilm verbunden war.

³ z.B. mit hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

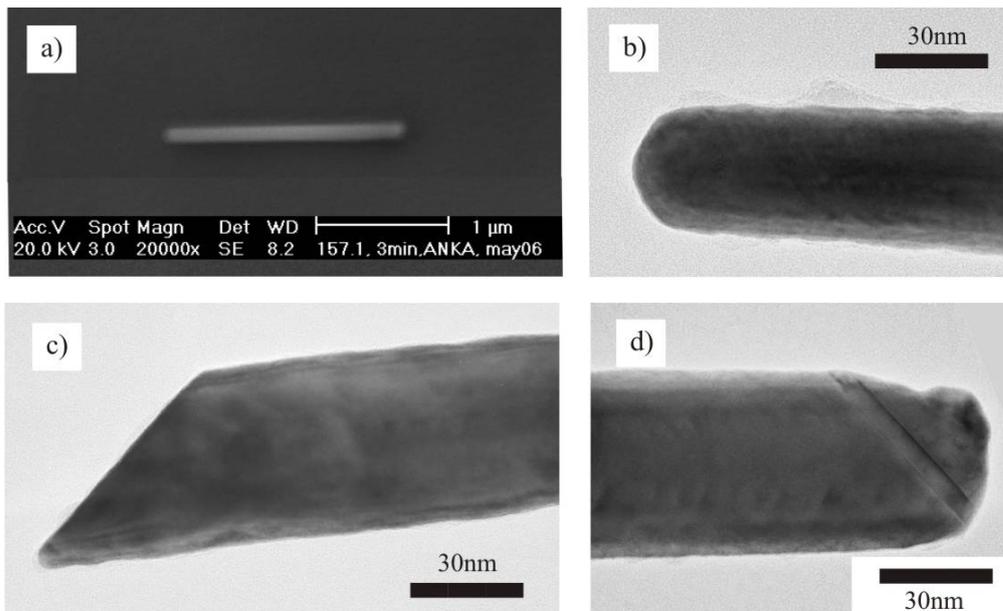


Abbildung 4.2: a) REM-Aufnahme eines typischen Nanodrahtes wie er in den Messungen verwendet wird. b), c) und d) Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) Aufnahmen von Gold-Nanodrähten [128]. Die Morphologie der Drahtenden variiert von Draht zu Draht.

Enden angenähert. Dieses Modell liegt auch den BEM-Simulationen zugrunde.

4.2 Lithographische Präparation von Nanostreifen

Die untersuchten Gold-Nanostreifen wurden an der *Université de Technologie de Troyes* mittels Elektronenstrahlolithographie (EBL⁴) präpariert.

Vorteil der Elektronenstrahlolithographie im Vergleich zu *bottom-up* Methoden ist die Flexibilität im Bezug auf Form und Anordnung einzelner Strukturen. Analog zu herkömmlichen Lithographiemethoden wird eine sogenannte Maske in einen Photolack⁵ geschrieben, das beschriebene Material entfernt und durch Aufdampfen von Metall⁶ die zu schreibende Struktur erzeugt. Abbildung 4.3 illustriert die relevanten Schritte. Die in der Arbeit spektroskopierten Gold-Nanostreifen besitzen geometrische Abmessungen im Nanometerbereich und wurden auf ZnS Substraten präpariert. Abbildung 4.4 zeigt REM-

⁴*electron beam lithography*. Aus sprachlichen Gründen wird in der Arbeit teilweise auf den Zusatz „Elektronen“ verzichtet. Man schreibt beispielsweise lithographisch an Stelle von elektronenstrahlolithographisch.

⁵Zur Präparation der spektroskopierten Nanostreifen wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) als Photolack verwendet.

⁶Die Bedampfung mit Gold fand bei einem Druck von circa 1×10^{-5} mbar und mit einer typischen Aufdampftrate von circa 0,3 nm/s statt. Unter solchen Bedingungen aufgedampfte Filme/Nanostrukturen sind polykristallin.

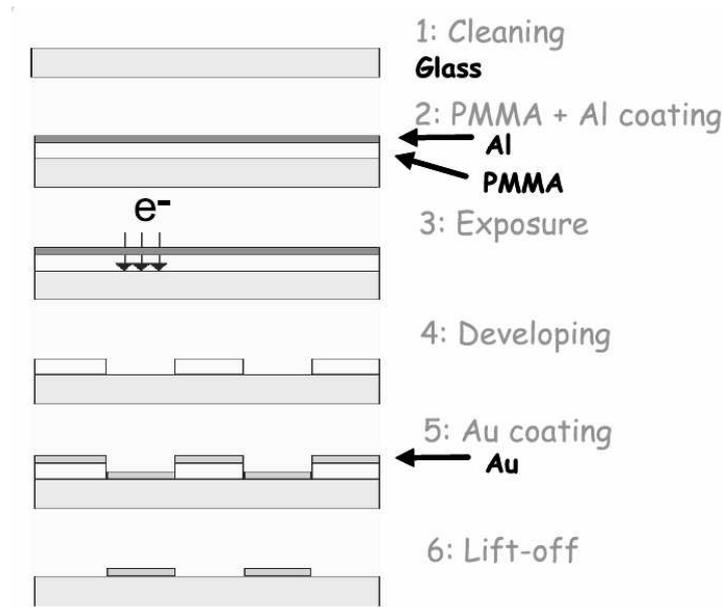


Abbildung 4.3: Präparationsschritte in der Elektronenstrahl-Lithographie für das Aufbringen von Gold-Nanostreifen auf Glas (SiO_2) [32]. Zur Präparation der spektroskopierten Nanostreifen war es nicht notwendig eine Aluminiumschicht aufzudampfen, da der Halbleiter ZnS als Substrat verwendet wurde.

Aufnahmen typischer Proben. Eine detaillierte Beschreibung des Präparationsprozesses findet man im Anhang A.

Grenzen der Technik

Die geometrischen Abmessungen der Nanostreifen sind durch den Strahldurchmesser des Elektronenstrahls und Streuung der Elektronen im Photolack und Substrat limitiert [129]. Aufgrund dessen stimmen die nominellen⁷ Abmessungen nicht mit den realen Größen überein. Es mussten zusätzliche REM-Aufnahmen nach den IR-Experimenten durchgeführt werden. Aus oben genannten Gründen schlug teilweise die Präparation von Dimeren fehl. In einigen Fällen lösten sich die Strukturen von der Oberfläche.

4.3 Übersicht präparierter Proben

Tabelle 4.1 bietet eine Übersicht der spektroskopierten Nanostrukturen. Im Hinblick auf ihre optischen Eigenschaften werden Nanodrähte und Nanostreifen als Nanoantennen bezeichnet. Nanodrähte besitzen einen kreisförmigen geometrischen Querschnitt (Durchmesser D), Nanostreifen einen in erster Näherung rechteckigen geometrischen

⁷Als nominelle Länge bzw. Breite soll die Angabe der Länge bzw. Breite im Präparationsprozess bezeichnet werden.

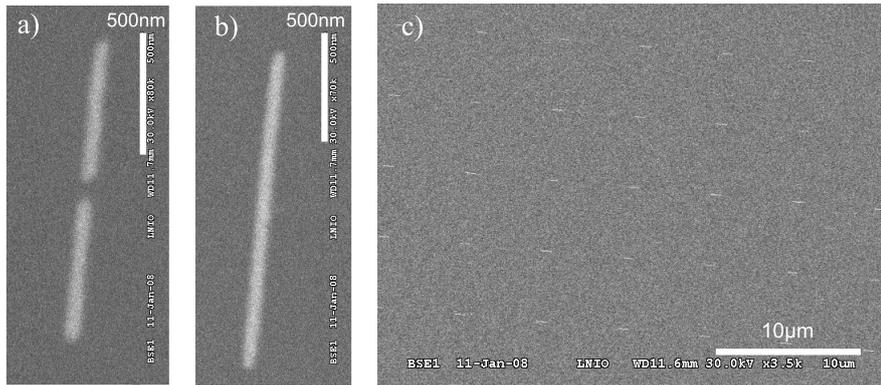


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen lithographisch präparierter Nanostreifen: a) Dimer. b) Einzelner Streifen. c) Nanostreifen-Feld mit wohldefinierten Abständen.

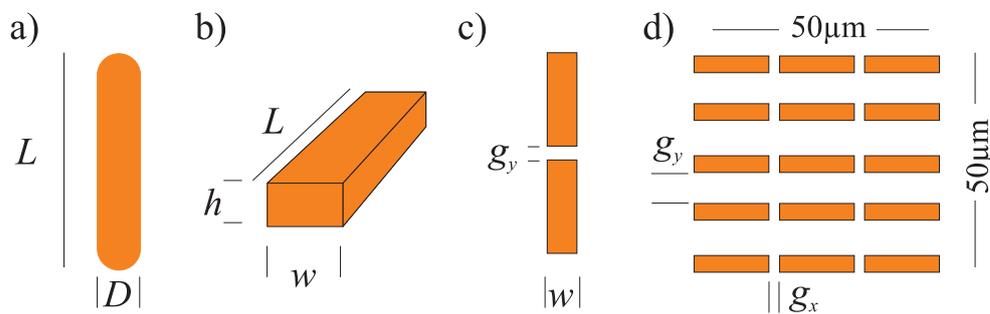


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung: a) Nanodraht (Aufsicht: Länge L und Durchmesser D). b) Einzelner Nanostreifen (perspektivische Darstellung: Länge L , Höhe h und Breite w). c) Dimere (Aufsicht: Länge L , Höhe h und Breite w). d) Nanostreifen-Felder in wohldefinierter Anordnung (Aufsicht: Länge L , Höhe h , Breite w , Abstand in x - bzw. y - Richtung g_x bzw. g_y).

Querschnitt (Höhe h , Breite w). IR-spektroskopische Untersuchungen einzelner Nanoantennen⁸ werden als Einzelmessungen, Untersuchungen an Felder bestehend aus Nanostreifen (Nanostreifen-Felder) als Feldmessungen⁹ bezeichnet. Alle präparierten Felder besitzen geometrische Abmessungen von $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$. Abbildung 4.5d zeigt ein typisches Nanostreifen-Feld mit Definition der charakteristischen geometrischen Größen. Während der Abstand $g_y \approx 5\mu\text{m}$ für alle präparierten Felder gleich ist, wird der Abstand g_x variiert. In den Einzelmessungen ist der Abstand $g_x > 30\mu\text{m}$ und $g_y > 30\mu\text{m}$, sofern sich Nanoantennen in der Umgebung befinden. Auch bei der Spektroskopie von Dimeren¹⁰ ist das nächste Dimer mindestens $30\mu\text{m}$ sowohl in x - als auch in y -Richtung entfernt.

⁸Englische Bezeichnung in Abbildungen: *single*

⁹Englische Bezeichnung in Abbildungen: *array*

¹⁰Englische Bezeichnung in Abbildungen: *dimer*

4 Probenpräparation

Bezeichnung	Präparation	Länge [μm]	charakteristische Größe [nm]	Substrat	Serie	Bemerkung
Nanodrähte	elektrochemisch	0,5 – 5	$D = 60 - 330$	ZnS, KBr, CaF ₂		poly und einkristallin
Nanostreifen, Dimere	EBL	0,2 – 10	$w = 40 - 800$ $h = 20 - 60$	ZnS	S2, S3	S2: Präparationsdefekte
Felder	EBL	0,2 – 10	$w = 40 - 200$ $h = 60$	ZnS	S3,S3	S2: Präparationsdefekte

Tabelle 4.1: Übersicht der spektroskopierten Nanoantennen. Zur Bestimmung der geometrischen Größen siehe Abschnitt 6.1.1.

4.4 Präparation einer ODT-Monolage auf Gold-Nanoantennen

In den Experimenten wurden zwei verschiedene Präparationstechniken verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden.

Methode A. Die Gold-Nanodrähte befinden sich nach dem Herauslösen aus der Polymerfolie und der Ultraschallbehandlung (siehe Abschnitt 4.1) in DCM und werden mit einer Pipette auf ein Substrat transferiert. Nachdem das DCM verdunstet ist, wird die gesamte Probe (Substrat und Nanoantennen) für mindestens 8 Stunden in eine 1 mikromolare¹¹ (μM) Lösung von ODT (98%, Sigma Aldrich) in reinstem Ethanol gegeben. In diesem Zeitraum adsorbieren die ODT-Moleküle selektiv auf den Gold-Nanoantennen, während keine Adsorption auf dem Substrat stattfindet (Abschnitt 3.3.1). Anschließend wird die Probe mit reinstem Ethanol abgespült um ODT-Rückstände von der Substratoberfläche zu entfernen. Diese Methode findet sowohl bei der ODT-Adsorption auf Gold-Nanodrähten als auch auf Gold-Nanostreifen-Feldern Anwendung.

Methode B. Methode B unterscheidet sich von Methode A in der Weise, dass die Gold-Nanodrähte zuerst in die ODT-Lösung gegeben wurden und anschließend auf das Substrat transferiert wurden. Diese Methode kann ausschließlich bei den elektrochemisch präparierten Gold-Nanodrähten angewendet werden.

Da beide Präparationsmethoden gleiche Resultate liefern, werden sie im Folgenden nicht unterschieden. Die Gold-Nanoantennen wurden möglichst zeitnah zu den Messungen mit ODT präpariert und unter Ausschluss von Sonnenlichteinstrahlung aufbewahrt.

4.5 IR-optische Eigenschaften verwendeter Materialien

Um etwaige Einflüsse verwendeter Materialien (Substrate, Rückstände von Präparationssubstanzen) auf die Messungen zu identifizieren, werden in diesem Abschnitt deren IR-optischen Eigenschaften betrachtet.

¹¹1 mol pro Mikroliter

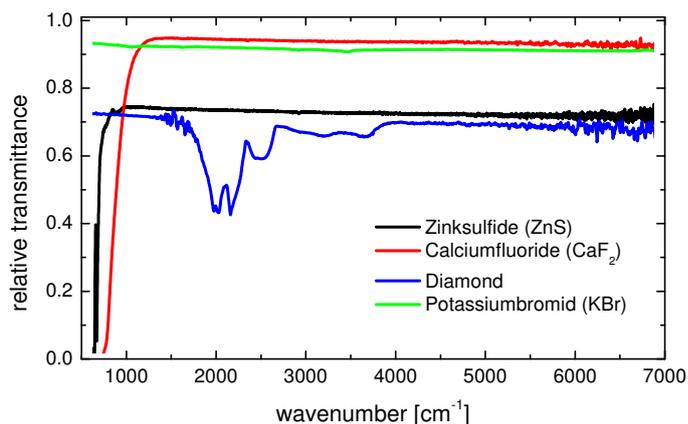


Abbildung 4.6: Relative Transmissionspektren von KBr, ZnS, CaF₂ und Diamant mit Referenz Vakuum bzw. Luft.

4.5.1 Substrate

Die Grundanforderung an die verwendeten Substrate ist ihre Transparenz im IR-Spektralbereich (siehe Abb. 4.6). Sowohl Zinksulfid, Kaliumbromid als auch Calciumfluorid zeichnen sich im mittleren IR durch eine näherungsweise konstante dielektrische Funktion ($\epsilon_{\text{CaF}_2} \approx 2$, $\epsilon_{\text{KBr}} \approx 2,35$ und $\epsilon_{\text{ZnS}} = 4,84$) aus. Zur lithographischen Herstellung der Nanostreifen wurde ZnS als Substrat gewählt, da ZnS eine geringe Oberflächenrauigkeit besitzt. Zur IR-spektroskopischen Mikroskopie einzelner Nanodrähte wurden sowohl KBr, ZnS als auch CaF₂ verwendet.

4.5.2 Präparationssubstanzen

Bei der Präparation können Rückstände verwendeter Substanzen auf den Antennenoberflächen oder auf dem Substrat zurückbleiben.

Polycarbonat (PC)

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, wird zur Präparation der Nanodrähte eine Polymerfolie verwendet. Da es sich bei Polycarbonat um ein organisches Material handelt, treten im Transmissionspektrum starke Absorptionsbanden im Bereich von 800 cm⁻¹ bis 1800 cm⁻¹ auf (siehe Abb. 4.7a). Rückstände dieser Folien können entweder nach dem Auslösen aus der Matrix an den Nanodrähten haften bleiben, oder bei der Probenpräparation auf das Substrat gelangen. In ersterem Fall ist nicht das Auftreten der Polymerabsorptionsbanden in den Transmissionspektren kritisch, sondern die Unterdrückung der Adsorption von ODT-Molekülen auf der Goldoberfläche.

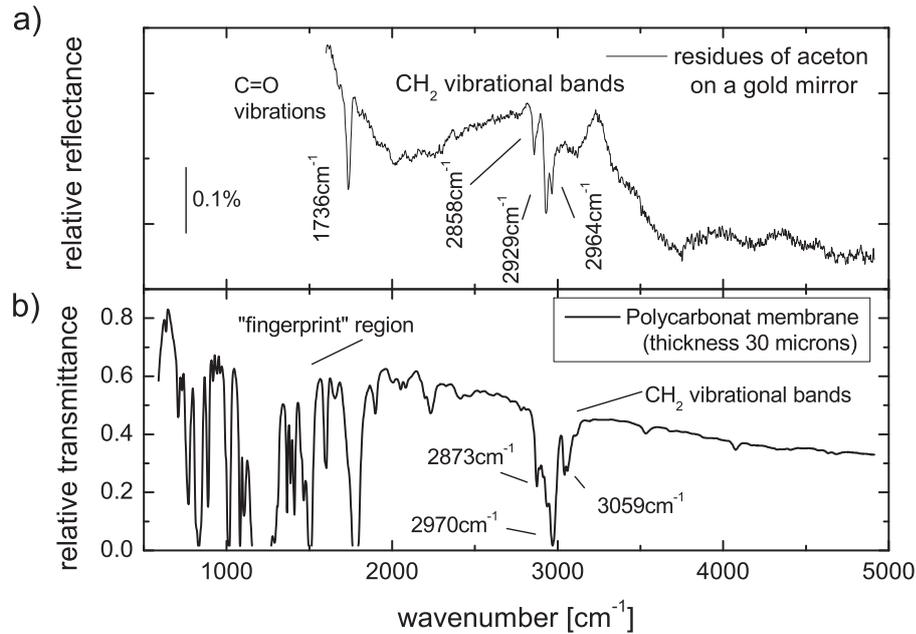


Abbildung 4.7: a) IRRAS-Messungen eines Goldfilmes, welcher zuvor mit Aceton gereinigt wurde [130]. b) Relatives Transmissionsspektrum einer 30 μm dicken Polymerfolie (Makrofol KG, Bayer AG, Leverkusen).

Polymethylmethacrylat (PMMA)

PMMA wird während der Präparation von Nanostrukturen mittels Elektronenstrahlolithographie als Photolack eingesetzt. Abbildung A.2 (Anhang) zeigt ein relatives Transmissionsspektrum einer PMMA Schicht. Neben zahlreichen Absorptionsbanden unterhalb 1600 cm^{-1} , die im weiteren Verlauf der Arbeit nicht von Interesse sind, treten starke Absorptionsbanden zwischen 2848 cm^{-1} – 3107 cm^{-1} (CH_2 - bzw. CH_3 -Streckschwingungen) und 1726 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ Streckschwingung) auf. Rückstände von PMMA auf der Oberfläche von Goldstrukturen können die Adsorption von Molekülen verhindern (siehe Abschnitt 7.5).

Lösungsmittel: Aceton, Methylisobutylketon, Isopropanol

Zum Ablösen des Photolacks wird während der EBL-Präparation Aceton benutzt. Abbildung 4.7a zeigt ein relatives Reflexionsspektrum eines Goldspiegels der zuvor mit Aceton gereinigt wurde [130]. Deutlich zu erkennen sind wiederum die $\text{C}=\text{O}$ Schwingung (1736 cm^{-1}) und CH_2 - bzw. CH_3 -Streckschwingung (2858 cm^{-1} – 2964 cm^{-1}). Die spektralen Schwankungen der Grundlinie resultieren aus der Vorgehensweise bei den Messungen.

Des Weiteren wurden während der EBL-Präparation Isopropanol (siehe Abb. A.1) und Methylisobutylketon (MIBK, Abb. A.3) eingesetzt.

5 Experimentelle Techniken und Simulationsmethodik

Zu Beginn dieses Kapitels wird das Prinzip der Fourier-Transformations-Infrarot- (FTIR) Spektroskopie, welches den IR-spektroskopischen Messungen zugrunde liegt, erläutert (Abschnitt 5.1). Anschließend werden die verwendeten experimentellen Aufbauten vorgestellt (Abschnitt 5.2 und 5.3). Eine Beschreibung der FDTD-Simulationsmethodik findet man in Abschnitt 5.4.

5.1 IR-Spektroskopie

In diesem Abschnitt wird das Prinzip der FTIR-Spektroskopie und die Methode der Relativmessungen vorgestellt.

5.1.1 FTIR-Spektroskopie

Das Hauptbauteil eines FTIR-Spektrometers ist ein Michelson-Interferometer (Abb. 5.1). Der von der Lichtquelle ausgehende IR-Strahl wird durch einen Strahlteiler¹ in zwei Hälften zerlegt. Beide Teilstrahlen werden an einem festen bzw. beweglichen Spiegel reflektiert und wieder zusammengeführt, wobei sie interferieren. Durch Verfahren des beweglichen Spiegels entsteht ein Gangunterschied Δx zwischen den beiden Teilstrahlen. Ausgehend von einer einfallenden monochromatischen Welle erhält man für das elektrische Feld $\vec{E}(x, t)$ am Detektor

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_1(x, t) + \vec{E}_2(x, t) \quad (5.1)$$

$$= \frac{\vec{E}_0}{2} e^{i(kx - \omega t)} + \frac{\vec{E}_0}{2} e^{i(k(x + \Delta x) - \omega t)} \quad (5.2)$$

$$= \frac{\vec{E}_0}{2} e^{i(kx - \omega t)} (1 + e^{i\Delta x}). \quad (5.3)$$

¹ In den Messungen wurde Kaliumbromid als Strahlteiler verwendet.

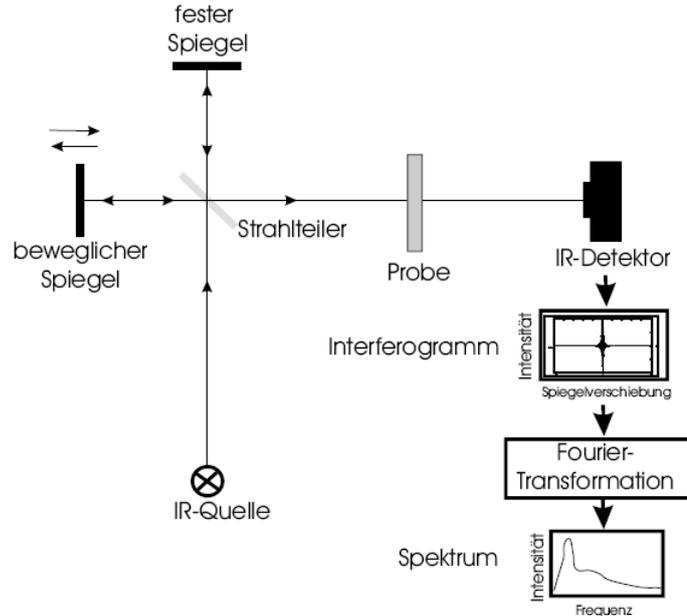


Abbildung 5.1: Prinzip der FTIR-Spektroskopie [131].

Da die Intensität proportional zum Betragsquadrat der Feldstärke ist, ergibt sich unter Verwendung der Eulerschen Formeln folgender Ausdruck:

$$I(\Delta x) = \left| \vec{E}(x, t) \right|^2 = \frac{\vec{E}_0^2}{2} (1 + \cos(k\Delta x)) = I_0 (1 + \cos(k\Delta x)). \quad (5.4)$$

Lässt man die Annahme der monochromatischen Strahlung fallen und geht zu polychromatischer Strahlung über, ergibt sich eine Wellenzahlabhängigkeit der Intensität I_0 und Gleichung 5.4 muss durch ein Integral über die verschiedenen Wellenzahlen

$$I(\Delta x) = \int_0^\infty I_0(k) (1 + \cos(k\Delta x)) dk = \int_0^\infty I_0(k) dk + \int_0^\infty I(k) \cos(k\Delta x) dk \quad (5.5)$$

ersetzt werden. Der erste Term ist eine Konstante, die vom Detektor, Strahlprofil etc. abhängt. Der zweite Term ist die Fouriertransformierte der Intensitäten des gesamten Frequenzspektrums. Man bezeichnet $I(\Delta x)$ als Interferogramm, welches bereits alle spektralen Informationen enthält. Durch eine Rücktransformation erhält man das Frequenzspektrum

$$I(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{ikx} I(\Delta x) d\Delta x. \quad (5.6)$$

Diese Methode ermöglicht es, relativ schnell Spektren eines großen Frequenzbereiches aufzunehmen.

Die Wellenzahl wird in der IR-Spektroskopie üblicherweise mit ω bezeichnet und in cm^{-1}

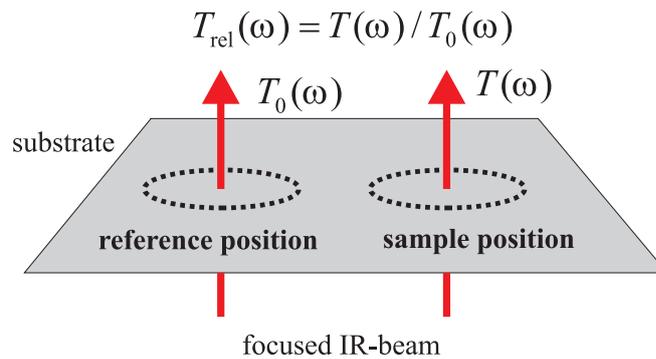


Abbildung 5.2: Prinzip der relativen Transmissionsmessungen.

angegeben. In diesem Abschnitt wurde sie abweichend von der gängigen Notation mit k bezeichnet, um Missverständnisse zu vermeiden.

5.1.2 Relativmessungen

Die zu detektierende Intensität $I(\omega)$ wird in erster Linie von der Strahlungsquelle, dem Strahlengang, dem Detektor und anderen äußeren Einflüssen bestimmt. Um diese Effekte zu eliminieren wird das an der Probenposition gemessene Spektrum $T(\omega)$ auf eine Referenzmessung $T_0(\omega)$ bezogen. Man definiert als relative Transmission² der Probe

$$T_{\text{rel}}(\omega) = \frac{T(\omega)}{T_0(\omega)}. \quad (5.7)$$

$T(\omega)$ und $T_0(\omega)$ werden auch als Einkanalspektren bezeichnet. Abbildung 5.2 zeigt schematisch das Prinzip der relativen Transmissionsmessungen. Im Rahmen der Arbeit werden ausschließlich relative Transmissionsmessungen unter senkrechtem Lichteinfall ($\vec{k} \parallel \vec{n}$, \vec{k} Wellenvektor der einfallenden IR-Strahlung, \vec{n} Oberflächennormale der Probe) durchgeführt.

5.2 IR-spektroskopische Mikroskopie

Spektroskopische IR-Mikroskopie Studien einzelner Gold-Nanoantennen und Gold-Nanostreifen-Felder wurden an der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Der experimenteller Aufbau, der Messprozess sowie der Einfluss der Messapparatur auf die Messungen werden im Folgenden beschrieben.

²Die Definition der relativen Reflexion $R_{\text{rel}}(\omega) = R(\omega) / R_0(\omega)$ erfolgt analog.

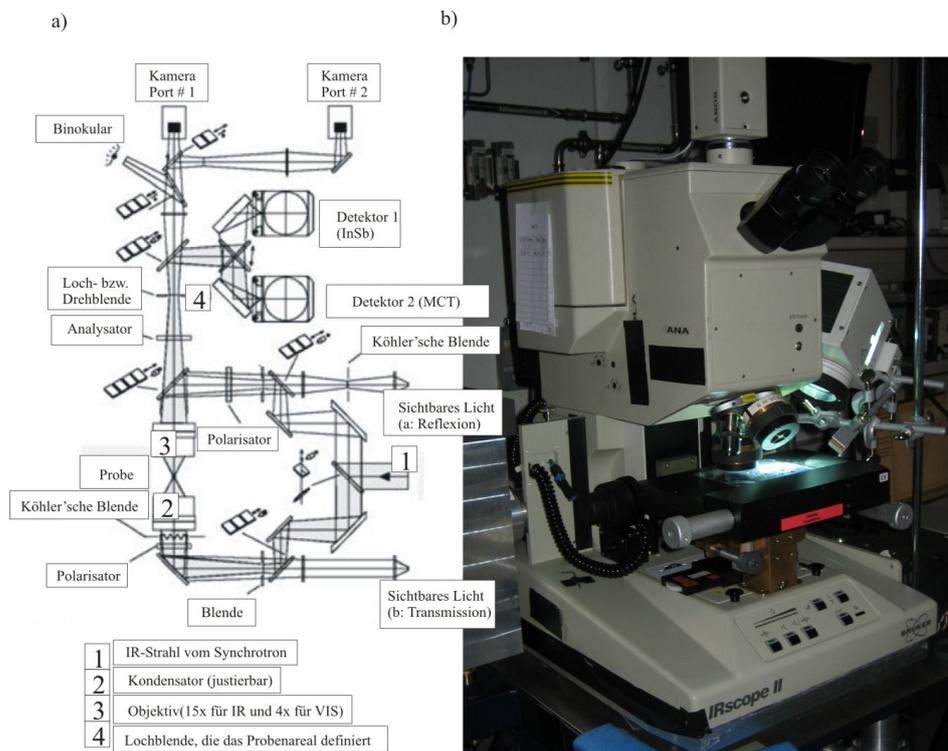


Abbildung 5.4: IR-Mikroskop an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA: a) Strahlengang [137]. b) Photographie des IR-Mikroskops.

werden. Zur Signalaufnahme dient ein Quecksilber-Cadmium-Tellur (MCT) - Detektor. Das verwendete Halbleitermaterial $\text{Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$ besitzt bei $T = 77\text{ K}$ eine Bandlücke⁵ von $E_g = 0,1\text{ eV}$ [110]. Somit kann die einfallende IR-Strahlung ab einer Frequenz von 850 cm^{-1} Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband anheben, wodurch sich die Leitfähigkeit des Materials erhöht. Die zu dem einfallenden Signal proportionale Leitfähigkeit wird gemessen.

UV-Degradations Experimente

Um eine erste Anwendung der oberflächenverstärkten Infrarotspektroskopie zu demonstrieren wurden SEIRS-Proben⁶ UV-Strahlung ausgesetzt. Es sei betont, dass das Ziel der Messungen nicht in einer quantitativen Aussage über die Photodegradation der ODT-Moleküle lag. Zur Bestrahlung der Proben wurde eine herkömmliche 50W-Quecksilberdampfampe (Photo Optic Lamp HBO 50W/AC L2, Osram) verwendet. Wie viel der abgestrahlten Leistung die Probe erreicht, ist nicht bekannt. Die Photographie in Abbildung 5.4 zeigt den Aufbau, mit dem die Experimente durchgeführt wurden.

⁵Es ist eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff nötig.

⁶Als SEIRS-Proben sollen Gold-Nanodrähte auf denen eine ODT-Monolage adsorbiert ist, bezeichnet werden.

Leistung des Synchrotrons

Um das Synchrotron im IR-Spektralbereich mit anderen Strahlungsquellen, beispielsweise IR-Laser⁷ zu vergleichen, stellt sich die Frage nach der Leistung. Eine eindeutige Stellungnahme ist schwierig, da es sich um eine breitbandige Strahlungsquelle handelt und die gesamte Optik (Spiegel etc.) in die Leistungsberechnung mit einbezogen werden muss. Die integrierte Leistung gemessen mit einem handelsüblichen Photometer beträgt vom sichtbaren bis in den mittleren IR-Spektralbereich etwa 1 bis 2 mW [136]. Ein direkter Vergleich des Synchrotrons mit einer thermischen Strahlungsquelle (Globar⁸) zeigt eine, je nach Spektralbereich, 10 bis 100 fach höhere Intensität der Synchrotronstrahlung [48].

5.2.2 Messprozess

Im Rahmen der Arbeit wurden relative Transmissionsmessungen an einzelnen Nanoantennen, Dimeren und Nanostreifen-Feldern durchgeführt. Während zur IR-spektroskopischen Mikroskopie einzelner Nanoantennen und Dimere die kleinstmögliche Blende verwendet wird, kann bei den Feldmessungen eine größere Blende gewählt werden. Dies bringt zahlreiche Vereinfachungen im Messprozess mit sich.

IR-Spektroskopie einzelner Nanoantennen und von Dimeren

Das IR-Mikroskop bietet die Möglichkeit einzelne Nanoobjekte zu spektroskopieren. Man lokalisiert im sichtbaren Spektralbereich das zu untersuchende Objekt, definiert eine Positionen⁹ für Proben- und Referenzmessung und wechselt dann in den IR-Modus. Bis zur Aufnahme eines Spektrums sollte einige Minuten gewartet werden damit sich der Detektor stabilisieren kann. In Lichtmikroskopie-Aufnahmen (Abb. 5.5) erweist sich eine eindeutige Identifizierung der Nanodrähte als äußerst schwierig, da insbesondere kürzere Drähte mit Durchmesser $D < 200$ nm leicht mit Verunreinigungen auf der Substratoberfläche verwechselt werden können. Eine eindeutige Identifizierung ist erst nach Aufnahme eines IR-Spektrums möglich, da hier metallische Nanodrähte Plasmonenresonanzen aufweisen, Verschmutzung nicht. Um das beste Messsignal-zu-Hintergrund Verhältnis zu erzielen, wird zur Spektroskopie einzelner Nanoantennen die Blende mit kleinstmöglicher Fläche in der Fokalebene ($8,33 \mu\text{m}$ -Blende) gewählt. Dies führt allerdings zu messtechnischen Schwierigkeiten, da eine nicht konstante laterale Verschiebung zwischen VIS-Position und IR-Position auftritt. Sie kann bis zu $8 \mu\text{m}$ betragen. [48] Durch Einsetzen eines Polarisators ist eine weitere Verschiebung möglich. Bei einer Strahlverschiebung von circa $8 \mu\text{m}$ wäre das Objekt im IR-Spektrum nicht bzw. nur noch abgeschwächt sichtbar. Zur präzisen Positionsbestimmung der Nanoantennen im IR wird wie folgt vorgegangen.

⁷Ein durchstimmbarer Kohlenstoffmonoxid Laser arbeitet im Bereich von $5 \mu\text{m} - 8 \mu\text{m}$ und besitzt eine typische Leistung von $10 - 50$ mW.

⁸Man bezeichnet als Globar ein geheiztes Stück Siliziumcarbid.

⁹Die Position soll im Folgenden als VIS-Position bezeichnet werden. Analog bezeichnet man die IR-Position.

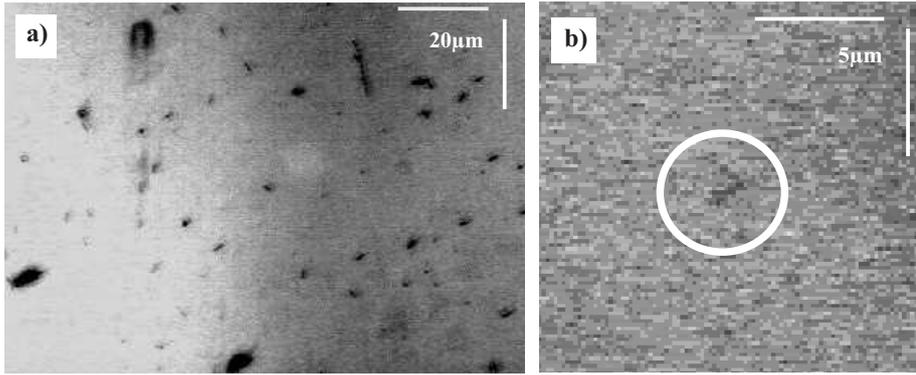


Abbildung 5.5: a) Lichtmikroskopie-Aufnahme von Nanodrähten mit einem Durchmesser von 200 nm: Die Drähte sind nur schwer von Verunreinigungen zu unterscheiden. b) Einzelner Nanodraht.

Es wird ein Gitter (typischerweise $9\ \mu\text{m} \times 9\ \mu\text{m}$) mit Knotenabstand $1\ \mu\text{m}$ über den ausgewählten Bereich, in dessen Zentrum sich die Nanostruktur befindet, gelegt (siehe Abb. 5.6a). An jedem Knoten werden relative Transmissionsspektren mit typischerweise 20 – 50 *scans* und einer Auflösung von $16\ \text{cm}^{-1}$ aufgenommen, die nach der Position des stärksten Antennensignals auszuwerten sind. Am Beispiel eines Nanodrahtes der Länge¹⁰ $L \approx 2,2\ \mu\text{m}$ soll das Vorgehen demonstriert werden. Die relativen Transmissionsspektren des Gitters (81 Spektren¹¹) wertet man nach der Position des stärksten Antennensignals aus. Zur Bestimmung der IR-Position wird eine Integration um die Frequenz maximaler Amplitude ω_{res} durchgeführt (siehe Abb. 5.6b). Typischerweise betragen die Integrationsgrenzen $\omega_{\text{res}} \pm 50\ \text{cm}^{-1}$. Die so erhaltenen Werte stellen die aufsummierte relative Transmission im Integrationsbereich dar. Um Schwankungen der Grundlinie zu korrigieren wird eine Normierung durchgeführt (siehe Abb. 5.6b). Die so erhaltenen Werte können eindeutig einer Gitterposition zugeordnet werden. Als Ergebnis erhält man ein sogenanntes *mapping* (Abb. 5.6c). Hier ist die integrierte relative Transmission über der *xy*-Position aufgetragen. Die Position minimaler Transmission definiert man als IR-Position der Struktur. Vergleicht man IR- und VIS-Position, so ergibt sich für diese Konfiguration eine Verschiebung von circa $5\ \mu\text{m}$. An der IR-Position führt man die gewünschten Messungen mit höherer Genauigkeit durch, typischerweise mit einer höheren Anzahl von *scans* (100 – 1000) und höherer Auflösung ($8\ \text{cm}^{-1}$). In SEIRS-Experimenten verwendet man eine Auflösung von $2\ \text{cm}^{-1}$, die Anzahl der *scans* reicht von 2000 bis 10000. Um Strahlinstabilitäten zu vermeiden, alterniert man in allen Messungen Proben- und Referenzmessung. So setzt sich beispielsweise ein Spektrum mit 1000 *scans* typischerweise aus 20 Spektren à 50 *scans* (Referenz- und Probenmessung alternierend) zusammen.

Da durch den Polarisator eine zusätzliche Strahlverschiebung induziert wird, muss für jede Polarisationsrichtung die IR-Position der Nanostruktur neu justiert werden. Für

¹⁰Die Länge wurde mit Gleichung 2.21 und 2.45 aus der Resonanzfrequenz $\omega_{\text{res}} \approx 1760\ \text{cm}^{-1}$ abgeschätzt.

¹¹typische Messzeit: circa 20 – 40 min

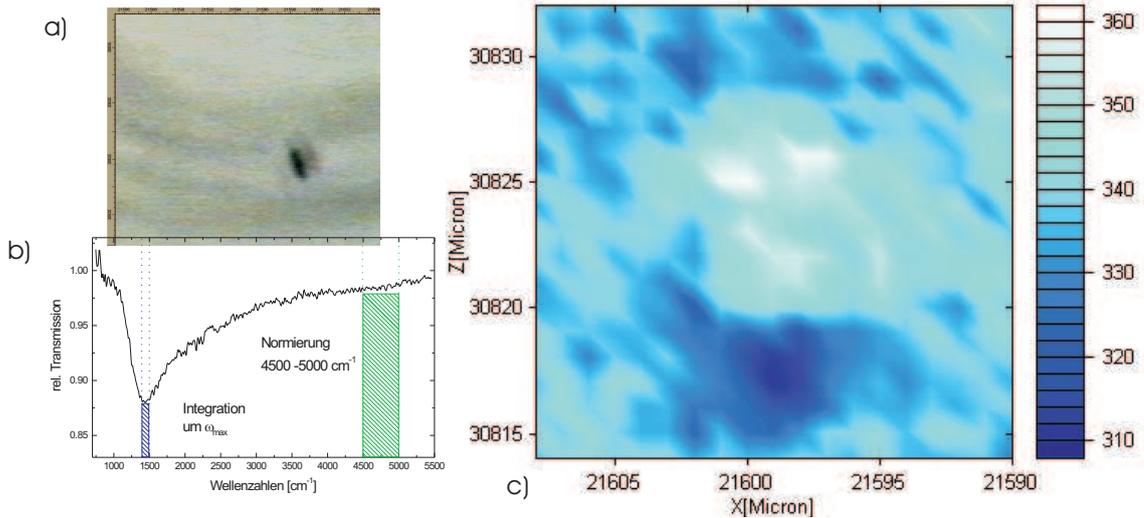


Abbildung 5.6: a) Aus der lichtmikroskopischen Aufnahme eines Nanodrahtes der Länge $L \approx 2,2 \mu\text{m}$ ($D = 200 \text{ nm}$) bestimmt man die VIS-Position: $21598,5/30823,5 \mu\text{m}$. b) Relatives Transmissionsspektrum aus der näheren Umgebung des Drahtes. Man findet die Frequenz maximaler Amplitude bei $\omega_{\text{res}} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$. Die rote und blaue Geraden kennzeichnen die Integrationsgrenzen. c) Im *mapping* ist die integrierte Transmission über der xy -Ebene aufgetragen. Man bestimmt die IR-Position: $21599/30818 \mu\text{m}$.

Messungen in paralleler Polarisierung¹² bzw. ohne Polarisator ist dies ohne weiteres möglich, da man die IR-Position des Drahtes anhand der Antennenresonanz bestimmen kann. Im Fall senkrechter Polarisierung ist dies nicht möglich, da die Grundmode der Antennenresonanz im IR nicht angeregt werden kann. Um dennoch die Position des Objektes zumindest näherungsweise zu bestimmen, bedient man sich folgendes Hilfsmittels. Es wird eine Struktur¹³ mit näherungsweise identischer Absorption in paralleler und senkrechter Polarisierung ausgewählt. Da solche Strukturen meistens nicht vorliegen bedient man sich Verschmutzungen. Man nimmt zwei Linien (x - bzw. y -Richtung) von relativen Transmissionsspektren jeweils für parallele und senkrechte Polarisierung auf. Anschließend vergleicht man die Position der Absorption für senkrechte und parallele Polarisierung und errechnet hieraus die Verschiebung. Es kann nun die IR-spektroskopische Mikroskopie einzelner Nanoantennen in senkrechter Polarisierung durchgeführt werden.

IR-Spektroskopie an Nanostreifen-Feldern

Da die Abmessungen der Felder ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) wesentlich größer als die der verwendeten Blende ($D_{\text{spot}} \approx 16,67 \mu\text{m}$) sind, spielt die Verschiebung zwischen VIS- und IR-Position keine Rolle. Die Messpositionen können direkt festgelegt werden (siehe Abb. 5.7) und auch für Messungen in senkrechter Polarisierung muss keine Verschiebung bestimmt werden.

¹²elektrisches Feld parallel zur langen Antennenachse

¹³Die Struktur sollte idealerweise wohldefiniert sein und geometrische Abmessungen größer als die des Strahldurchmessers aufweisen.

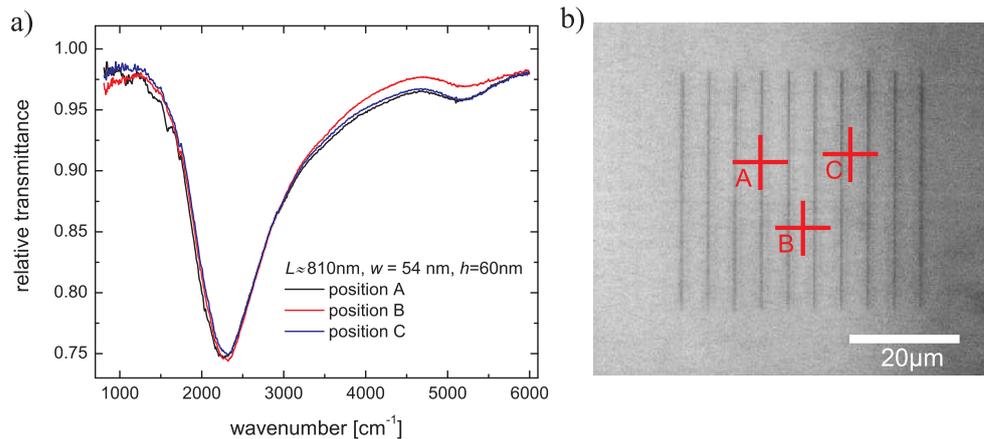


Abbildung 5.7: a) Relative Transmissionsspektren (Blende $16, 67 \mu\text{m}$) an verschiedenen Positionen. b) Nanodrähte unter dem Lichtmikroskop: Es sind keine Lücken mehr zwischen den Nanostreifen zu erkennen. Die Referenzposition liegt außerhalb des abgebildeten Bereiches.

Typische relative Transmissionsspektren werden mit insgesamt 1000 – 2000 *scans* bei einer Auflösung von 8 cm^{-1} aufgenommen. Zur Identifikation der Adsorbatschwingungen in den SEIRS-Experimenten wird eine Auflösung von 2 cm^{-1} gewählt, die Anzahl der *scans* variiert zwischen 2000 – 10000. Als Referenz dient in allen Messungen das blanke Substrat, die Position der Referenzmessung wurde mindestens $40 \mu\text{m}$ vom äußeren Feldrand entfernt gewählt. Analog zu den Einzelmessungen alterniert man Proben- und Referenzmessung. Pro Feld wurden jeweils drei verschiedene Messpositionen ausgewählt um Inhomogenitäten innerhalb des Feldes (inhomogene Längenverteilung, fehlende Streifen) zu detektieren. Sofern solche Inhomogenitäten nicht vorlagen, wurden die Spektren eines Feldes gemittelt um ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erhalten.

5.2.3 Einfluss der Messapparatur

Es existieren zahlreiche Einflüsse auf die Intensität des Synchrotronstrahls, die nicht durch Relativmessungen eliminiert werden können.

Atmosphärenbedingungen

Da die IR-spektroskopische Mikroskopie unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt wird, können Absorptionsbanden von Wasser und CO_2 in den Spektren auftreten (Abb. 5.8). Die schmalbandige CO_2 -Schwingungsbande bei 2350 cm^{-1} kann leicht aus den IR-Spektren korrigiert werden. Die breitbandigeren H_2O -Absorptionsbanden ($1400 \text{ cm}^{-1} - 1700 \text{ cm}^{-1}$ und $3500 \text{ cm}^{-1} - 3900 \text{ cm}^{-1}$) hingegen können zu einer Veränderung der Linienform der Plasmonenresonanz¹⁴ führen. Insbesondere die Oberschwingungen der Antennenresonanzen sind aufgrund ihrer geringen Extinktion betroffen.

¹⁴beispielsweise eine scheinbare Abschwächung der Extinktion oder eine Verbreiterung

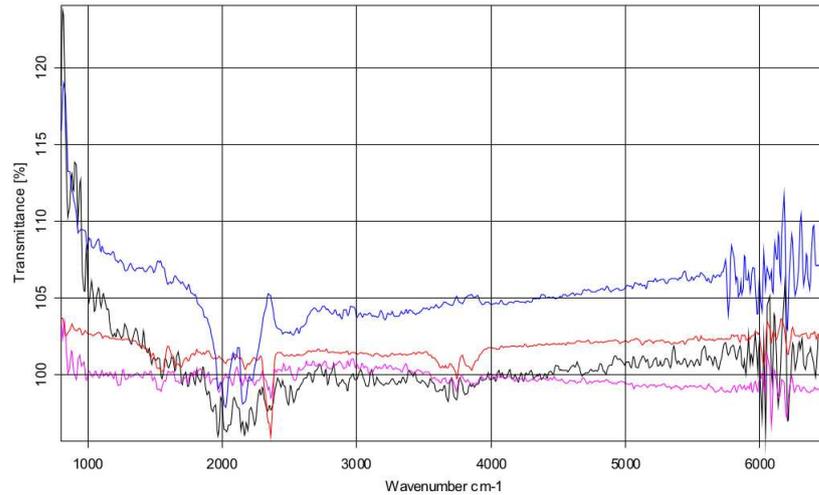


Abbildung 5.8: Relative Transmissionsspektren von KBr mit Referenz KBr zu verschiedenen Zeiten an gleicher Position [138]. Man erwartet 100% Linien. Es sind Strahlinstabilitäten (Grundlinienschwankungen), Absorptionsbanden von H_2O ($1400\text{ cm}^{-1} - 1700\text{ cm}^{-1}$ und $3500\text{ cm}^{-1} - 3900\text{ cm}^{-1}$) und CO_2 (2350 cm^{-1}) und die Zwei-Phononenabsorption von Diamant ($\sim 2000\text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Die Schwankungen bei circa 6000 cm^{-1} kommen durch Orbitkorrekturen des Elektronenstrahls im Speicherring zustande.

Substrate

Der Einfluss des Substrates kann durch relative Transmissionsspektren fast vollständig unterdrückt werden, solange das Substrat hinreichend homogen und nicht verunreinigt ist. Typische Verunreinigungen des Substrates sind Rückstände aus dem Präparationsprozess. Proben- und Referenzposition sollten hinreichend weit entfernt von sichtbaren Verunreinigungen (typischerweise mind. $20\ \mu\text{m}$) gewählt werden. Zinksulfid und Calciumfluorid Substrate bieten eine ausreichend homogene Oberfläche. Kaliumbromid hingegen weist eine inhomogene Substratoberfläche¹⁵ auf. Die aufgenommenen IR-Spektren sind von minderer Qualität [48].

Intensitätsschwankungen des Synchrotronstrahls

Ein Nachteil der Synchrotronstrahlungsquelle im Vergleich zu thermischen Strahlungsquellen sind Intensitätsschwankungen des IR-Strahls. Es sollen im Folgenden zwei Arten von Schwankungen unterschieden werden. Zum einen kann die Strahlintensität als Ganzes schwanken, was zu einem Anheben bzw. Absenken der Grundlinie führt (Grundlinienschwankungen, Abb. 5.8). Durch alternierende Messungen an Proben- bzw. Referenzposition können die Grundlinienschwankungen auf ein Minimum reduziert werden. Zum anderen kann sich die spektrale Charakteristik des IR-Strahls $I(\omega)$ ändern. Solche spektrale Schwankungen können im Messprozess nicht unterdrückt werden. Aufgrund ihrer geringen Extinktion sind die Oberschwingungen der Antennenresonanz

¹⁵KBr ist hydrophil und besitzt eine geringe Härte.

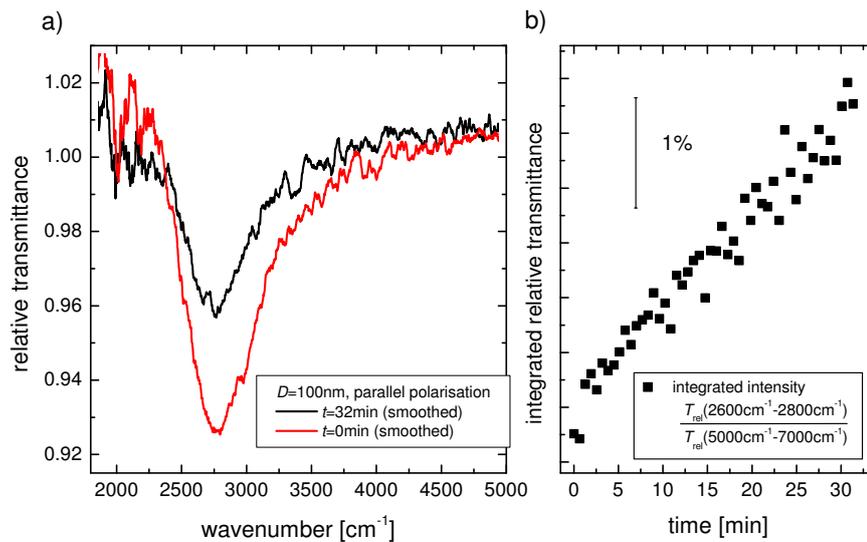


Abbildung 5.9: a) Relative Transmissionsspektren eines Nanodrahtes zu verschiedenen Zeitpunkten. b) Zeitlicher Verlauf der relativen Transmission. Es ist deutlich zu beobachten, wie die Extinktion abnimmt.

am stärksten betroffen. So können diese modifiziert werden oder spektrale Merkmale entstehen, welche mit Oberschwingungen der Antennenresonanz verwechselt werden können.

Laterale Schwankungen des Synchrotronstrahls

Zusätzlich können laterale Schwankungen des IR-Strahls auftreten, was eine Verschiebung der ausgeleuchteten Fläche auf der Probe zur Folge hat. Abbildung 5.9a veranschaulicht dies. Gezeigt sind relative Transmissionsspektren eines einzelnen Gold-Nanodrahtes. Deutlich zu erkennen ist, wie die Extinktion mit der Zeit abnimmt, da Strahl- und Drahtposition immer weniger übereinstimmen.

Es können nicht nur Strahlverschiebungen auf langen Zeitskalen auftreten, sondern auch auf kurzen. Diese führen in Kombination mit dem Diamantfenster¹⁶ im Strahlengang (siehe Abb. 5.3) zum Auftreten von Absorptionsbanden zwischen 1900 cm⁻¹ und 2200 cm⁻¹ (siehe Abb. 4.6 und Abb. 5.8). Die Banden können der Zwei-Phononenabsorption von Diamant zugeordnet werden. Stimmen Plasmonenresonanz und Absorptionsbanden des Diamanten überein, können laterale Strahlschwankungen zur Modifikation der spektralen Eigenschaften führen. Je nach Stärke der Schwankung bzw. Position auf dem Diamantfenster ist sowohl die Grundmode als auch die Oberschwingungen der Plasmonenresonanz betroffen. In ungünstigen Fällen können die Absorptionsbanden als resonante Anregung der Antenne fehlinterpretiert werden.

¹⁶Das Diamantfenster weist eine positionsabhängige Dicke auf.

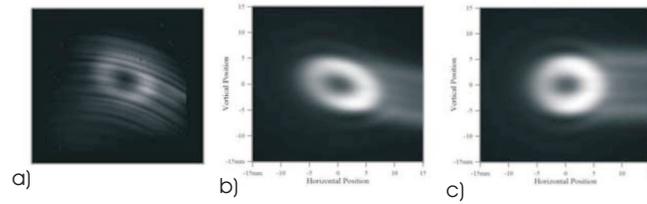


Abbildung 5.10: *Edge Radiation* zum Zeitpunkt des Austritts aus dem Synchrotron: ein ringförmiges Strahlprofil ist zu beobachten. a) Messungen. b+c) Rechnungen [133, 134].

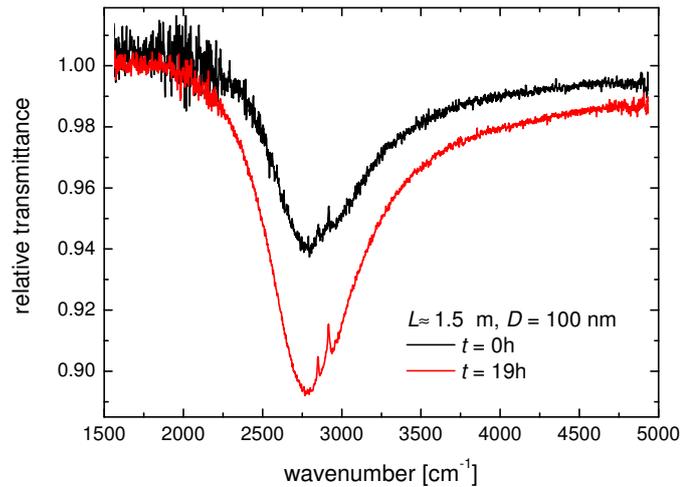


Abbildung 5.11: Zu verschiedenen Zeiten aufgenommene relative Transmissionsspektren. Die unterschiedliche Extinktion ist durch erneutes Fokussieren des IR-Strahls bedingt. Die CH_2 -Schwingungsbanden (2855 cm^{-1} und 2927 cm^{-1}) sind in diesem Zusammenhang nicht von Bedeutung.

Strahlprofil

Die aus dem Synchrotron ausgekoppelte IR-Strahlung besitzt zum Zeitpunkt des Austritts ein idealerweise ringförmiges Intensitätsprofil (Abb. 5.10). Nicht geklärt ist inwieweit das Profil bei der Fokussierung erhalten bleibt. Durch das Einführen einer Blende in den Strahlengang wird ein bestimmter Bereich des Profils ausgewählt. Durch Fokussierung wählt man idealerweise den Bereich maximaler Intensität aus. Aufgrund der inhomogenen Intensitätsverteilung können laterale Strahlschwankungen zu einer Absenkung der Intensität führen, da die Position des Strahles relativ zur Blende verschoben wird. Die Fokussierung ist somit nicht mehr bestmöglich. Solche Effekte sind überwiegend in Messungen an einzelnen Nanoantennen zu beobachten (Abb. 5.10).

Des Weiteren ist der Polarisationszustand der IR-Strahlung unbekannt. Aus IR-Untersuchungen von Nanodrähten kann geschlossen werden, dass die IR-Strahlung nicht

vollständig unpolarisiert ist, sondern eine Vorzugsrichtung aufweist. Es sollte ein Polarisator benutzt werden.

Abschließende Bemerkung

Die beschriebenen Einflüsse limitieren eine exakte Bestimmung der charakteristischen Resonanzparameter, insbesondere der Extinktion. Im Vergleich zur Grundmode wirkt sich der Einfluss des experimentellen Aufbaus für Oberschwingungen stärker aus.

5.3 Raster-Elektronen Mikroskopie

Die in der Arbeit gezeigten REM-Aufnahmen von Gold-Nanostreifen wurden an der *Université de Troyes* erstellt (Hitachi S-3500N). Die REM-Messungen fanden bei Raumtemperatur mit einer Beschleunigungsspannung von 30kV statt. Die Verwendung eines *back scattered electrons* Detektors liefert einen ausreichenden Materialkontrast um die Gold-Nanostrukturen von dem Substrat (ZnS) zu unterscheiden. Die Bilder wurden nach den IR-spektroskopischen Messungen an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA aufgenommen um Ablagerungen von Kohlenstoff, die bei zu hohem Druck durch den Beschuss mit Elektronen entstehen können, auf den Goldstrukturen zu vermeiden. Solche Ablagerungen können die Adsorption von ODT-Molekülen auf den Nanoantennen beeinflussen. Dasselbe Gerät wurde auch für die Elektronenstrahlolithographie verwendet.

5.4 FDTD-Simulationen

Die gezeigten FDTD-Simulationen wurden mit dem freien Programmcode MEEP [43, 139] durchgeführt. Zur Beschreibung dispersiver Medien wird die *auxillary differential equation methode* verwendet (siehe Abschnitt 2.3.2). Im Folgenden wird die Simulationstechnik und die Modellierung der Nanoantennen beschrieben.

Die Grundlage der FDTD-Simulationen bildet ein Gitter, welches durch die Diskretisierung des Raumes entsteht. Idealerweise besitzt dieses Gitter eine unendliche Ausdehnung mit unendlich kleinem Gitterabstand Δx , was aufgrund endlicher Rechenleistung nicht zu realisieren ist. Aus diesem Grund passt man das Gitter der zu untersuchenden Struktur an. In den vorliegenden Simulationen wird eine Simulationszelle der Größe $(3,6 \times 3,6 \times 2) \mu\text{m}$ mit einem Gitterabstand von $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 12,5 \text{ nm}$ verwendet¹⁷ (siehe Abb. 5.12).

Eine mögliche Randbedingung ist die Wahl von perfekt absorbierenden Zellwänden (PML¹⁸). In diesem Fall betrachtet man die Streuung an einer einzelnen Antenne. Bei kleinen Zellengrößen führen PML zu Artefakten in den Simulationsergebnissen, weshalb

¹⁷Der Programmcode erlaubt es nicht richtungsabhängige Gitterabstände zu wählen.

¹⁸PML- *perfect matching layer*

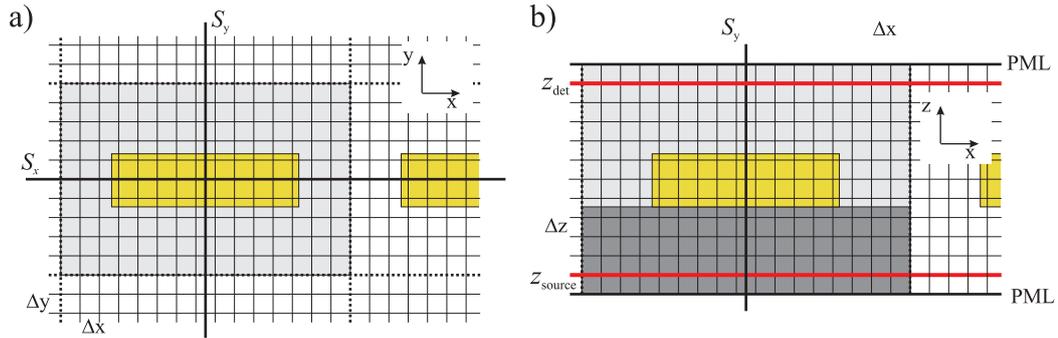


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung des Simulationsgitters mit Gitterabstand $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ (schwarze Linien), des Gold-Nanostreifens (gelb) und des ZnS-Substrates (dunkelgrau). Geometrische Abmessungen der Simulationseinheitszelle (grau): $(3,6 \times 3,6 \times 2) \mu\text{m}$. S_x und S_y kennzeichnen die Spiegelebenen. a) xy -Ebene: Die periodischen Randbedingungen in x - und y -Richtung sind durch die gepunkteten Linien angedeutet. b) xz -Ebene: Die Quellebene z_{source} und die Detektionsebene z_{det} befinden sich hinreichend weit von den PML entfernt. Die ebene Welle propagiert in z -Richtung.

periodische Randbedingungen in x und y -Richtung¹⁹ gewählt wurden. Periodische Randbedingungen bedeuten, dass sich die Simulationzelle periodisch wiederholt (siehe Abb. 5.12).

Als einfallende Strahlung wird eine ebene Welle verwendet. Die Quellebene (Ausgangsebene der Welle) befindet sich bei $-z_0$ (siehe Abb. 5.12), die Detektionsebene bei z_0 . Beide Ebenen müssen hinreichend weit entfernt von der PML positioniert werden. Die Simulationen wurden beendet sobald die Amplitude des elektrischen Feldes an der Position der Detektionsebene auf den 1×10^9 Teil der einfallenden Amplitude zum Zeitpunkt $t = 0$ abgefallen war.²⁰ Da es sich bei dem Nanostreifen um ein symmetrisches Objekt handelt, wurden Symmetrieebenen eingeführt um die Simulationszeit und den Speicherbedarf zu reduzieren. Sie sind in Abbildung 5.12 mit S_x und S_y gekennzeichnet. Analog zu den Experimenten (vgl. Abschnitt 5.1.2) wurde in den Simulationen ein Proben (Substrat mit Gold-Nanodraht) und Referenzspektrum (Substrat) errechnet, um anschließend ein Relativspektrum zu erhalten.

In den durchgeführten Simulationen wird ein Gold-Nanostreifen (Länge L) mit quadratischem Querschnitt (Breite w , Höhe h , $w = h = 60 \text{ nm}$) verwendet. Die Materialeigenschaften von Gold werden im Drudemodell beschrieben. Als Substrat dient ZnS, welches über einen konstanten Brechungsindex ($n_{\text{ZnS}} = 2,2$) implementiert wird. Die FDTD-Simulationen werden im Bereich von 800 cm^{-1} bis 8000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 25 cm^{-1} durchgeführt. Da periodische Randbedingungen verwendet werden, simuliert

¹⁹In z -Richtung wird ein PML verwendet. Die Wahl periodischer Randbedingungen würde zu einem 3-dimensionalen System führen.

²⁰Typische Simulationen liegen zwischen 8 und 48 Stunden. Eine Änderung zu größeren Verhältnissen bewirkt eine längere Simulationsdauer, führt allerdings nicht zu einer höheren Genauigkeit.

man die Streuung an einem Feld von Nanoantennen. Da die einzelnen Komponenten hinreichend weit voneinander entfernt sind, können Wechselwirkungseffekte (siehe Abschnitt 2.5.2) in erster Näherung ausgeschlossen werden.

Kritische Betrachtung

Es ist anzumerken, dass FDTD-Simulationen im IR im Vergleich zum sichtbaren Spektralbereich äußerst schwierig mit herkömmlicher Rechnerleistung²¹ zu bewerkstelligen sind. Dies liegt an der relativ kleinen Diskretisierung Δx im Vergleich zu der Wellenlänge λ im IR (einige μm). Da die Wellenlänge die Größe der Simulationszelle vorgibt, ist ein sehr hoher Rechenaufwand notwendig.

²¹Limitierende Größe ist der Arbeitsspeicher (vier Gigabyte) des verwendeten Rechners. Übersteigt der temporäre Speicherbedarf diese Größe, müssen die Daten auf die Festplatte ausgelagert werden. Dies erhöht die Simulationsdauer um circa zwei Größenordnungen.

6 IR-optische Eigenschaften von Gold-Nanoantennen

In dem vorliegenden Kapitel werden die IR-optischen Eigenschaften von Gold-Nanoantennen untersucht. Die Charakterisierung der Plasmonen geschieht anhand der Resonanzfrequenz ω_{res} , der Halbwertsbreite ω_{fwhm} und der Extinktion S (Abschnitt 6.1). Zum einen wurden Messungen an einzelnen Nanoantennen und zum anderen an Feldern bestehend aus Nanoantennen durchgeführt. Bei den Einzelmessungen lag der Fokus auf dem Einfluss der geometrischen Abmessungen (Abschnitt 6.2 und 6.3), der kristallinen Qualität (Abschnitt 6.6) und den umgebenden Medien (Abschnitt 6.4) auf die IR-optischen Eigenschaften. Bei den Feldmessungen standen Wechselwirkungseffekte zwischen den einzelnen Komponenten im Mittelpunkt der Untersuchungen (Abschnitt 6.5). Zur Charakterisierung oben genannter Einflüsse werden die Parameter der Grundmode betrachtet. Zusätzlich findet man resonante Anregungen höherer Ordnungen in den IR-Spektren, auf deren Eigenschaften in Abschnitt 6.7 eingegangen wird.

6.1 Auswertungsmethodik

Zur Evaluation der IR-optischen Eigenschaften von Gold-Nanoantennen ist eine detaillierte Kenntnis der geometrischen Abmessungen und der Plasmonenresonanzparameter essentiell. Wie diese Größen aus den experimentellen Daten extrahiert werden, wird im Folgenden erläutert.

6.1.1 Bestimmung der geometrischen Abmessungen

Länge und Breite der Gold-Nanostreifen können aus REM-Aufnahmen extrahiert werden, während dies bei den zylinderförmigen Gold-Nanodrähten nicht möglich ist.

Nanodrähte

Der Durchmesser D der elektrochemisch präparierten Nanodrähte ist aus dem Präparationsprozess bekannt (Fehler $\Delta D = \pm 10\%$), während die Länge L aus Lichtmikroskopieaufnahmen bestimmt werden muss (Abb. 6.1a). Obwohl REM-Aufnahmen existieren ist es nicht möglich, sie den spektroskopierten Nanodrähten zuzuordnen, da sie stochastisch auf der Substratoberfläche verteilt sind und nicht wieder gefunden werden können.

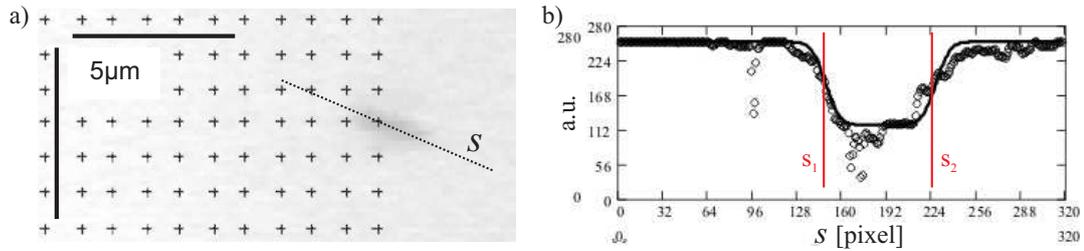


Abbildung 6.1: a) Lichtmikroskopieaufnahme eines Nanodrahtes. In dem Bild sind die Aufnahmepositionen der IR-Spektren zur Bestimmung der Drahtposition (siehe Abschnitt 5.2.2) eingetragen. S kennzeichnet die Drahtachse entlang welcher das Helligkeitsprofil betrachtet wird. b) Helligkeitsprofil entlang der Drahtachse S . Offene Symbole beschreiben ausgelesene Daten, die durchgezogene Linie wurde an das Profil angepasst [48]. Als Länge schätzt man den Abstand $s_2 - s_1$ ab. s_1 bzw. s_2 sind die Positionen halber Helligkeitsänderung.

Limitierender Faktor in den Lichtmikroskopieaufnahmen ist das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops. Um dennoch eine Länge abzuschätzen, wurden die Aufnahmen nachbearbeitet und das Helligkeitsprofil entlang der langen Drahtachse betrachtet (siehe Abb. 6.1b). Als Länge des Drahtes ist der Abstand $s_2 - s_1$ definiert [48]. Diese Methode stellt aufgrund des relativ großen Fehlers eine grobe Abschätzung dar, welcher sich als limitierender Faktor bei der Datenanalyse erweist. Für kleinste Nanodrähte ($D \lesssim 100$ nm) war es teilweise nicht mehr möglich eine Länge zu bestimmen. Ist in solchen Fällen eine Längenangabe zur Identifikation der Nanodrähte in Abbildungen notwendig, wird die Länge aus der Resonanzfrequenz ω_{res} mit Gleichung 2.21 und Gleichung 2.45 abgeschätzt.

Nanostreifen

Die Länge der Nanostreifen kann nicht direkt aus der Präparationsroutine entnommen werden, da bei dem „Belichten“ des Photolackes Ungenauigkeiten auftreten (siehe Abschnitt 4.2). Allerdings können die Nanostreifen an definierten Positionen präpariert werden und sind somit jederzeit wieder auffindbar. Die geometrischen Abmessungen (Länge L , Breite w) der Nanostreifen können daher aus REM-Aufnahmen bestimmt werden, deren Genauigkeit durch Aufladungseffekte des Substrates¹ limitiert ist (Abb. 4.4). Der hieraus resultierende Fehler wird mit ± 10 nm angenommen. Für die geometrischen Abmessungen von Nanostreifen in Feldern wird jeweils ein Mittelwert pro Feld (mittlere Länge, mittlere Breite, mittlerer Abstand) angegeben. Er errechnet sich aus REM-Aufnahmen an drei verschiedenen Nanostreifen innerhalb des Feldes. Als Fehler wird die maximale Abweichung aus den drei Messungen vom Mittelwert angenommen. Ist diese kleiner als die Ableseungenauigkeit von ± 10 nm, so ist auch der Fehler der mittleren geometrischen Größe pro Feld durch die Ableseungenauigkeit gegeben. Da sich Höhe², Breite und Abstände der einzelnen Nanostreifen für eine Präparationsreihe geringfügig unterscheiden, wird hier nochmals ein Mittelwert pro Präparationsreihe

¹ZnS ist ein Halbleitermaterial.

²Die Höhe ist aus dem Präparationsprozess bekannt. AFM-Messungen zeigen allerdings teilweise größere Höhen. So wurden für Nanostreifen mit nomineller Höhe von $h = 20$ nm auch systematisch

Präparationsreihe	Abstand g_x [nm]	Abstand g_y [μm]	Breite w [nm]	Höhe h [nm]
a65	65 ± 10	~ 5	57 ± 10	60
a105	105 ± 10	~ 5	77 ± 10	60
a5140	5140 ± 50	~ 5	58 ± 10	60
d37	37 ± 10	~ 5	58 ± 10	60
d60	69 ± 10	~ 5	69 ± 10	60
s60	—	—	63 ± 18	60

Tabelle 6.1: Die mittleren geometrischen Abmessungen und deren Fehler wurden aus REM-Aufnahmen bestimmt. Die Höhe ist aus dem Präparationsprozess bekannt. Alle aufgelisteten Nanostreifen entstammen der zweiten Präparationsserie.

gebildet. Eine Zusammenstellung der geometrischen Abmessungen bietet Tabelle 6.1. Da für die Felder $a65$, $a105$ und die Dimere $d37$ und $d60$ eine Wechselwirkung der einzelnen Komponenten erwartet wird, werden sie im Folgenden als interagierende bzw. gekoppelte Systeme bezeichnet.

Auch die geometrischen Abmessungen von Dimeren können aus REM-Aufnahmen bestimmt werden. Es wird jeweils eine gemittelte geometrische Größe (Länge L , Breite w) angegeben (siehe Tabelle 6.1). Der Fehler sei als $|L_1 - L_2|$ bzw. $|w_1 - w_2|$ angenommen ($L_{1,2}$ bzw. $w_{1,2}$: Länge bzw. Breite des Streifens 1, 2), solange er größer als die Ableseungenauigkeit in den REM-Aufnahmen ist.

Sollen einzelne Nanostreifen (beispielsweise $s60$) zusammen betrachtet werden, so ist die mittlere geometrische Größe angegeben. Als Fehler ist wiederum die maximale Abweichung vom Mittelwert angeben.

6.1.2 Bestimmung charakteristischer Parameter der Resonanz

Bei der Extraktion der charakteristischen Resonanzparameter (Resonanzfrequenz ω_{res} , Halbwertsbreite ω_{fwhm} und Extinktion S) wird zwischen Feldmessungen und Einzelmessungen sowie Grundschwingungen und Oberschwingungen unterschieden.

Grundmode: Einzelmessungen

Im Fall einzelner Nanoantennen wurden die charakteristischen Parameter der Grundschwingung durch Anpassen eines asymmetrischen Linienprofils an die Transmission gewonnen. Explizit wurde

$$T(\omega) = I_{\text{off}} - I_0 \frac{\left(1 + 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\alpha \omega_\Gamma}\right)\right)^2}{\left(1 + 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_\Gamma}\right)\right)^2} \quad (6.1)$$

höhere Werte von bis zu $h = 40$ nm gefunden.

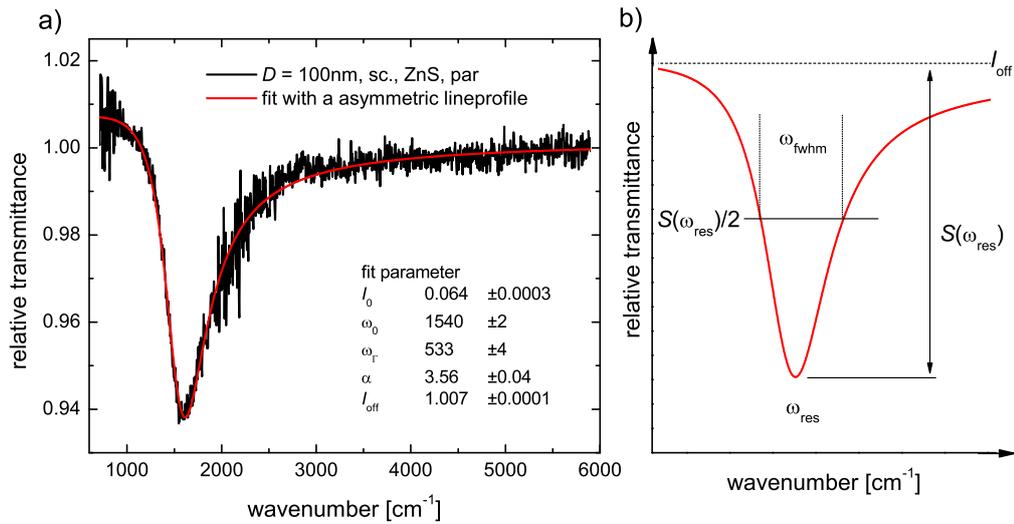


Abbildung 6.2: a) Relatives Transmissionsspektrum (schwarze Kurve) eines einkristallinen (sc.) Nanodrahtes und angepasstes asymmetrisches Linienprofil (rote Kurve). Die Messung wurde in paralleler Polarisation (par.) auf einem ZnS-Subtrat durchgeführt. Zur Bedeutung der Parameter siehe Gleichung 6.1. b) Definition der charakteristischen Parameter ω_{res} , ω_{fwhm} und $S(\omega_{\text{res}})$.

mit den zur Anpassung freigegebenen Parametern I_{off} (Grundlinie), I_0 (Intensität), α (Asymmetrie), ω_Γ (Halbwertsbreite des Linienprofils), ω_0 (Resonanzfrequenz des Linienprofils) verwendet, welches experimentelle und theoretische Daten gut beschreibt. Als Resonanzfrequenz ω_{res} ist die Position minimaler Transmission definiert. Die Extinktion $S(\omega_{\text{res}}) = I_{\text{off}} - T(\omega_{\text{res}})$ berechnet sich aus der Differenz zwischen Grundlinie I_{off} und minimaler Transmission $T(\omega_{\text{res}})$. Die Halbwertsbreite bestimmt man aus der Differenz $\omega_1 - \omega_2$ mit $\omega_{1,2} = I_{\text{off}} - S(\omega_{\text{res}})/2$. Abbildung 6.2 zeigt dies für einen 100 nm Nanodraht stellvertretend für alle Nanoantennen.

Grundmode: Feldmessungen

Bei den Feldmessungen ist ein Anpassen nicht notwendig, da hier ein ausreichendes Signal-zu-Rausch Verhältnis vorliegt und die charakteristischen Parameter eindeutig bestimmt werden können. Als Resonanzfrequenz ist wiederum die Position minimaler Transmission definiert. Die Extinktion kann nach einer Grundlinienkorrektur direkt abgelesen werden. Wie im Fall der Einzelmessungen liest man die Halbwertsbreite bei $1 - S(\omega_{\text{res}})/2$ ab.

Oberschwingungen

Die Parameter der Oberschwingungen (indiziert mit $l > 1$) sind aufgrund des geringen Signals schwerer zugänglich. Eine Bestimmung der Halbwertsbreite war nicht aussagekräftig. Zur Diskussion liegen somit Resonanzfrequenz $\omega_{\text{res},l}$ und Extinktion vor, welche

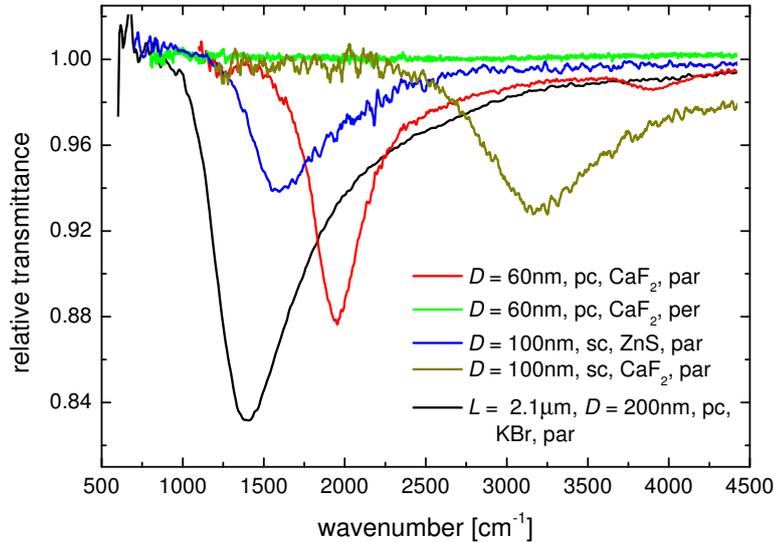


Abbildung 6.3: Ausgewählte relative Transmissionsspektren einzelner Gold-Nanodrähte verschiedener Längen L , verschiedener kristalliner Qualität (polykristallin (*pc.*), einkristallin (*sc.*)) und verschiedener Durchmesser D , platziert auf verschiedenen Substraten. Im Fall paralleler Polarisation (*par.*) treten Antennenresonanzen auf, während das IR-Signal in senkrechter Polarisation (*per.*) im Rauschen verschwindet (grüne Kurve).

aus den Spektren nach einer Grundlinienkorrektur abgelesen wurden. Aufgrund von Strahlinstabilitäten war ein Anpassen eines asymmetrischen Linienprofils an die höheren Ordnungen der Resonanz nicht möglich.

6.2 IR-optische Eigenschaften einzelner Nanodrähte

Bei den gezeigten Spektren handelt es sich um Transmissionsmessungen unter senkrechtem Lichteinfall. Die relativen Transmissionsspektren wurden mit einer $8,33 \mu\text{m}$ -Blende mit mindestens 100 *scans* bei einer Auflösung von 8 cm^{-1} aufgenommen.

Abbildung 6.3 zeigt typische relative Transmissionsspektren ausgewählter Nanodrähte auf verschiedenen Substraten, welche zur Übersicht dienen. In allen Spektren ist deutlich die Grundmode der resonanten Anregung für Messungen mit parallel polarisierter Strahlung³ zu erkennen. Das Spektrum des dünnsten Nanodrahtes (rote Kurve) weist zudem eine Oberschwingung auf. Bei Messungen in senkrechter Polarisation⁴ tritt wie erwartet kein IR-Signal auf (vgl. Abschnitt 2.2.2). Sowohl die Grundmode als auch die Oberschwingungen hängen von der Geometrie des jeweiligen Drahtes ab, was im Folgenden anhand der Resonanzparameter diskutiert wird.

³elektrischer Feldvektor der einfallenden Strahlung parallel zur langen Drahtachse

⁴elektrischer Feldvektor der einfallenden Strahlung senkrecht zur langen Drahtachse

6.2.1 Extinktion

Aus den relativen Transmissionsspektren kann der Extinktionsquerschnitt $\sigma_{\text{ext}}(\omega)$ abgeschätzt werden:

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) \approx A_0(1 - T_{\text{rel}}(\omega)) \frac{(n_s + 1)}{2}. \quad (6.2)$$

Hierbei beschreibt $T_{\text{rel}}(\omega)$ die relative Transmission, A_0 die vom IR-Strahl ausgeleuchtete Fläche und n_s den Brechungsindex des Substrates. Der Einfluss des Substrates wird analog zur Transmissionsänderung eines dünnen Filmes im Vergleich zu einem freistehenden Film berücksichtigt [31]. Für die Fläche A_0 wird angenommen, dass sie vollständig vom IR-Strahl ausgeleuchtet wird, was nur als Näherung gelten kann [48]. Des Weiteren sei angenommen, dass der Draht in alle Richtungen gleich streut. Um eine Aussage über die Feldverstärkung im Nahfeld des betrachteten Drahtes zu treffen, normiert man $\sigma_{\text{ext}}(\omega)$ auf den geometrischen Streuquerschnitt $\sigma_{\text{geo}} = LD$ und erhält den relativen Extinktionsquerschnitt⁵

$$r_\sigma(\omega) = \frac{\sigma_{\text{ext}}(\omega)}{\sigma_{\text{geo}}} = A_0(1 - T_{\text{rel}}) \frac{(n_s + 1)}{2} \frac{1}{LD}. \quad (6.3)$$

Dieser Wert läßt auf die Streueigenschaften des Nanodrahtes schließen. Ein relativer Extinktionsquerschnitt $r_\sigma(\omega) = 1$ entspricht der geometrischen Abschätzung. $r_\sigma(\omega) > 1$ bedeutet, dass die Extinktion größer als der geometrische Schattenwurf ist, Interferenz und Beugung dominieren. Somit weist ein Verhältnis $r_\sigma(\omega) > 1$ auf die Fähigkeit des Nanodrahtes elektromagnetische Strahlung zu konzentrieren hin [31]. Aus den Experimenten schätzt man den maximalen relativen Extinktionsquerschnitt⁶ an der Position minimaler Transmission ab und erhält für $r_\sigma(\omega_{\text{res}}) \approx 25$. Die mittlere Feldverstärkung im Fernfeld ergibt sich zu $\sqrt{\sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})/\sigma_{\text{geo}}} \approx 5$. Im Nahfeld des Nanodrahtes sind wesentlich höhere Feldverstärkungen zu erwarten, da es sich bei der abgeschätzten Feldverstärkung um eine räumliche Mittelung im Fernfeld handelt. Die in Abbildung 6.4 gezeigte theoretische Kurve wurde aus BEM-Simulationen gewonnen. Simuliert wurde die Streuung elektromagnetischer Strahlung an einem zylinderförmigen Nanodraht mit hemisphärischen Enden, welcher in einem effektivem Medium mit Brechungsindex $n_{\text{eff}} = 1,29$ eingebettet ist. Die Simulationsparameter wurden bereits in Abschnitt 2.3.1 beschrieben. Experimentell abgeschätzter relativer Extinktionsquerschnitt $(r_\sigma(\omega))_{\text{exp}}$ und errechneter relativer Extinktionsquerschnitt $(r_\sigma(\omega))_{\text{cal}}$ zeigen prinzipielle Übereinstimmung. Abweichungen können aus dem relativ großen Fehler bei der Längenbestimmung⁷ (siehe Abschnitt

⁵Streng betrachtet ist die Bezeichnung relativer Extinktionsquerschnitt nicht korrekt, da es sich um das Verhältnis von Extinktionsquerschnitt zu geometrischen Streuquerschnitt handelt. Die Bezeichnung wurde aus sprachlichen Gründen gewählt.

⁶Für die Betrachtungen ist der maximale relative Extinktionsquerschnitt von Interesse, da er Informationen über die Amplitude der kollektiven Ladungsträgerschwingung enthält. Diese ist an der Resonanzfrequenz ω_{res} maximal. Im Folgenden wird er als $r_\sigma(\omega_{\text{res}}) = \sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})/\sigma_{\text{geo}}$ bezeichnet.

⁷Der Fehler kann bis zu 20% betragen.

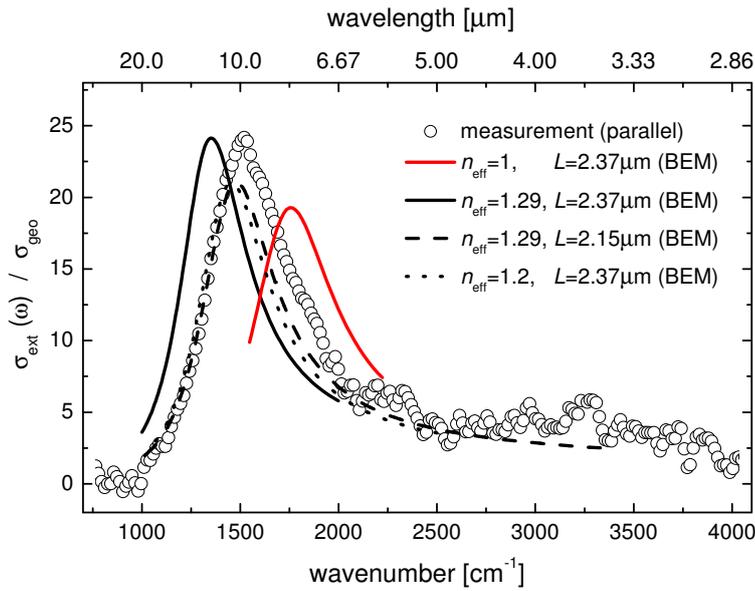


Abbildung 6.4: Relativer Extinktionsquerschnitt $r_\sigma(\omega) = \sigma_{\text{ext}}(\omega) / \sigma_{\text{geo}}$ für einen ausgewählten Draht ($L \approx 2,37 \mu\text{m}$, $D = 210 \text{ nm}$) auf KBr ($n_s = 1,53$). Die Abbildung zeigt die experimentellen Daten (offene Symbole) und Resultate aus BEM-Simulationen (Linien). Zur Bedeutung der einzelnen Parameter siehe Text.

6.1.1) oder der Annahme eines effektiven Brechungsindex (Abschnitt 6.4) resultieren. Eine Variation des effektiven Brechungsindex ($n_{\text{eff}} = 1,20$) bei unveränderter Länge ($L = 2,37 \mu\text{m}$), oder eine Längenänderung ($L = 2,15 \mu\text{m}$) innerhalb der Fehlergrenzen bei gleichem effektiven Brechungsindex ($n_{\text{eff}} = 1,29$) in den Simulationen führen zu einer besseren Übereinstimmung von Theorie und Experiment (siehe Abb. 6.4). Eine präzisere Aussage über den komplexen Substrateffekt [140] ist aufgrund des großen Fehlers in der Länge nicht möglich.

Relativer Extinktionsquerschnitt

Abbildung 6.5 zeigt den maximalen relativen Extinktionsquerschnitt $r_\sigma(\omega_{\text{res}})$ von Nanodrähten, deren Länge aus Lichtmikroskopieaufnahmen abgeschätzt werden konnte. Drähte kleineren Durchmessers weisen höhere $r_\sigma(\omega_{\text{res}})$ auf als breitere Drähte. Gemäß der Interpretation des relativen Extinktionsquerschnitts bedeutet dies, dass schmalere Drähte elektromagnetische Strahlung effektiver konzentrieren als breitere. Dies ist in der Literatur unter dem Begriff *lightning rod effect* bekannt (siehe Abschnitt 2.6). Da der *lightning rod effect* nicht nur vom Drahtdurchmesser sondern auch vom Aspektverhältnis L/D abhängt, ist bei gleich bleibendem Durchmesser ein erhöhter relativer Extinktionsquerschnitt für längere Drähte zu erwarten [32].

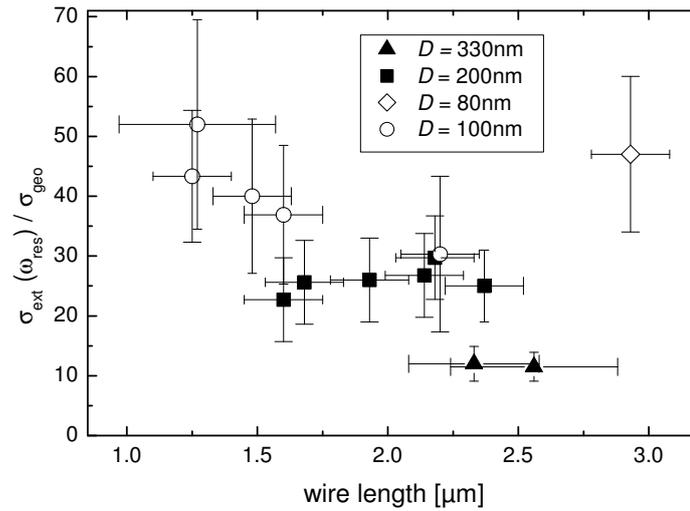


Abbildung 6.5: Relativer maximaler Extinktionsquerschnitt $r_\sigma(\omega_{\text{res}}) = \sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})/\sigma_{\text{geo}}$ aufgetragen über der Drahtlänge. Da die Drahtlängen L aus Lichtmikroskopieaufnahmen abgeschätzt wurden, erhält man relativ große Fehler ΔL . Der Fehler $\Delta r_\sigma(\omega_{\text{res}})$ berücksichtigt den Fehler der Extinktion, der Grundlinienschwankungen und der Fehler des Durchmessers ΔD .

Extinktionsquerschnitt

In der weiteren Auswertung wird $\sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})$ analysiert⁸. Dies hat den Vorteil, dass auch Nanodrähte, deren Länge nicht bestimmt werden konnte, betrachtet werden können.

In Abbildung 6.6a ist der Extinktionsquerschnitt $\sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})$ über der effektiven Resonanzwellenlänge $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{res}}/n_{\text{eff}} = \omega_{\text{res}}^{-1}/n_{\text{eff}}$ aufgetragen. Die Auftragung ermöglicht einen Vergleich von Messungen an Gold-Nanodrähten auf verschiedenen Substraten.

Abbildung 6.7 illustriert den Fehler, welchen man bei der Darstellungsweise über der effektiven Resonanzwellenlänge macht. Die Verschiebung der Resonanzwellenlänge zu größeren Wellenlängen kann, zumindest näherungsweise, unter Berücksichtigung eines effektiven Brechungsindex korrigiert werden. Auch einer Abschwächung der Extinktion kann näherungsweise Rechnung getragen werden (Gleichung 6.2). Allerdings bleibt unberücksichtigt, dass die Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Frequenzen zu einem Anstieg der Extinktion führt. Es treten somit erhöhte Extinktionswerte für $n_{\text{eff}} \neq 1$ auf. Da dieser Effekt für wachsende n_{eff} stärker zum Tragen kommt, erwartet man für größere Brechungsindizes eine scheinbar höhere Extinktion.

Vergleich mit BEM-Simulationen

In Abbildung 6.6b) werden die experimentellen Ergebnisse mit Resultaten aus BEM-Simulationen [31, 91] verglichen. In den BEM-Simulationen aus [91] werden einzelne

⁸Die Bezeichnung $\sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})$ erfolgt analog zur Bezeichnung $r_\sigma(\omega_{\text{res}})$

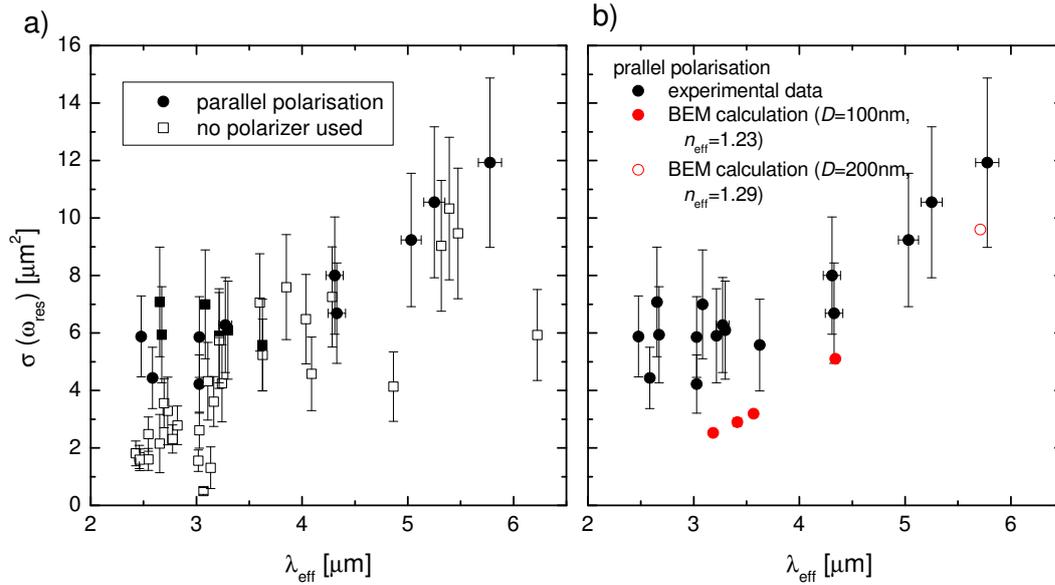


Abbildung 6.6: Extinktionsquerschnitt $\sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})$ an der Position minimaler Transmission ω_{res} aufgetragen über der effektiven Resonanzwellenlänge λ_{res} . a) Experimentelle Daten für parallele Polarisation (gefüllte Symbole) und ohne Polarisator (offene Symbole). b) Experimentelle und theoretische Daten (rote Symbole) für parallele Polarisation..

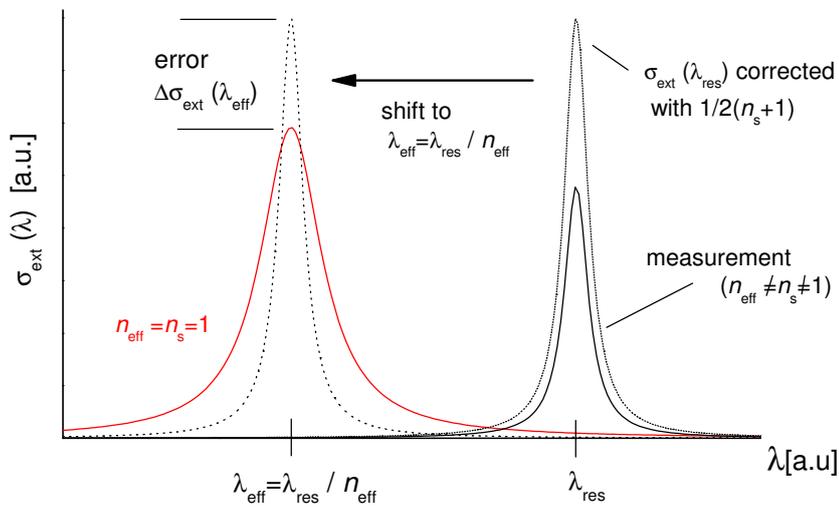


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der durchgeführten Korrekturen. Es wurde der Einfluss des Substrates mit Gleichung 6.2 berücksichtigt (gepunktete Kurve). Die Verwendung der effektiven Wellenlänge λ_{eff} führt zu einer Verschiebung (durch Pfeil angedeutet) der Resonanzwellenlänge λ_{res} . Zum Vergleich ist die Extinktion einer fiktiven Nanoantenne mit $n = 1$ (rote Kurve) eingezeichnet. Der Fehler (*error*) resultiert aus der Darstellungsweise (siehe Text).

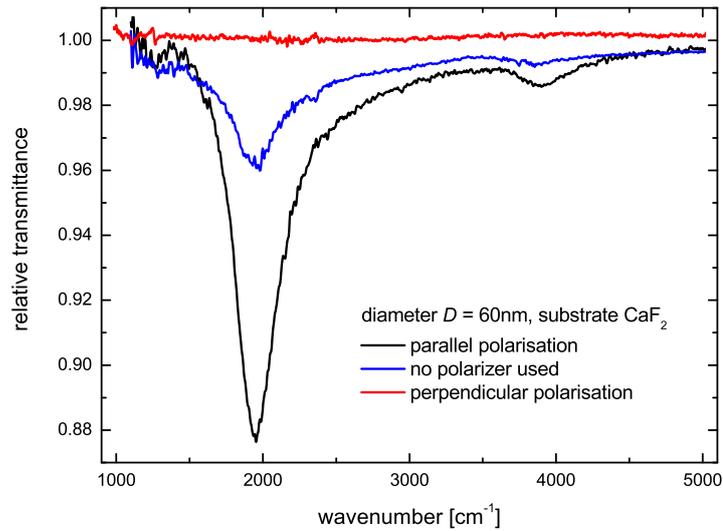


Abbildung 6.8: Relative Transmissionsspektren eines Gold-Nanodrahtes in Abhängigkeit von der Polarisation. Wird kein Polarisator benutzt (blaue Linie) kann man Rückschlüsse auf die Polarisation des Synchrotronstrahls ziehen.

Nanodrähte ($D = 100\text{ nm}$, $n_{\text{eff}} = 1, 23$) verschiedener Länge, auf deren Oberfläche sich eine Adsorbatschicht befindet, betrachtet. Der Einfluss des Adsorbats auf die Plasmoneneigenschaften spielt, ebenso wie der Einfluss der unterschiedlichen Durchmesser, keine entscheidende Rolle (siehe Abschnitt 6.4.2).

Theoretische und experimentelle Daten weisen geringe Unterschiede auf. Als mögliche Ursache ist der experimentelle Aufbau zu nennen. In allen Experimenten an einzelnen Nanoantennen ist die Bestimmung der Strahlfläche A_{spot} problematisch, da die Messfläche nur in erster Näherung homogen ausgeleuchtet ist (siehe Abschnitt 5.2.3). Eine inhomogene Ausleuchtung mit einer kleineren Fläche ist denkbar, was in einer erhöhten Extinktion resultiert. Da die tatsächlich ausgeleuchtete Fläche nicht bekannt ist, sondern eine Fläche A_{spot} angenommen wird (Gleichung 6.2), führt dies zu größeren $\sigma_{\text{ext}}(\omega)$.

Polarisationsabhängige Messungen

Betrachtet man den Extinktionsquerschnitt $\sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})$ hinsichtlich der Polarisation, so sollten bei Messungen in paralleler Polarisation im Vergleich zu vollständig unpolarisierter Strahlung ein doppelt so großer Extinktionsquerschnitt zu finden sein. Messungen mit unpolarisierter Strahlung weisen im Vergleich zu Messungen mit parallel polarisierter Strahlung einen geringeren Extinktionsquerschnitt auf (siehe Abb. 6.6a), keinesfalls aber die Hälfte. Ursache dieses Verhaltens ist der vorpolarisierte Synchrotronstrahl. Abbildung 6.8 illustriert dies sehr deutlich für einen 60 nm dicken Draht. Die untersuchten Nanodrähte eignen sich demnach auch zur Charakterisierung des Strahlprofils [48].

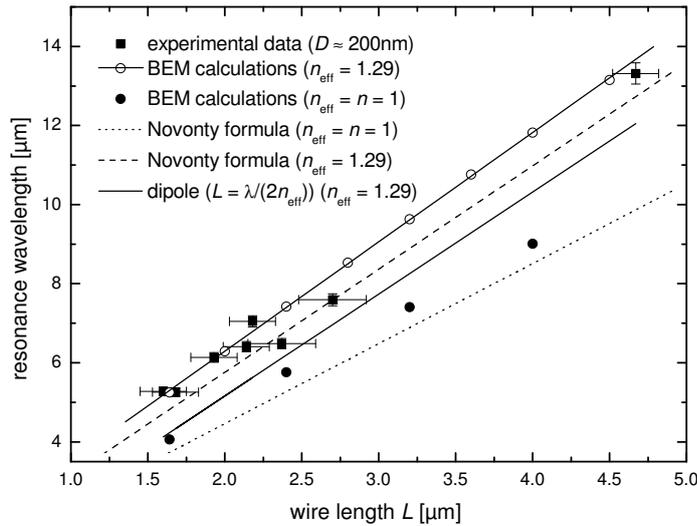


Abbildung 6.9: Resonanzwellenlänge aufgetragen über der Länge L der Nanodrähte ($D \approx 200$ nm): experimentelle Daten (Quadrate), Resultate aus BEM-Simulationen mit verschiedenen effektiven Brechungsindizes (kreisförmige Symbole), analytische Näherung nach Novotny für verschiedene effektive Brechungsindizes (gepunktete und gestrichelte Linien) und Dipolrelation (schwarze Linie). In den Messungen diente KBr $n_s = 1,53$, $n_{\text{eff}} \approx 1,29$ als Substrat.

6.2.2 Resonanzfrequenz

Abbildung 6.9 zeigt die experimentell bestimmten Resonanzwellenlängen λ_{res} in Abhängigkeit von der Drahtlänge. Als Substrat dient KBr ($n_{\text{KBr}} = 1,53$). Der Durchmesser der Nanodrähte beträgt $D \approx 200$ nm. Zur Berücksichtigung des Substrates, wurde in den BEM-Simulationen (offen Kreise), in der analytischen Näherung nach Novotny [50] (gestrichelte Linie) und in der Dipolrelation (Gleichung 2.21, schwarze Linie) ein effektives Medium mit effektivem Brechungsindex $n_{\text{eff}} = 1,29$ (siehe Gleichung 2.45) verwendet. Deutlich zu erkennen ist, dass die einfache Annahme einer unendlich dünnen Antenne ($L = \lambda / (2n_{\text{eff}})$, Dipolrelation) unzureichend ist. Es muss die endliche Leitfähigkeit von Gold und der Durchmesser des Nanodrahtes berücksichtigt werden, wie dies in der analytischen Näherung von Novotny der Fall ist. Sie zeigt gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, weicht allerdings geringfügig von den BEM-Simulationen ab. Mögliche Ursache hierfür ist das Vernachlässigen des Imaginärteils der dielektrischen Funktion in der analytischen Näherung. In den BEM-Simulationen wird der Imaginärteil berücksichtigt.

Einfluss des Durchmessers

Um Informationen über den Einfluss des Durchmessers aus den Messungen mit verschiedenen Substraten zu erhalten, ist die Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit von

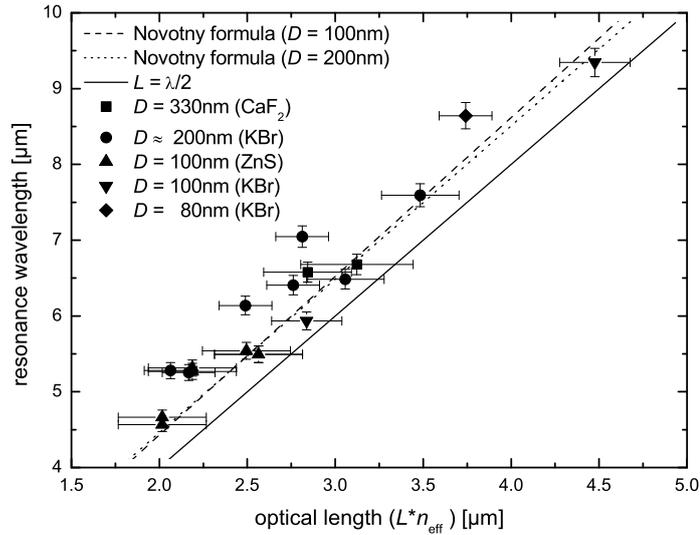


Abbildung 6.10: Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit von der optischen Länge ($L_{\text{opt}} = n_{\text{eff}}L$) für verschiedene Durchmesser D (verschiedene Symbole). Zudem wurden die analytische Näherung nach Novotny (gestrichelte und gepunktete Linie) und die Dipolrelation (durchgezogene Linie) eingetragen.

der effektiven optischen Länge ($L_{\text{opt}} = n_{\text{eff}}L$) aufgetragen (Abb. 6.10). Wiederum eingetragen sind Rechnungen mit $n_{\text{eff}} = 1$ nach der analytischen Näherung von Novotny für Nanodrähte mit Durchmesser 100 nm und 200 nm. Diese sagen leicht verschiedene Werte der Steigungen voraus (siehe Abschnitt 2.4.2). Dieser Unterschied kann in den experimentellen Daten nicht aufgelöst werden, da der Fehler in der Längenbestimmung die Genauigkeit limitiert. Dass nur ein so geringer Unterschied zwischen beiden Durchmessern zu beobachten ist, liegt an dem Verhältnis des relativ großen Drahtdurchmessers zur Eindringtiefe der elektromagnetischen Strahlung in Gold ($\delta_{\text{skin}} \approx 22$ nm). Während die elektromagnetische Strahlung dünne Strukturen fast durchdringen kann, wird sie bei den Durchmessern der vorliegenden Drähte nur teilweise eindringen. Für dünnere Drähte ist die Strahlung in gewisser Weise sensitiv für eine Änderung des Durchmessers [141]. Bei größeren Durchmessern ist dies nicht der Fall, da die elektromagnetische Strahlung aufgrund des großen Durchmessers nichts von der gegenüberliegenden Seite „sieht“.

Ergebnisse aus Gleichstrommessungen an Nanodrähten [11] zeigen, dass für $D > 100$ nm kein Einfluss des Durchmessers auf den spezifischen Widerstand und somit auf die Relaxationsrate zu beobachten ist (siehe Abb. 2.4). Dies ist konsistent mit den vorliegenden Ergebnissen der IR-Messungen.

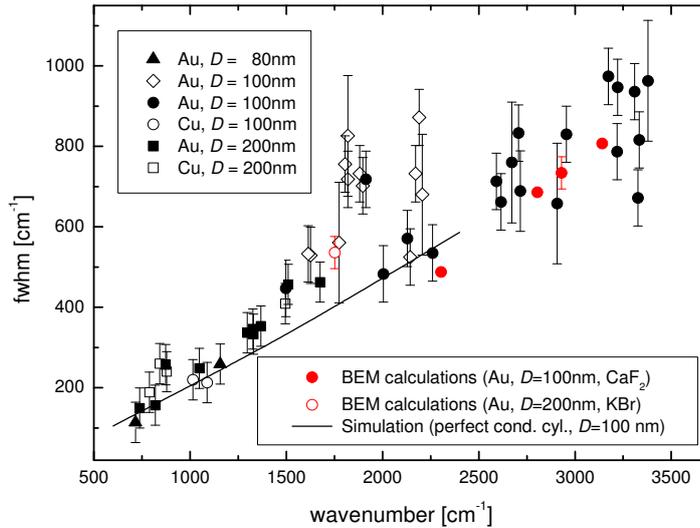


Abbildung 6.11: Halbwertsbreite ($fwhm$) aufgetragen über der Resonanzwellenzahl ω_{res} . Experimentelle Daten von Golddrähten (Au, schwarze Symbole), experimentelle Daten von Kupferdrähten (Cu, offene Symbole), BEM-Simulationen (rote Symbole) und Streusimulationen an perfekt leitenden Nanodrähten (schwarze Linie) weisen gleiches Verhalten auf.

6.2.3 Halbwertsbreite

Abbildung 6.11 zeigt die Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Resonanzwellenzahl ω_{res} für Nanodrähte mit verschiedenen Durchmessern. Die offenen Symbole (Nanodrähte auf ZnS) bei circa 1800 – 2300 cm^{-1} weisen leicht erhöhte Halbwertsbreiten auf. Zum einen ist ein Einfluss des Diamantfenster denkbar (vgl. Abschnitt 5.2.3). Zum anderen muss bedacht werden, dass ZnS im Vergleich zu KBr und CaF_2 einen wesentlich höheren Brechungsindex besitzt. Es sei nun angenommen, dass sich zwei Nanodrähte auf unterschiedlichen Substraten (ZnS und KBr) befinden. Weisen die Antennenresonanzen gleiche Resonanzfrequenzen auf, bedeutet dies, dass der auf ZnS platzierte Nanodraht kürzer ist als der auf KBr deponierte. Da kürzere Drähte verbreiterte Antennenresonanzen besitzen, erscheinen die Halbwertsbreiten von Nanodrähten auf ZnS größer. Dieser Effekt ist stärker ausgeprägt je unterschiedlicher die beiden Brechungsindizes sind. Abgesehen von den diskutierten Werten beschreiben die BEM-Simulationen die experimentellen Werte innerhalb der Fehlergrenzen, die im Wesentlichen durch den experimentellen Aufbau gegeben sind, gut. Der für große Wellenzahlen anwachsende Fehler der experimentellen Daten resultiert aus dem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei hohen Wellenzahlen.

Weiterhin sind in der Abbildung 6.11 die Ergebnisse aus Streusimulationen an einem perfekt leitenden Draht der Länge L und Durchmesser $D = 100 \text{ nm}$ [8] eingetragen.

Man erkennt eine gute Übereinstimmung mit Resultaten aus den Experimenten und den BEM-Simulationen. Die Materialeigenschaften scheinen einen geringen Einfluss auf die Halbwertsbreite zu haben. Dies war aufgrund des relativ kleinen Realteils der dielektrischen Funktion von Gold im IR zu erwarten (siehe Abschnitt 2.1.1). Anscheinend wird die Halbwertsbreite der spektroskopierten Drähte von elektromagnetischen Streueffekten dominiert, während die Materialeigenschaften eine untergeordnete Rolle spielen, solange die Eindringtiefe kleiner als der Durchmesser ist. Dies steht im Einklang mit den Erkenntnissen, die aus der Betrachtung der Resonanzfrequenz und des Extinktionsquerschnittes gewonnen wurden. Für dünnere Drähte erwartet man eine Zunahme der Halbwertsbreite, da sich der Durchmesser im Bereich der Eindringtiefe befindet. Für nochmals dünnere Drähte erwartet man eine weitere Zunahme, da die Streuung der Elektronen an den Grenzflächen zu einer erhöhten Relaxationsrate führt.

Es bleibt anzumerken, dass die Plasmonenresonanz durch die Länge der Nanodrähte dominiert wird. Ein Einfluss des Durchmessers auf die spektralen Eigenschaften konnte für die untersuchten Nanodraht-Durchmesser (80 nm – 330 nm) nicht gefunden werden. Dieses Resultat ist für die weiteren Betrachtungen hinsichtlich der kristallinen Qualität in Abschnitt 6.6 von Bedeutung.

6.3 IR-optische Eigenschaften einzelner Nanostreifen

Es werden im Folgenden Nanostreifen der Präparationsserien 2 und 3 betrachtet. Insbesondere die Nanostreifen aus der zweiten Präparationsserie weisen Defekte auf, da hier die Präparation unzureichend war. Diese werden, sofern es nicht notwendig ist, nicht in die Diskussion mit einbezogen.

Abbildung 6.12a zeigt typische relative Transmissionsspektren von Nanostreifen verschiedener Geometrien. Alle im Rahmen dieses Abschnittes betrachteten Nanostreifen wurden auf ZnS präpariert. Analog zu den Messungen an Nanodrähten findet man resonante Anregungen (Grundmode und höhere Moden) für Messungen in paralleler Polarisierung. Anscheinend spielt die genaue Form der Nanoantennen eine untergeordnete Rolle solange die charakteristische Dimension⁹ d_{char} viel größer als die Eindringtiefe δ_{skin} ist und $d_{\text{char}} \ll \lambda$ gilt [141]. Für Messungen in senkrechter Polarisierung ist kein IR-Signal zu beobachten.

⁹Unter den charakteristischen Größen von Nanostreifen sollen deren Breite und Höhe verstanden werden. Die charakteristische Größe der Nanodrähte ist der Durchmesser.

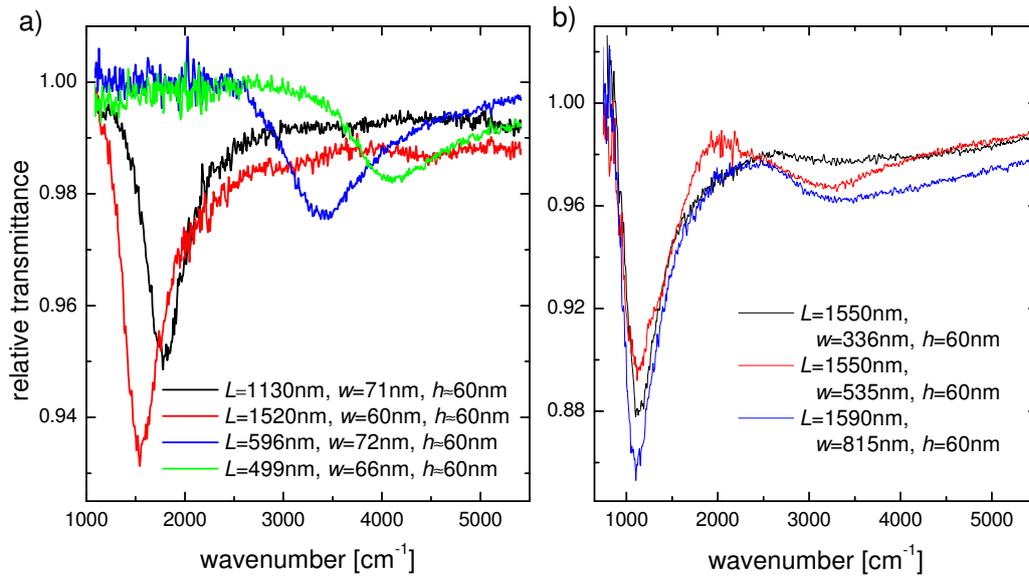


Abbildung 6.12: Relative Transmissionsspektren verschiedener Nanostreifen mit a) verschiedenen Längen L aber ähnlicher Breite und b) verschiedenen Breiten w aber gleicher Länge $L = 1550\text{ nm}$.

Hinsichtlich der Grundmode ist keine Abhängigkeit von der Breite zu beobachten. Die unterschiedliche Extinktion in Abbildung 6.12b liegt innerhalb der Fehlergrenzen und kann durch Strahlinstabilitäten verursacht werden. Die Oberschwingung (circa 3500 cm^{-1}) weist für breitere Streifen eine zunehmende Extinktion auf. Dies ist intuitiv zu verstehen, da für breitere Streifen $w \ll \lambda_{\text{res},l}$ nicht mehr in dem Maße wie für die Grundmode erfüllt ist. Es gilt $w < \lambda_{\text{res},l} < \lambda_{\text{res},1}$. l bezeichnet die Ordnung der Mode (vgl. Gleichung 2.21). Ein Einfluss der Breite auf die optischen Eigenschaften sollte somit zuerst für die Oberschwingungen beobachtet werden.

Relativer Extinktionsquerschnitt

Analog zu den IR-spektroskopischen Untersuchungen von zylinderförmigen Nanodrähten schätzt man mit Gleichung 6.3 den relativen Extinktionsquerschnitt als Maß für eine mittlere Feldverstärkung ab (siehe Abb. 6.13). Der maximale relative Extinktionsquerschnitt $r_\sigma(\omega_{\text{res}})$ liegt in der gleichen Größenordnung wie $r_\sigma(\omega_{\text{res}})$ der zylinderförmigen Nanodrähte. Dies zeigt, dass die Nanostreifen trotz unterschiedlicher Präparationstechniken gleiche Feldverstärkungen aufweisen. Da die Nanostreifen aufgedampft wurden, könnte man eine mindere kristalline Qualität im Vergleich zu den elektrochemisch präparierten Nanodrähten vermuten. Der Einfluss der kristallinen Qualität auf die IR-optischen Eigenschaften wird in Abschnitt 6.6 eingehend diskutiert, während im Folgenden die IR-optischen Eigenschaften der Nanostreifen in Abhängigkeit ihrer geometrischen Abmessungen betrachtet werden.

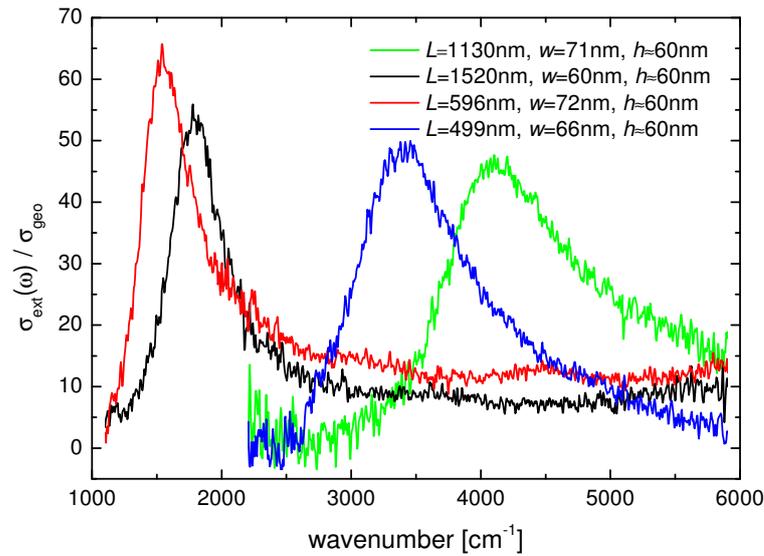


Abbildung 6.13: Der relative Extinktionsquerschnitt $r_\sigma(\omega) = \sigma_{\text{ext}}(\omega) / \sigma_{\text{geo}}$ wurde mit Gleichung 6.3 aus den Transmissionsspektren in Abbildung 6.12 abgeschätzt. Daten unterhalb von 2200 cm^{-1} wurden für die kürzeren Nanostreifen aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch Verhältnisses entfernt. Es liegen keine zur Diskussion relevanten Informationen in diesem Bereich vor.

6.3.1 Präparationsdefekte

Ausgewählte Defekte, welche bei der Präparation entstanden sind, werden im Folgenden qualitativ betrachtet. Wie bereits erwähnt, weisen insbesondere die Nanostreifen der zweiten Präparationsserie solche Defekte auf. Sie werden im Folgenden betrachtet.

Einzelne Nanostreifen

Die Bandbreite etwaiger Defekte, welche bei der Präparation entstehen können, ist groß. Generell ist zu beobachten, dass, solange die Streifen näherungsweise symmetrisch sind, die Nanostreifen noch anhand des IR-Spektrums identifiziert werden können. Weisen die Nanostreifen beispielsweise ausgefranzte Drahtenden auf, verändert sich die Plasmonenresonanz.¹⁰ Während des Präparationsprozesses können allerdings auch Strukturen entstehen, welche nur noch schwer als Nanostreifen zu identifizieren sind (Abb. 6.14a). Im Vergleich zur Grundmode sind die Oberschwingungen stärker betroffen.

Dimere und Felder

Insbesondere bei der Präparation kleinster Abstände g_x zwischen den einzelnen Komponenten ist es möglich, dass die Präparation der Lücke fehlschlägt. Ist dies bei Dimeren der Fall, so entstehen nicht zwei Streifen der Länge L , sondern ein Streifen der Länge

¹⁰ beispielsweise eine Verbreiterung der Plasmonenresonanz

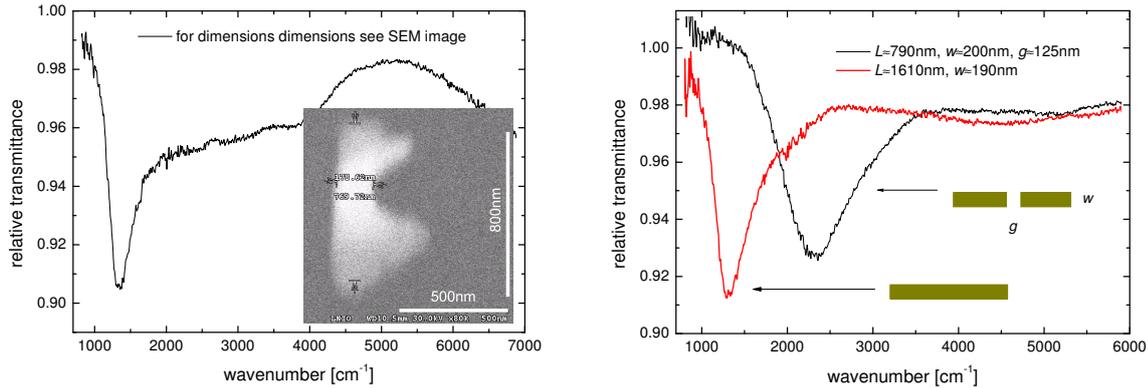


Abbildung 6.14: a) Relatives Transmissionsspektrum eines "defekten" Nanostreifens. Die REM-Aufnahme zeigt die geometrischen Abmessungen. b) Relative Transmissionsspektren zweier Streifen der Länge L (rote Kurve) und eines Streifens der doppelten Länge. Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung zu niedrigeren Energien, wenn die Präparation der Lücke fehlschlägt.

$2L + g_x$. In den relativen Transmissionsspektren kann ein solcher Defekt leicht identifiziert werden, da sich die Resonanzfrequenz des einzelnen Streifens im Vergleich zu der Resonanzfrequenz des Dimers verschiebt (Abb. 6.14b).

Zumeist geht mit einem Zusammenwachsen der Streifen ein weiterer Defekt einher: Die beiden Komponenten sind nicht entlang einer Geraden ausgerichtet, sondern formen einzelne Segmente (Abb. 6.15). In den zugehörigen IR-Spektren zeichnen sich solche Segmente durch verbreiterte Oberschwingungen bei gleichzeitiger Abschwächung der Grundmode aus. Abbildung 6.15 illustriert den Sachverhalt. Erklärt werden kann ein solches Verhalten mit der Ladungsträgerverteilung einer in Resonanz schwingenden Antenne (siehe Abb. 2.11). Betrachtet man die Ladungsträgerverteilung der Grundmode, so sind die Ladungsträger an den Antennenenden lokalisiert und somit nicht sensitiv für Störungen entlang der Antenne. Für höhere Moden sind die Ladungsträger entlang der Antenne verteilt und somit sensitiv für Defekte entlang der Antenne [141]. In dem betrachteten Beispiel führt dies zu einer Verbreiterung der Oberschwingung bei gleichzeitiger Abschwächung der Extinktion.

Aufgrund unzureichender Präparationsbedingungen findet man viele solcher verschmolzenen Strukturen in der zweiten Serie.

Felder

Das Verschmelzen von Nanostreifen kann auch bei der Präparation von Feldern beobachtet werden. Es ist möglich, dass Streifen großer Länge (einige $10\ \mu\text{m}$) entstehen. In den relativen Transmissionsspektren ist ein solcher Defekt leicht zu identifizieren: Man beobachtet das in Abbildung 6.16a gezeigte relative Transmissionsspektrum. Die resonante Anregung der Grundmode erwartet man je nach Länge der verschmolzenen Streifen

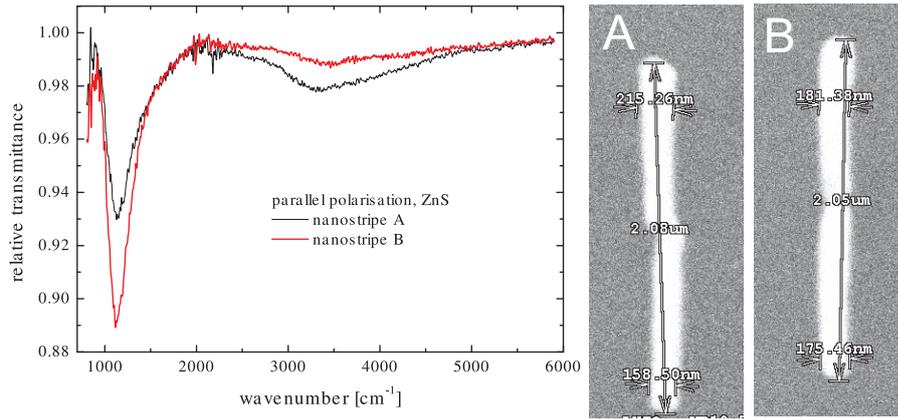


Abbildung 6.15: Relative Transmissionsspektren zweier Nanostreifen: Streifen A weist zwei Segmente (siehe REM-Aufnahmen) auf, welche zu einer abgeschwächten Extinktion der Grundmode führen. Weiterhin tritt die höhere Mode ($\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zum fehlerfreien Streifen B stärker in Erscheinung.

im Ferninfraroten bzw. im THz-Bereich. Im mittleren Infrarot ist eine abgeschwächte Transmission zu erkennen; hier können höhere Moden angeregt werden.

Weiterhin können bei der Präparation von Feldern Fehlstellen¹¹ (Abb. 6.16b) auftreten. Die Auswirkungen von Fehlstellen auf die spektralen Eigenschaften von Nanostreifen-Feldern werden eingehend in Abschnitt 6.5.3 diskutiert.

6.3.2 Einfluss verschiedener Längen

Der Einfluss der Länge auf die optischen Eigenschaften von Nanostreifen wird anhand von Nanostreifen mit einer Breite $w = 61 \text{ nm}$ und Höhe $h = 60 \text{ nm}$ diskutiert. Zusätzlich zu den IR-Messungen an einzelnen Nanostreifen wurden Daten aus IR-Messungen an Nanostreifen-Feldern zur Auswertung hinzugezogen um eine größere Datenmenge zu erhalten. Dies ist gerechtfertigt, solange die Nanostreifen innerhalb der Felder nicht interagieren (siehe Abschnitt 6.5).

Resonanzfrequenz

Im Vergleich zu den zylinderförmigen Nanodrähten ist eine exakte Bestimmung der Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit von der Streifenlänge aufgrund der präzisen Längenbestimmung möglich. Abbildung 6.17a zeigt die Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit von der Streifenlänge. Zusätzlich ist die analytische Näherung nach Novotny eingezeichnet. Unter Annahme von $A_{\text{Streifen}} = A_{\text{Draht}}$ schätzt man einen effektiven Durchmesser von $D \approx 68 \text{ nm}$ ab¹². Das Substrat wurde mit einem effektiven Brechungsindex von $n_{\text{eff}} = \sqrt{1/2(1 + n_s^2)} = 1,71$ berücksichtigt [83].

¹¹Als Fehlstelle soll das Fehlen eines Nanodrahtes bezeichnet werden.

¹² $A_{\text{Streifen}} = wh$ geometrischer Querschnitt eines Nanostreifens, $A_{\text{Draht}} = \pi(D/2)^2$ geometrischer Querschnitt eines Nanodrahtes.

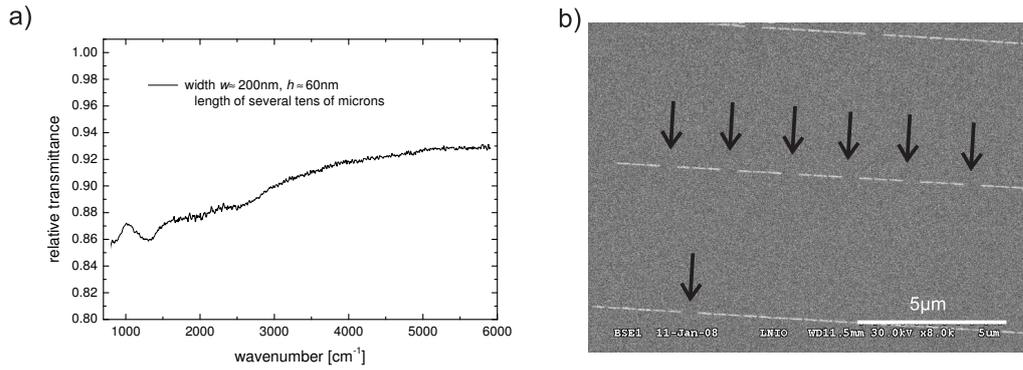


Abbildung 6.16: a) Infrarotspektrum eines Nanostreifens mit einer Länge von einigen Mikrometern. b) REM-Aufnahme eines Feldes mit fehlenden Nanostreifen (Fehlstellen), welche durch schwarze Pfeile markiert werden. Die mittlere Länge der Streifen beträgt $L = 555$ nm.

Wie in Abbildung 6.17a zu sehen, weichen die analytische Näherung und die experimentellen Daten voneinander ab. Potentielle Ursachen hierfür liegen in den Annahmen der analytischen Näherung nach Novotny. Da $\lambda_{\text{IR}} \gg D$ gilt, kann der Fehler aus den unterschiedlichen geometrischen Abmessungen vernachlässigt werden [93, 141]. Des Weiteren wird in der analytischen Näherung der Imaginärteil der dielektrischen Funktion nicht berücksichtigt, was je nach kristalliner Qualität der polykristallinen Drähten eine zu grobe Näherung sein kann (siehe Abschnitt 2.1.4). Da die Kristallinität eine vernachlässigbare Rolle im Bezug auf die spektralen Eigenschaften spielt (siehe Abschnitt 6.6), kann auch dieser Einfluss vernachlässigt werden. Eine weitere potentielle Ursache liegt in der Bestimmung des effektiven Brechungsindex. Zur Klärung des Sachverhaltes wurde die analytische Näherung für einen festen Durchmesser $D = 68$ nm an die experimentellen Daten angepasst. Als Anpassungsparameter dient der effektive Brechungsindex, welcher zu $n_{\text{eff}} = 2,03$ bestimmt werden kann. Zur Berechnung des effektiven Brechungsindex setzt man $n_{\text{eff}} = \sqrt{((1 - b) + bn_s^2)}$ an, was eine Verallgemeinerung von Gleichung 2.45 darstellt. Während man im Falle zylinderförmiger Nanodrähte $b = 0,5$ annimmt¹³, ergibt sich im Fall der Nanostreifen ein Wert von $b = 0,8$.

Einen größeren Beitrag des Substrates zu dem effektiven Brechungsindex ist für Nanostreifen im Vergleich zu Nanodrähten zu erwarten (siehe Abb. 6.17b). Entscheidend ist bei der Betrachtung die Zerfallslänge $\zeta \approx 34$ nm im Vergleich zu den geometrischen Abmessungen der Nanoantenne. Während die Bereiche hoher Feldverstärkung im Fall der Nanostreifen direkten Kontakt mit dem Substrat aufweisen, sind sie bei Nanodrähten relativ weit von der Oberfläche entfernt (vgl. Feldverteilungen in Abb. 2.17 und Abb. 2.18). Im zweiten Fall ist $\zeta < D$, so dass die Ladungsträger im Substrat nicht so stark polarisiert werden wie im Fall der Nanostreifen. Somit wirkt sich für Nanostreifen der Einfluss des Substrates stärker aus.

¹³Ein Anpassen der analytischen Näherung an die experimentellen Daten liefert für Nanodrähte aufgrund des großen Längenfehlers keine präzisen Werte.

6 IR-optische Eigenschaften von Gold-Nanoantennen

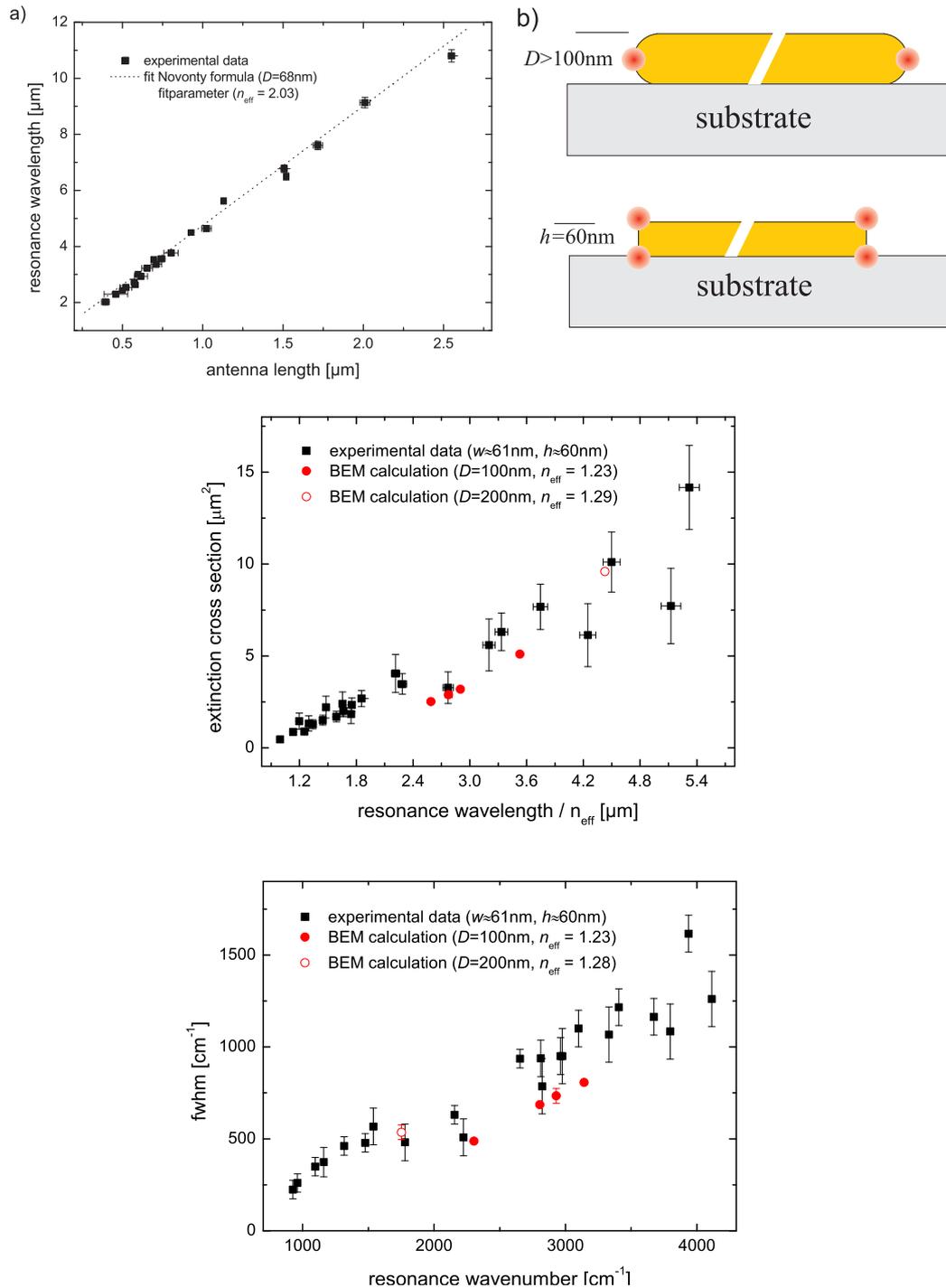


Abbildung 6.17: a) Resonanzwellenlänge: Anpassen der analytischen Näherung (gepunktete Linie) an die experimentellen Daten b) Schematische Darstellung eines rechteckigen Nanostreifens und zylinderförmigen Nanodrahtes. Die Bereiche hoher Feldverstärkung des lokalen Feldes sind rot markiert und im Vergleich zu geometrischen Abmessungen der Nanoantennen relativ klein. c) Extinktionsquerschnitt und d) Halbwertsbreite (*fwhm*): Experimentelle (schwarze Symbole) und BEM-Simulationen (rote Symbole) weisen gleiches Verhalten auf.

Extinktionsquerschnitt

Mit Gleichung 6.2 kann der Extinktionsquerschnitt $\sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})$ abgeschätzt werden, welcher in Abbildung 6.17c über der effektiven Resonanzwellenlänge aufgetragen ist. Wie erwartet nimmt die Extinktion für größere Wellenlängen zu, da längere Streifen ein höheres Dipolmoment aufweisen [3]. Da kein signifikanter Einfluss der Antennenform auf die Extinktion erwartet wird [71], wurde in Abbildung 6.17c der Extinktionsquerschnitt aus den BEM-Simulationen (zylinderförmige Nanodrähte mit Durchmesser 100 nm und 200 nm) zum Vergleich eingetragen. Die Diskrepanz zwischen Simulations- und Messdaten resultiert aus der Darstellung über der effektiven Wellenlänge (siehe Abb. 6.7). Man erwartet einen geringen Extinktionsquerschnitt für die Simulationen mit $n_{\text{eff}} = 1,23$ im Vergleich zu den experimentellen Werten mit $n_{\text{eff}} = 2,03$, was mit den Beobachtungen übereinstimmt.

Halbwertsbreite

Abbildung 6.17d zeigt die Halbwertsbreite der Antennenresonanz über der Resonanzfrequenz ω_{res} aufgetragen. Analog zu den Ergebnissen der spektroskopierten Nanodrähte (siehe Abschnitt 6.2) beobachtet man eine mit steigender Resonanzfrequenz näherungsweise linear zunehmende Halbwertsbreite. Vergleicht man die experimentellen Ergebnisse mit Resultaten aus den BEM-Simulationen an zylinderförmigen Nanodrähten (Durchmesser 100 nm und 200 nm) ergeben sich leichte Unterschiede. Die Ursache der Abweichungen liegt in der Darstellungsweise (vgl. Abschnitt 6.11). Der geometrische Querschnitt und die Breite der Streifen scheinen in diesem Größenbereich die Halbwertsbreite nicht zu beeinflussen. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Betrachtungen der Resonanzfrequenz und des Extinktionsquerschnitts.

6.3.3 Einfluss verschiedener Breiten und Höhen

Bei der Untersuchung von quaderförmigen Nanostreifen müssen sowohl die Höhe h als auch die Breite w betrachtet werden.

$\lambda_{\text{res}}(L)$ zeigt keinen höhen- und breitenabhängigen Einfluss¹⁴ (siehe Abb. 6.18a). Allerdings fällt auf, dass die Resonanzwellenlängen von Streifen der zweiten Präparationsserie im Vergleich zu Nanostreifen der dritten Präparationsserie stärker um die Näherungsformel streuen, was in der unzureichenden Präparation dieser Serie seine Begründung findet. Weiter können solche Präparationsdefekte zu einer Abschwächung der Extinktion (siehe Abb. 6.18b) und Verbreiterung der Plasmonenresonanz (siehe Abb. 6.18c) führen. Für Nanostreifen der Höhe $h_2 = 20$ nm könnte man eine abgeschwächte Extinktion und eine verbreiterte Plasmonenresonanz erwarten, da die Höhe der Eindringtiefe der IR-Strahlung in Gold gleich ist. Es scheint als seien die Halbwertsbreiten in Abbildung 6.18c im Vergleich zu $h_1 = 60$ nm (rote Symbole) leicht größer. Dies kann allerdings nicht als

¹⁴Für geringere Breiten bzw. Höhen erwartet man eine Verschiebung der Resonanzwellenlänge ins Ferninfrarote [50, 49].

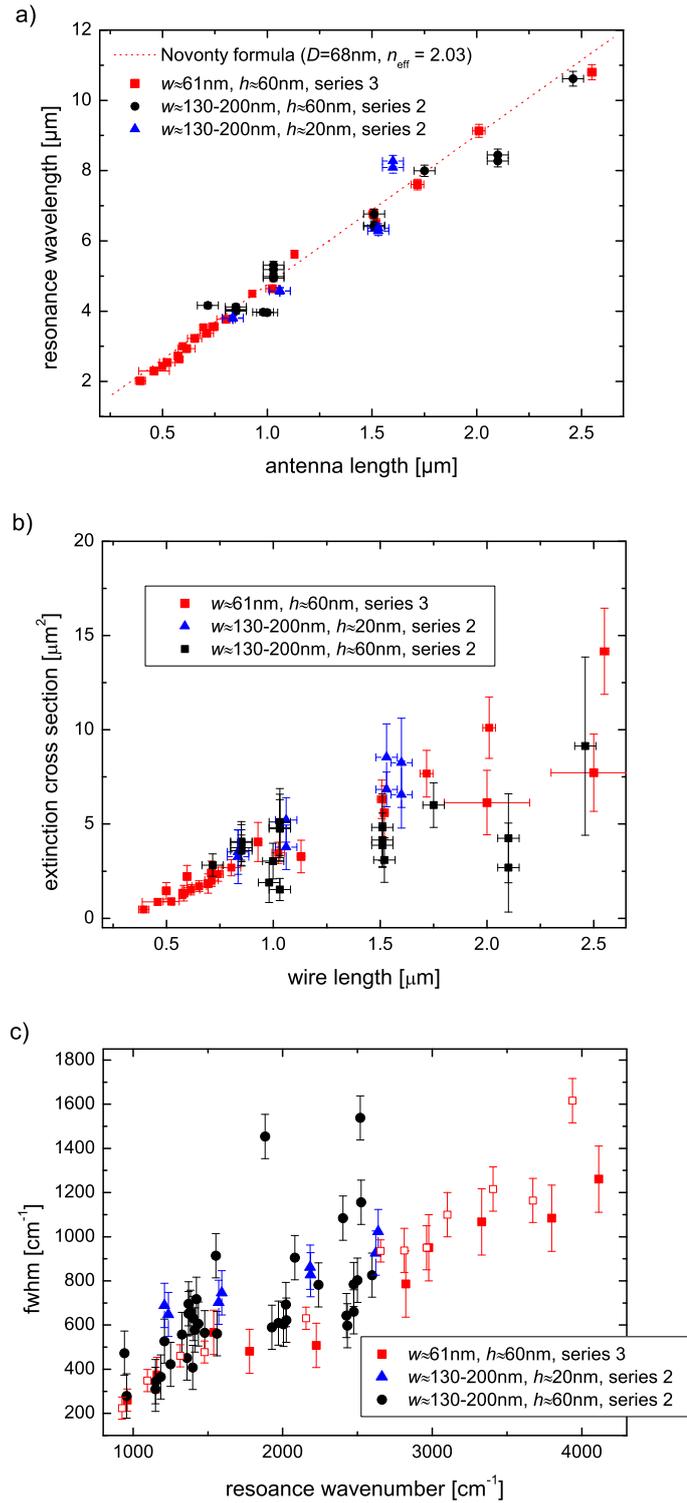


Abbildung 6.18: Charakteristische Resonanzparameter für verschiedene Breiten und Höhen: a) Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit von der Streifenlänge. b) Extinktionsquerschnitt $\sigma_{\text{ext}}(\lambda_{\text{res}})$ aufgetragen über der Nanostreifenlänge. c) Halbwertsbreite ($fwhm$) aufgetragen über der Resonanzwellenzahl. Das spektrale Verhalten der Nanostreifen aus der Präparationsserie 2 ist von Präparationsdefekten dominiert.

eindeutiges Indiz betrachtet werden, da die Nanostreifen der zweiten Präparationsserie entstammen.

In dem untersuchten Größenbereich spielt der Einfluss der Höhe und der Breite auf die spektralen Eigenschaften eine untergeordnete Rolle. Dies ist konsistent mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 6.2. Die IR-optischen Eigenschaften der Nanoantennen werden also durch ihre Längen und ihre Struktur (Präparationsdefekte) dominiert.

6.4 Einfluss umgebender Medien

Umgebende Medien beeinflussen die optischen Eigenschaften von Nanoantennen entscheidend. Wie bereits in den vorherigen Abschnitten erläutert, spielt das Substrat eine wichtige Rolle, allerdings können auch Adsorbate die Resonanzeigenschaften beeinflussen [31].

6.4.1 Substrate

Um etwaige Einflüsse des Substrates auf die IR-optischen Eigenschaften der Gold-Nanodrähte zu charakterisieren, wurden Nanodrähte auf Zinksulfid, Kaliumbromid und Calciumfluorid präpariert und spektroskopiert.

IR-mikroskopische Messungen zeigen, dass die Extinktion und Resonanzfrequenz einer Antenne stark von der Wahl des Substrates abhängen. So ist beispielsweise die Resonanzwellenlänge eines Nanodrahtes auf ZnS im Vergleich zu Drähten gleicher Länge auf CaF₂ oder KBr zu größeren Wellenlängen verschoben. Eine anschauliche Erklärung hierfür liefert der *screening effect*¹⁵. Durch die größere Polarisierbarkeit von ZnS können sich im Vergleich zu CaF₂ und KBr mehr Spiegelladungen an der Oberfläche des Substrates aufbauen, was zu einer Reduktion der Rückstellkräfte und somit zu einer Verschiebung der Resonanzwellenlänge λ_{res} zu größeren Wellenlängen (Abb. 6.19) führt. Näherungsweise kann dem Einfluss des Substrates durch die Einführung eines effektiven Mediums Rechnung getragen werden [83]. Für die effektiven Brechungsindizes der jeweiligen Substrate erhält man mit Gleichung 2.45 $n_{\text{eff}}^{\text{ZnS}} = 1,71$, $n_{\text{eff}}^{\text{CaF}_2} = 1,23$ und $n_{\text{eff}}^{\text{KBr}} = 1,29$. Mit der analytischen Näherung nach Novotny [50] ergeben sich die in Abbildung 6.19 eingezeichneten Abhängigkeiten für verschiedene Substrate. Während sich die Relationen für Drähte auf KBr und CaF₂ kaum unterscheiden, ist für ZnS eine deutliche Verschiebung zu größeren Wellenlängen zu erkennen. Experimentell kann der Unterschied zwischen CaF₂ und KBr nicht nachgewiesen werden, da der Fehler in der Längenbestimmung zu groß ist. Für Drähte auf ZnS stimmen die experimentellen Daten gut mit der analytischen Näherung in Kombination mit dem abgeschätzten Brechungsindex überein. Der unterschiedliche Durchmesser der Drähte spielt eine untergeordnete Rolle (siehe Abschnitt 6.2).

¹⁵Aufreten von Spiegelladungen an Oberflächen

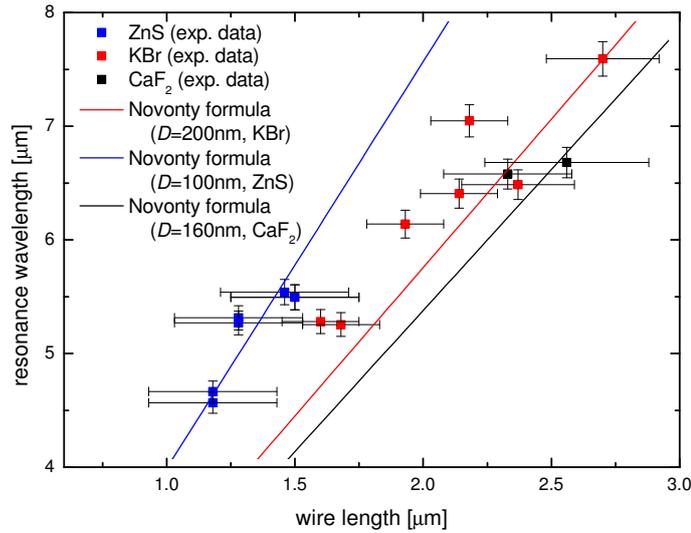


Abbildung 6.19: Resonanzwellenlänge aufgetragen über der Drahtlänge. Verschiedene Farben indizieren verschiedene Substrate ($n_{\text{ZnS}} \approx 2,2$, $n_{\text{CaF}_2} \approx 1,41$ und $n_{\text{KBr}} \approx 1,53$). In der analytischen Näherung (*Novotny formula*) wurden verschiedene effektive Brechungsindizes für die jeweiligen Substrate angenommen (siehe Text).

Befinden sich Nanoantennen auf Substraten mit hohem Brechungsindex so wird durch den *screening effect* die Amplitude des Plasmons abgeschwächt. Um einzelne Messungen auf verschiedenen Substraten zu vergleichen, wird der Einfluss des Substrates bei der Abschätzung des Extinktionsquerschnitts $\sigma_{\text{ext}}(\omega)$ durch eine Korrektur mit dem Faktor $1/2 \cdot (n_s + 1)$ (vgl. Gleichung 6.2) näherungsweise berücksichtigt. Dies geschieht in Analogie zu der relativen Transmissionsänderung eines dünnen Filmes im Vergleich zu einem freistehenden Film [31, 32, 39].

6.4.2 Adsorbate

Zur Demonstration der oberflächenverstärkten Infrarotspektroskopie wird eine Monolage Oktadecanithiol auf die Antennenoberfläche aufgebracht (siehe Kapitel 7). Abbildung 6.20 zeigt relative Transmissionsspektren von Nanostreifen vor und nach der Adsorption der Moleküle. Man hätte eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Wellenzahlen erwarten können, wie es beispielsweise in [31] im Fall von aufgedampftem Paraffin beobachtet wurde. Im Gegensatz zu den Experimenten in [31] handelt es sich bei der ODT-Monolage um eine relativ dünne Schicht ($d_{\text{ODT}} = 2,4 \text{ nm}$), welche klein im Vergleich zu der Zerfallslänge¹⁶ $\zeta \approx 34 \text{ nm}$ ist. Wie bereits in Abschnitt 2.4.3 erläutert,

¹⁶Es wird die Zerfallslänge ζ , welche für einen zylinderförmigen Nanodraht ($L = 1,317 \mu\text{m}$, $D = 100 \text{ nm}$) abgeschätzt wurde, angegeben. Die Länge der quaderförmigen Nanostreifen in der Abbildung beträgt circa $1,1 \mu\text{m}$. Die unterschiedlichen geometrischen Querschnitt können vernachlässigt werden [93].

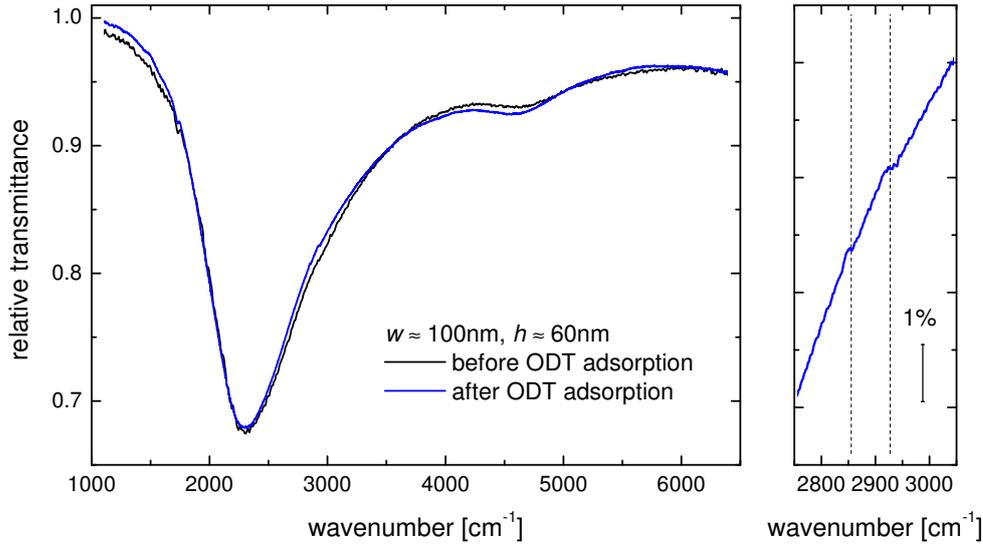


Abbildung 6.20: Relative Transmissionsspektren vor (schwarz) und nach (blau) der ODT-Präparation. Bei den gezeigten Spektren handelt es sich um Feldmessungen. Die Adsorption von ODT kann anhand des Auftretens der CH₂-Schwingungsbanden (2855 cm⁻¹ und 2927 cm⁻¹) verifiziert werden (siehe Abschnitt 7.1). Die gestrichelten Linien geben die aus IRRAS-Messungen bestimmten CH₂-Schwingungsfrequenzen an.

beobachtet man unter diesen Bedingungen kein Einfluss der Adsorbatschicht auf die Plasmonenresonanz.

Es ist kein detektierbarer Einfluss einer ODT-Monolage auf die spektralen Eigenschaften der Plasmonenresonanz zu beobachten. Aufgrund dessen wurden in vorherigen sowie nachfolgenden Abschnitten Nanoantennen, welche bereits mit ODT beschichtet waren, zur Analyse plasmonischer Eigenschaften verwendet.

6.5 IR-optische Eigenschaften gekoppelter Nanostreifen

In diesem Abschnitt liegt das Hauptaugenmerk auf der Wechselwirkung von Nanostreifen¹⁷. Hierzu werden sowohl Nanostreifen-Felder als auch Dimere mit unterschiedlichen Komponentenabständen g_x spektroskopiert. Für kleine g_x erwartet man eine Wechselwirkung im Nahfeld, während für größere g_x die Wechselwirkung im Fernfeld dominieren sollte.

¹⁷Es sei an dieser Stelle nochmals auf den Unterschied zwischen Feld- und Einzelmessungen hingewiesen. In Einzelmessungen werden einzelnen Nanodrähten mit einem Abstand $g > 30 \mu\text{m}$ spektroskopiert, während sich bei den Feldmessungen mehrere Nanostreifen in dem Messpunkt befinden.

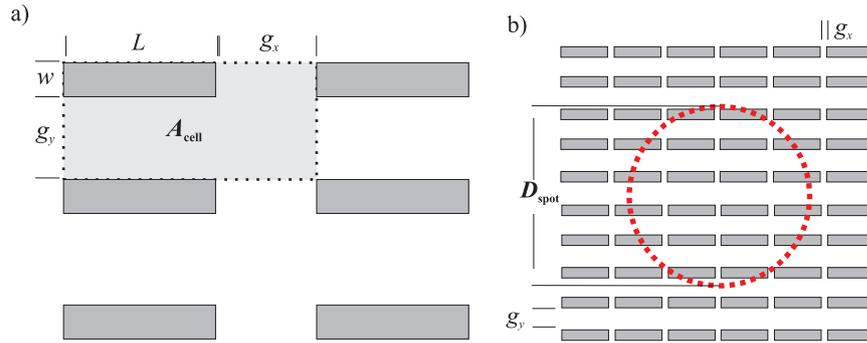


Abbildung 6.21: Schematische Darstellung der a) Einheitszelle und b) experimentellen Gegebenheiten. Zur Erläuterung der Variablen siehe Text. Durchaus können Nanostreifen nur teilweise zum Signal beitragen. Dies resultiert in einer Abschwächung der Extinktion. Die Resonanzfrequenz wird nicht beeinflusst.

Extinktionsquerschnitt pro Nanostreifen

Da sich im Fall der Feldmessungen je nach Länge der Streifen eine unterschiedliche Anzahl von Nanostreifen im Messpunkt (Fläche A_0) befindet, wird der Extinktionsquerschnitt pro Nanostreifen angegeben. Zur Abschätzung der Anzahl spektroskopierter Nanostreifen definiert man eine Einheitszelle eines Streifens ($A_{\text{cell}} = (L + g_x)(w + g_y)$) mit $g_y \approx 5000 \text{ nm}$ für alle Messreihen (siehe Abbildung 6.21). Aus $A_0/A_{\text{cell}} = N$ ergibt sich die Anzahl N der Streifen. Somit erhält man für den Extinktionsquerschnitt pro Nanostreifen

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) \approx (1 - T_{\text{rel}}(\omega)) \frac{(n_s + 1)}{2} \frac{1}{A_{\text{cell}}} \quad (6.4)$$

mit den in Gleichung 6.2 angegebenen Parametern. Für Felder kleiner Abstände ($a65 \text{ nm}$, $a105 \text{ nm}$) bzw. kleiner Längen, stellt diese Abschätzung eine bessere Näherung dar als für längere Streifen oder größere Abstände ($a5140 \text{ nm}$). Um diesen Effekt zu minimieren wurden Spektren an verschiedenen Positionen innerhalb eines Feldes aufgenommen (siehe Abschnitt 5.2.2).

6.5.1 Inhomogene Verbreiterungen

Kritisch bei den Feldmessungen ist die Tatsache, dass mehrere Nanostreifen zu einem Spektrum beitragen. Unterschiedliche geometrische Abmessungen nominell gleicher Streifen können somit die spektralen Eigenschaften beeinflussen und eine präzise Aussage über Wechselwirkungseffekte limitieren. Da die Höhe bzw. Breite der Nanostreifen keinen signifikanten Einfluss auf die spektralen Eigenschaften hat (siehe Abschnitt 6.3.3), kann deren Variation vernachlässigt werden. Anders hingegen bei unterschiedlichen Längen: unterschiedliche Längen führen zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz. Eine Längenverteilung führt also zu einer Verbreiterung und Abschwächung der Plasmonresonanz.

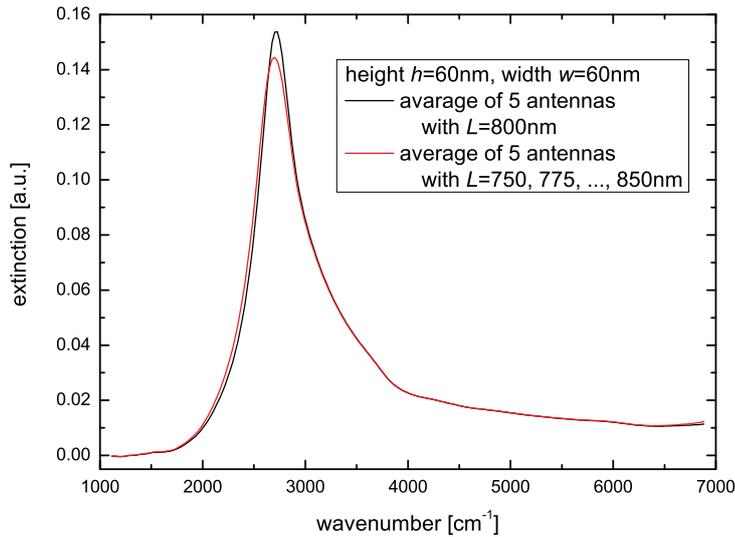


Abbildung 6.22: Simulierte Extinktion eines einzelnen Streifens im Vergleich zu einem gemittelten Spektrum. Dem gemittelten Spektrum liegen nicht interagierende Nanostreifen zugrunde (siehe Legende). In den FDTD-Simulationen verwendete Parameter findet man in Abschnitt 5.4.

FDTD-Simulationen: Längenverteilung

Abbildung 6.22 illustriert den Sachverhalt für eine symmetrische Verteilung der Streifenlänge um $L = 800$ nm (maximaler Längenunterschied ± 50 nm). In den FDTD-Simulationen wurde angenommen, dass die Streifen nicht miteinander interagieren. Man erkennt, dass sich die simulierte Extinktion im Falle einer Längenverteilung (rote Kurve) geringfügig von der Extinktion einer einzelnen Antenne (schwarze Kurve) unterscheidet. Dieses Resultat lässt sich nicht auf beliebige Längen verallgemeinern, da sich die gleiche Streuung der Länge für kürzere Streifen viel stärker auswirkt. Für Nanostreifen mit geringerem Abstand (a_{65} und a_{105}) muss zudem das Entstehen von Fehlstellen bei der Präparation (siehe Abb. 6.16) beachtet werden.

Inhomogene geometrische Abmessungen

Eine eindeutige Aussage über die Homogenität der geometrischen Abmessungen erlaubt eine Betrachtung der Streuung der Länge um die mittlere Länge. Um einen Vergleich der unterschiedlichen Längen zu gewährleisten, wurden die abweichenden Werte jeweils auf die mittlere Länge normiert. Tabelle 6.2 zeigt die Ergebnisse. Man erkennt, dass die Felder mit einem Abstand von $5\mu\text{m}$ (a_{5140}) bezüglich der Länge die größte Streuung aufweisen. Sollte eine Vergrößerung der Halbwertsbreite bzw. eine abgeschwächte Extinktion aufgrund einer inhomogenen Längenverteilung vorliegen, so wäre sie am deutlichsten für a_{5140} ausgeprägt. Wie im Folgenden zu sehen sein wird, ist dies nicht der Fall. Die

Präparationsreihe	a_{5140}	a_{105}	a_{65}
normierte Standardabweichung	0,024	0,012	0,01

Tabelle 6.2: Streuung der Längen um die mittlere Länge L .

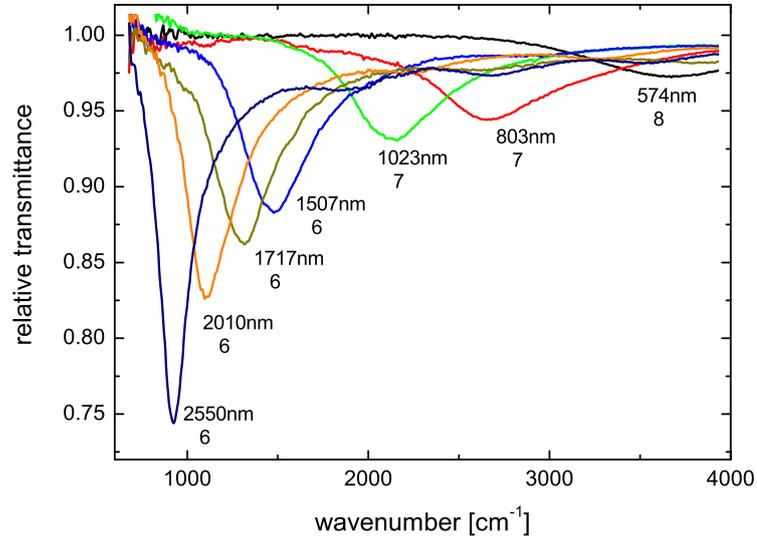


Abbildung 6.23: Relative Transmissionsspektren (parallele Polarisation) von Nanostreifenfeldern ($w = 58 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$, $h = 60 \text{ nm}$) mit $g_x = 5140 \text{ nm}$. Die Anzahl der zum Signal beitragenden Streifen findet man unter den Längenangaben.

Daten der Messreihe a_{5140} stimmen zudem mit den Resultaten der Einzelmessungen überein (Abschnitt 6.5.2). Einen Einfluss einer inhomogener Längenverteilung auf die Resonanzparameter kann also in guter Näherung ausgeschlossen werden.

Dimere

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Nanoantennen werden auch Dimere betrachtet. Da sich die Längen der einzelnen Dimerkomponenten nur minimal unterscheiden (Längenabweichung der Komponenten $< 3\%$), ist der Fehler der IR-spektroskopischen Messungen (beispielsweise Strahlinstabilitäten) dominierend.

6.5.2 Wechselwirkung im Fernfeld

Abbildung 6.23 zeigt ausgewählte relative Transmissionsspektren verschiedener Nanostreifen aus a_{5140} mit $g_x = 5140 \text{ nm}$. Es wurde eine $16,67 \mu\text{m}$ -Blende verwendet, so dass sich im Fall der längsten Streifen ($L = 2550 \text{ nm}$) durchschnittlich drei Streifen im Messpunkt befinden, im Fall der kürzesten Streifen acht. Analog zu den Einzelmessun-

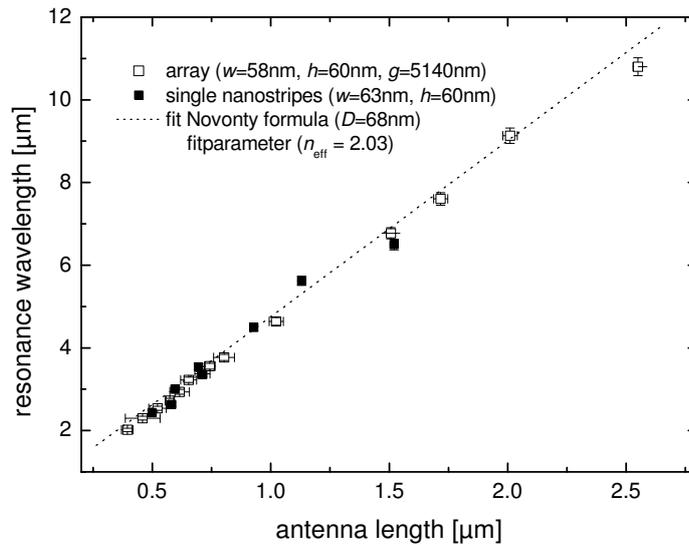


Abbildung 6.24: Resonanzwellenlänge aufgetragen über der Nanostreifenlänge. Feldmessungen (offene Symbole) und Einzelmessungen (gefüllte Symbole) weisen keine signifikanten Unterschiede auf.

gen treten auch hier Plasmonenresonanzen in den relativen Transmissionsspektren auf, die sich für größere Längen ins Ferninfrarote verschieben. In senkrechter Polarisation verschwindet das IR-Signal im Rauschen.

Da die Nanostreifen relativ weit voneinander entfernt sind, erwartet man keinen Einfluss einer Nahfeldwechselwirkung. Um eine Aussage über die Wechselwirkung im Fernfeld zu treffen, werden die Feldmessungen (Höhe $h = 60 \text{ nm}$, Breite $w = 58 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$) mit Einzelmessungen (Höhe $h = 60 \text{ nm}$, Breite $w = 63 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$) verglichen.

Resonanzwellenlänge

Trägt man die Resonanzwellenlänge über der Antennenlänge auf, so ergibt sich das wohlbekannt Bild (Abb. 6.24). Die Relation kann, wie schon diskutiert, mit der analytischen Näherung nach Novotny [50] unter Annahme eines effektiven Brechungsindex von $n_{\text{eff}} = 2,03$ (siehe Abschnitt 6.3.2) beschrieben werden. Ein Diskrepanz zwischen Einzel- und Feldmessungen ist nicht zu beobachten.

Extinktionsquerschnitt

Zu gleicher Aussage gelangt man beim Vergleich des Extinktionsquerschnitts pro Nanostreifen (Abb. 6.25b) der jeweiligen Messung. Wie erwartet nimmt der Extinktionsquerschnitt für längere Nanostreifen zu, was im Einklang mit den BEM-Simulationsergebnissen steht. Der im Vergleich zu den Feldmessungen größere Fehler der Einzelmessungen resultiert aus den lateralen Schwankungen des IR-Strahls (siehe Abschnitt 5.2.3). Solche

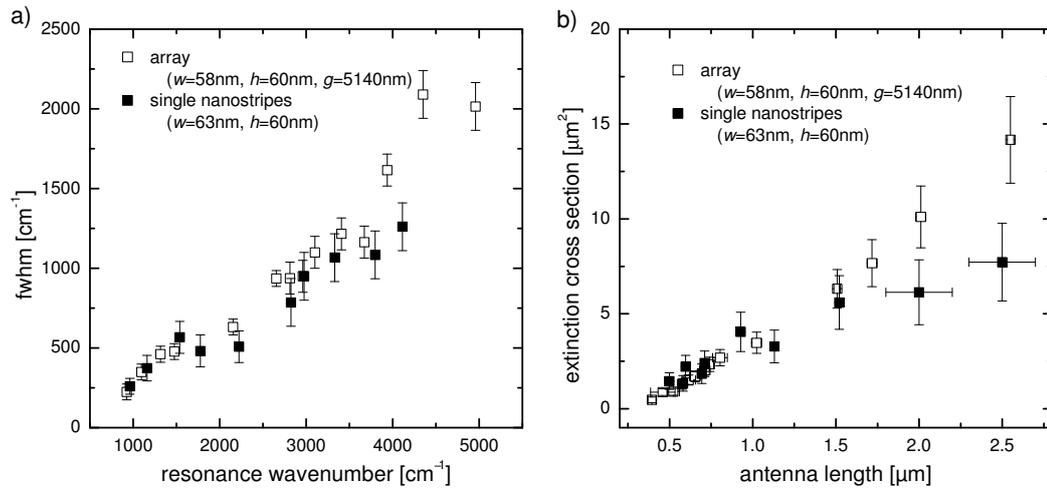


Abbildung 6.25: Einzel- (gefüllte Symbole) und Feldmessungen (offene Symbole) im Vergleich: a) Halbwertsbreite. b) Extinktionsquerschnitt.

Schwankungen wirken sich bei Feldmessungen nicht so stark aus, da die Dimension der Felder ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) größer als die Messfläche ($A_0 \approx \pi/4 (16,67 \mu\text{m})$) ist.

Halbwertsbreite

Im Vergleich zu den Einzelmessungen scheinen die Feldmessungen eine leicht größere Halbwertsbreite aufzuweisen (Abb. 6.25a). Dieser Unterschied ist nicht signifikant, da er innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Eine mögliche Ursache könnte die Verbreiterung durch inhomogene Streifenlängen sein, was mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 6.5.1 ausgeschlossen werden kann. Im Fall einer inhomogenen Verbreiterung sollte auch eine abgeschwächte Extinktion auftreten, was nicht beobachtet werden kann (Abb. 6.25b). Weiterhin kann die Fernfeld-Wechselwirkung (Abschnitt 2.5.1) unter den einzelnen Nanostreifen zum Tragen kommen. Aus der Literatur [74, 142, 143] sind verbreiterte bzw. schmalere Halbwertsbreiten für verschiedene Abstände zwischen den Nanodrähten bekannt. Man sollte zumindest leichte Schwankungen der Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Streifenlänge beobachten. Dies kann mit dem verwendeten experimentellen Aufbau nicht nachgewiesen werden.

Abschließende Bemerkung

Die Abweichungen der Halbwertsbreiten in Einzel- und Feldmessungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Zudem weist weder die Resonanzwellenlänge noch der Extinktionsquerschnitt beider Messungen signifikante Unterschiede auf. Man schließt daraus, dass die Fernfeldwechselwirkung zwischen den Nanostreifen keine dominante Rolle spielt. Zudem unterstreicht dieses Ergebnis nochmals die Aussage, dass keine Verbreiterung

der Plasmonenresonanz oder Abschwächung der Extinktion aufgrund von inhomogenen geometrischen Abmessungen vorliegt. Einen Einfluss der Breite bzw. Höhe ist mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 6.3.3 auszuschließen.

Dies lässt den Schluss zu, dass Nanostreifen in Feldern mit Komponentenabstand von circa $5\ \mu\text{m}$ als einzelne, nicht interagierende Nanostreifen betrachtet werden können. Aufgrund dessen werden im Folgenden die Felder der Präparationsreihe $a5140$ als entkoppelte bzw. nicht interagierende Systeme bezeichnet. Da in den Feldmessungen ein ähnlicher Extinktionsquerschnitt wie in den Einzelmessungen gefunden wird, muss auch der relative Extinktionsquerschnitt $r_\sigma(\omega_{\text{res}})$ in der gleichen Größenordnung liegen: auch Nanostreifen-Felder eignen sich für feldverstärkte Spektroskopiemethoden (siehe Abschnitt 7.5).

6.5.3 Wechselwirkung im Nahfeld

Für Anordnungen von Nanoantennen mit relativ geringem Abstand sind Wechselwirkungen im Nahfeld zu erwarten.

Abbildung 6.26 zeigt ausgewählte relative Extinktionsspektren der Präparationsreihen $a65$ und $a105$ mit Abständen $g_x = 65 \pm 10\ \text{nm}$ bzw. $g_x = 105 \pm 10\ \text{nm}$. Die Nanostreifen weisen eine Höhe von $60\ \text{nm}$ und eine Breite von $57 \pm 10\ \text{nm}$ bzw. $77 \pm 10\ \text{nm}$ auf. Ein Einfluss verschiedener Breiten auf die IR-optischen Eigenschaften ist wiederum zu vernachlässigen. Es sind resonante Anregungen der Nanoantennen (Grundmode und Oberschwingungen) zu beobachten, welche sich für längere Streifen ins Ferninfrarot verschieben. Für Messungen mit senkrecht polarisierter IR-Strahlung sind keine resonanten Anregung im IR zu beobachten.

Zur Diskussion einer etwaigen Nahfeldwechselwirkung dienen Feldmessungen $a5140$ als Referenz¹⁸. Eine Fernfeldwechselwirkung ist für $a105$ und $a65$ nicht zu erwarten, wie eine Abschätzung mit Gleichung 2.47 zeigt.

Resonanzwellenlänge

Trägt man für die verschiedenen Abstände g_x die Resonanzwellenlänge über der Nanostreifenlänge auf, so ergibt sich Abbildung 6.27a. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Die eingezeichneten Linien (lineare Anpassung an die Messdaten) dienen zur Orientierung. Zur Beschreibung des Zusammenhangs wurde eine lineare Relation gewählt, was im IR gerechtfertigt ist, solange der Einfluss des Durchmessers vernachlässigbar ist [49, 50]. Es ist zu beobachten, dass die Anpassung für Nanostreifen-Felder mit geringem Abstand ($a65$ und $a105$) höhere Steigungen im Vergleich zu den nicht interagierenden Nanostreifen ($a5140$) aufweisen. Eine höhere Steigung ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Resonanzwellenlängen zu größeren Wellenlängen. Um die Verschiebung der Resonanzwellenlänge ins Ferninfrarote zu verstehen, soll zuerst eine einzelne in Resonanz schwingende Antenne (Abb. 2.15) betrachtet werden. Durch das

¹⁸Diese Felder sind entkoppelt.

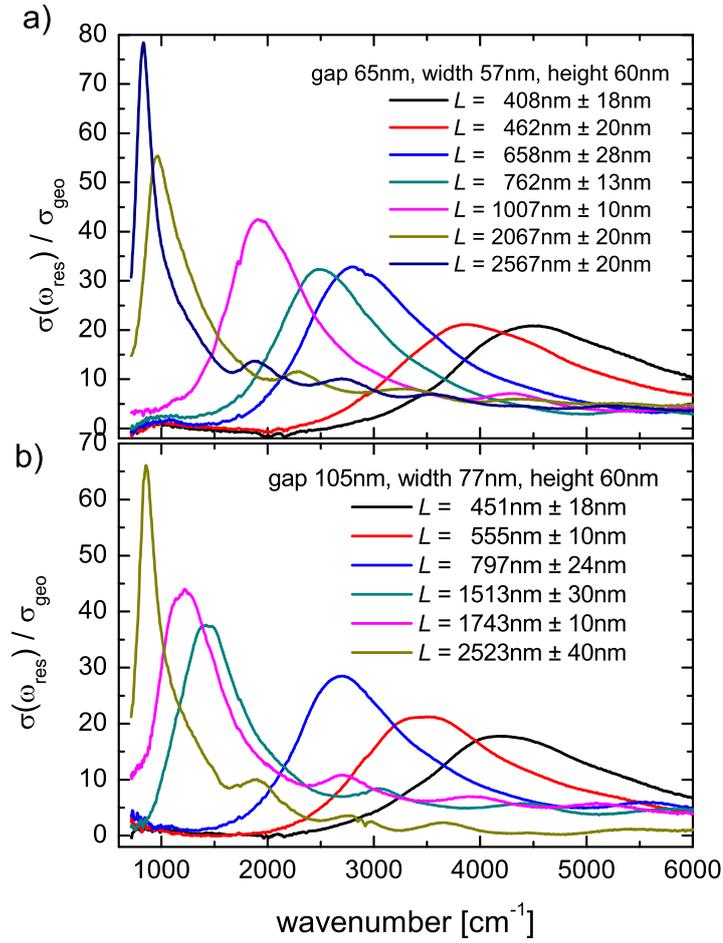


Abbildung 6.26: Relativer Extinktionsquerschnitt $r_{\sigma}(\omega) = \sigma_{\text{ext}}(\omega) / \sigma_{\text{geo}}$ von Nanostreifen-Feldern (parallele Polarisation) a) $g_x = 105\text{ nm}$. b) $g_x = 65\text{ nm}$ gemessen mit einer $16,67\text{ }\mu\text{m}$ -Blende. Der relative Extinktionsquerschnitt wurde mit Gleichung 6.4 abgeschätzt und ist pro Nanostreifen angegeben.

einfallende elektromagnetische Feld werden die Ladungsträger getrennt, es kommt zur Ladungsträgerkonzentration an den Drahtenden, die durch die Rückstellkraft innerhalb der Antenne bestimmt wird. Bringt man nun eine zweite Antenne in die Nähe der ersten erfahren die Ladungsträger an den benachbarten Enden eine anziehende Kraft. Diese attraktive Kraft verringert die repulsiven Kräfte innerhalb der Antennen, was zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Frequenzen führt.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man für die spektroskopierten einzelnen Streifen bzw. Dimere (gefüllte Symbole in Abb. 6.27b), auch wenn diese stärker streuen (Inhomogenitäten bei der Präparation).

Bei der Präparation von Nanostreifen-Feldern können Fehlstellen (siehe Abb. 6.16) auftreten. In solchen Fällen ist die Resonanzfrequenz von gekoppelten Systemen im Vergleich zu entkoppelten Systemen verschoben, da keine Nahfeldwechselwirkung mit dem nächsten Nachbarn möglich ist. Bei den Feldmessungen werden immer mehrere Streifen spektroskopiert, also ein „mittleres“ Spektrum aufgenommen, was zu einer leichten Blauverschiebung der Resonanzwellenlänge im Vergleich zu den Messungen an perfekt präparierten Feldern führt. Aufgrund dessen kann die in Abbildung 6.27 beobachtete Verschiebung durch Fehlstellen abgeschwächt sein.

Bemerkenswert ist, dass die Steigung der Präparationsreihe $a65$ nochmals signifikant von der Präparationsreihe $a105$ abweicht. Dies deutet darauf hin, dass es sich um eine Wechselwirkung im Nahfeld handelt. Man erwartet eine Verschiebung, welche näherungsweise proportional zu g_x^{-3} ist [66]. Aufgrund der wenigen unterschiedlichen Abstände g_x konnte dies nicht nachgewiesen werden.

Extinktionsquerschnitt

Abbildung 6.27c zeigt den Extinktionsquerschnitt pro Nanostreifen für IR-spektroskopische Untersuchungen an Nanostreifen-Feldern ($a65$, $a105$ und $a5140$), Dimeren und einzelnen Streifen. Wie auch in den Einzelmessungen nimmt $\sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})$ monoton mit steigender Länge zu. Lügen Interferenz und Beugungseffekte vor, was für eine Wechselwirkung im Fernfeld spräche, so würde man einen mit der Länge variierenden Extinktionsquerschnitt erwarten. Dies kann, wie ein Blick auf Abbildung 6.27c zeigt, ausgeschlossen werden.

Die Präparationsreihen $a5140$, $a105$ und $a65$ weisen verschiedene $\sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})$ auf. Während der Extinktionsquerschnitt für die Messreihen $a105$ und $a65$ nur minimal verschieden ist, weisen nicht interagierende Nanostreifen ($a5140$) einen höheren Extinktionsquerschnitt auf. Die Tatsache, dass die beiden dichter benachbarten Streifen kaum unterschiedliche $\sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})$ aufweisen, deutet auf eine durch die Kopplung abgeschwächte Extinktion hin. BEM-Simulationen bestätigen dieses Verhalten (siehe Abb. 6.28).

Es muss an dieser Stelle der Einfluss von Fehlstellen (siehe Abb. 6.16) diskutiert werden. Wie in Abbildung 6.27a gesehen, führt die Kopplung der Nanoantennen zu einer Verschiebung der Resonanzwellenlänge ins Ferninfrarote. Entstehen Fehlstellen bei der Präparation, so existieren Antennen, die nicht über Nahfeldwechselwirkungen mit dem

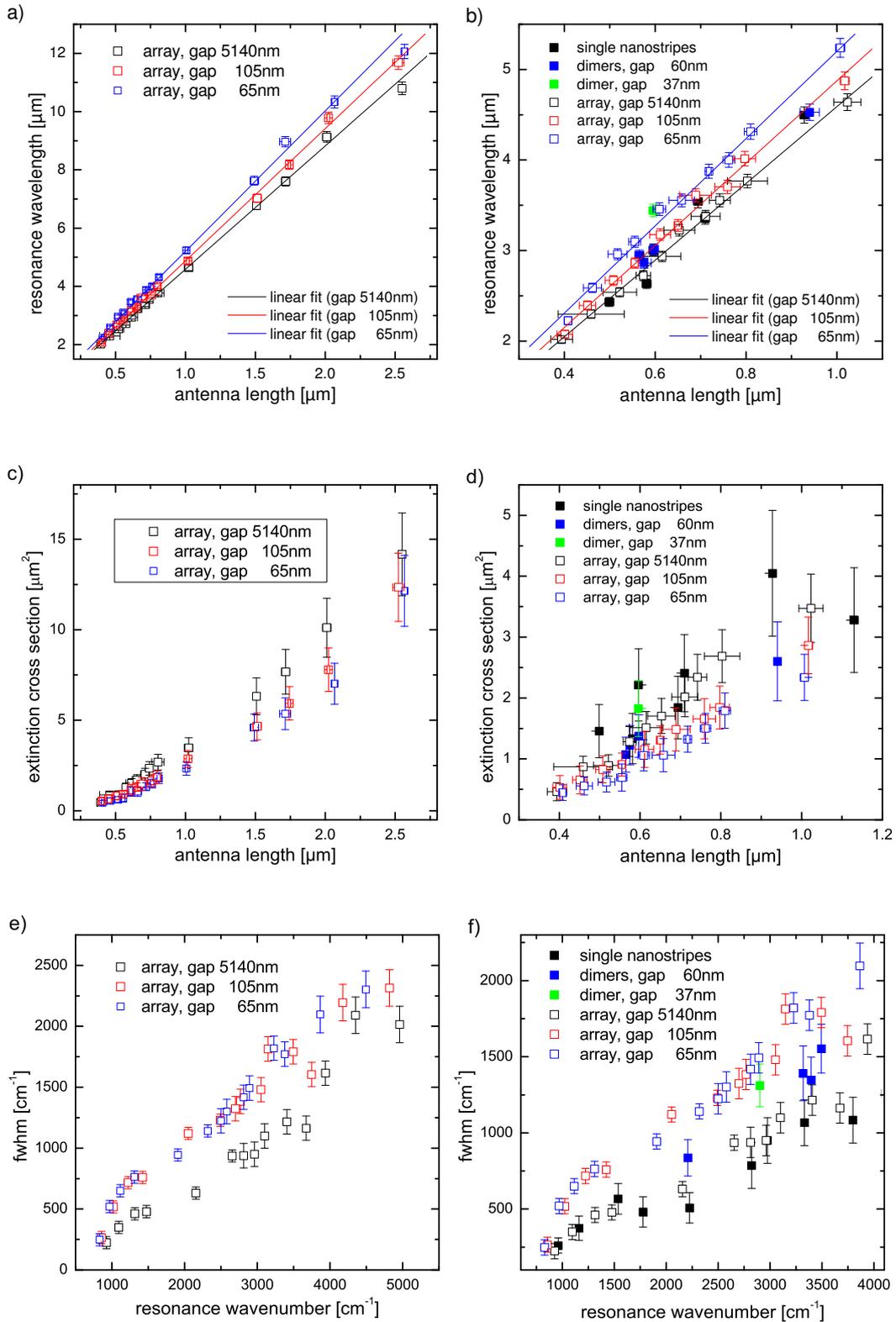


Abbildung 6.27: Präparationsreihen a_{5140} , a_{105} und a_{65} : a) Resonanzwellenlänge c) Exinktionsquerschnitt e) Halbwertsbreite. In den Ausschnitten b), d) und f) sind zusätzlich Daten aus Messungen an Dimeren eingetragen.

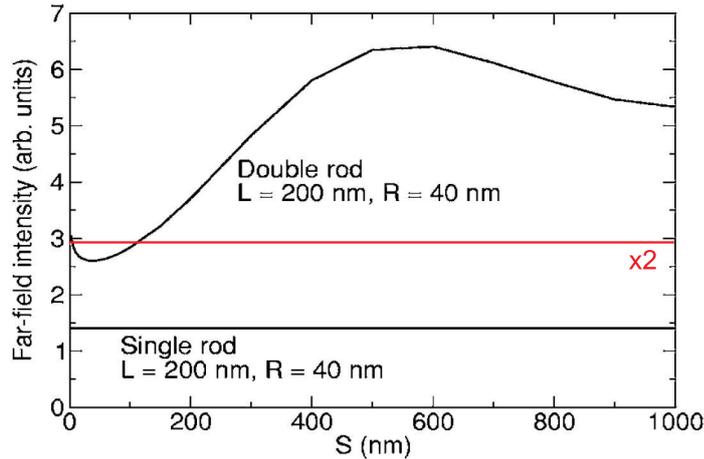


Abbildung 6.28: Intensität im Fernfeld eines Dimers (*Double rod*) und einer einzelnen Antenne (*Single rod*). Da zu der Amplitude im Falle eines Dimers zwei Nanoantennen beitragen, wurde die Intensität für eine Nanoantenne mit dem Faktor zwei multipliziert (rote Linie). Man erkennt, dass im Bereich von $g_x = S < 120$ nm die Intensität eines gekoppelten Systems kleiner ist, als im Fall einer einzelnen Antenne. Dies ist konsistent mit den experimentellen Beobachtungen. Es ist anzumerken, dass für im Grenzfall $S \rightarrow 0$ die Fernfeldintensität nicht den Wert 3 annimmt, wie dies aus der Darstellung hervorgeht, sondern steil ansteigt [40].

nächsten Nachbarn koppeln, deren Resonanzwellenlänge also nicht verschoben ist. Somit können sich beide Resonanzen überlagern. Im Spektrum wird eine abgeschwächte, verbreiterte Resonanz sichtbar. Bestätigt wird diese Annahme durch einen Vergleich der Feldmessungen (a_{65} und a_{105}) mit den Feldmessungen a_{5140} (Abb. 6.27c und 6.27e), die eine leicht stärkere Extinktion bzw. schmalere Halbwertsbreite aufweisen. Gegen dieses Argument sprechen die relativen Transmissionsspektren, welche an verschiedenen Positionen innerhalb eines Feldes aufgenommen wurden. Sie weisen alle gleiche Extinktion bzw. Halbwertsbreite auf. Des Weiteren scheint der Extinktionsquerschnitt bzw. die Halbwertsbreite der Dimere im Vergleich zu einzelnen Nanostreifen auch minimal abgeschwächt bzw. verbreitert zu sein (Abb. 6.27d und 6.27f), was für eine Nahfeldwechselwirkung spricht.

Es liegt der Schluss nahe, dass die abgeschwächte Extinktion durch die Nahfeldwechselwirkung der einzelnen Komponenten induziert ist.

Halbwertsbreite

In Abbildung 6.27e ist die Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz für Felder (a_{65} , a_{105} und a_{5140}), Dimere und einzelne Nanostreifen aufgetragen. Für Felder mit Komponentenabstand $5\mu\text{m}$ erhält man einen näherungsweise linearen Zusammenhang zwischen Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite, welcher durch BEM-Simulationen bestätigt wird (Abschnitt 6.3.2). Für kleine Abstände (a_{65} und a_{105}) sind die Plasmonenresonanzen verbreitert. Eine Verbreiterung aufgrund inhomogener Längen innerhalb

der Felder kann vernachlässigt werden (Abschnitt 6.5.1). Der Einfluss von Fehlstellen auf die Halbwertsbreite wurde zuvor diskutiert.

Eine weitere potentielle Erklärung der Verbreiterung liefert die Nahfeldwechselwirkung der einzelnen Nanostreifen. Eine Verbreiterung kann in dem Hybridisierungs-Modell nach Nordlander [58] (siehe Abschnitt 2.5.2) erklärt werden. Betrachtet man zwei identische Nanostrukturen¹⁹, kommt es zur Wechselwirkung beider Plasmonen für hinreichend kleine Abstände g_x . Analog zur Hybridisierung von Atomorbitalen spaltet sich die Plasmonenresonanz in zwei Zustände, einen symmetrischen (dipolaktiv) und einen asymmetrischen (dipolinaktiv), auf. Befinden sich die Strukturen in unmittelbarer Nähe, so kommt es zu einer Vermischung der Grundmode mit Moden höherer Ordnung. Die ehemals dipolinaktiven Moden besitzen nun einen dipolaktiven Anteil und werden im Spektrum sichtbar. Für kleinste Komponentenabstände erwartet man das Auftreten zusätzlicher resonanter Anregungen. Für größere Abstände ist die spektrale Aufspaltung noch nicht hinreichend groß, was zu einer Verbreiterung der bereits vorhandenen Plasmonenresonanzen führt.

Es liegt der Schluss nahe, dass die Plasmonenresonanz durch Nahfeldwechselwirkung der Komponenten verbreitert wird. Eine solche Wechselwirkung kann im Rahmen des Plasmon-Hybridisierungs-Modell nach Nordlander [58] beschrieben werden. Eine eindeutige Aussage über den Ursprung der Verbreiterung ist allerdings schwierig, da auch Fehlstellen zu einer Verbreiterung beitragen können. IR-spektroskopische Untersuchungen an Strukturen mit geringerem Abstand könnten dies klären.

Abschließende Bemerkung

Die in Abbildung 6.29 über der Wellenlänge λ aufgetragenen Verhältnisse $r_\sigma(\lambda)$ zeigen zusammenfassend die Resultate hinsichtlich der Wechselwirkungseffekte zwischen Nanostreifen in Nanostreifen-Feldern. Analog zu den Einzelmessungen ist in den Feldmessungen ein relativer Extinktionsquerschnitt $r_\sigma(\omega_{\text{res}}) > 1$ zu beobachten, was auch Nanostreifen-Felder für verstärkte Spektroskopiemethoden interessant macht (siehe Kapitel 7). Stellvertretend wurden Streifen der Länge $L \approx 1720$ nm ausgewählt. Die leicht unterschiedlichen Längen tragen nicht signifikant zu einer Verschiebung der Resonanzwellenlänge bei, die Verschiebung ist durch die Nahfeldwechselwirkung der einzelnen Streifen dominiert. Wie aus der Literatur bekannt [3], nimmt $r_\sigma(\omega_{\text{res}})$ für kleinere Abstände der Nanostreifen ab. Möglich ist allerdings auch, dass Fehlstellen zur abgeschwächten Extinktion beitragen. Wie oben gesehen, können Interferenzeffekte ausgeschlossen werden, da der Extinktionsquerschnitt keine längenabhängige Schwankungen zeigt. Man erkennt eine verbreiterte Halbwertsbreite für Felder mit kleinem Abstand, welche durch das Plasmon-Hybridisierungs-Modell nach Nordlander [58] erklärt werden kann. Allerdings muss auch hier eine etwaige Verbreiterung der Resonanz durch Präparationsdefekte (Fehlstellen) in Betracht gezogen werden. Spektroskopische Untersuchungen an Feldern mit kleinsten Abständen könnten eine eindeutige Aussage über den Ursprung der verbreiterten und abgeschwächten Plasmonenresonanz liefern.

¹⁹und somit gleichen Plasmonenresonanzen

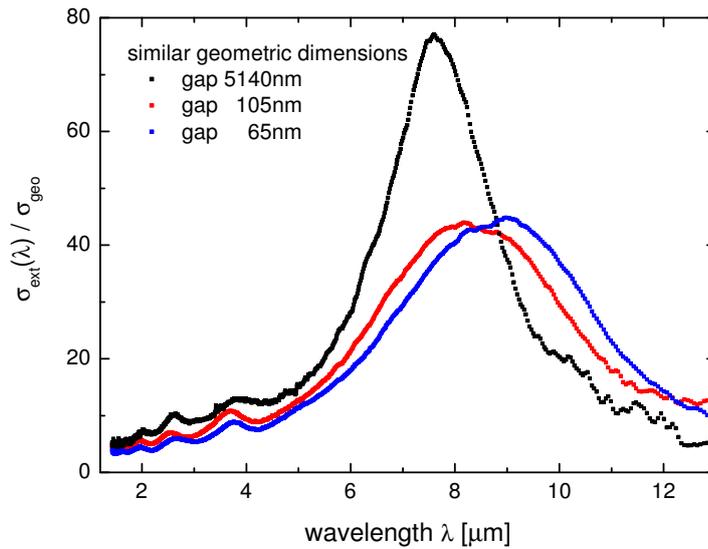


Abbildung 6.29: Relativer Extinktionsquerschnitt $r_\sigma(\lambda) = \sigma_{\text{ext}}(\lambda) / \sigma_{\text{geo}}$ von Nanostreifen-Felder mit ähnlichen geometrischen Abmessungen ($g_x = 65 \text{ nm} : L = 1713 \text{ nm}$, $w = 70 \text{ nm}$ (blau), $g_x = 105 \text{ nm} : L = 1743 \text{ nm}$, $w = 77 \text{ nm}$ (rot), $g_x = 5140 \text{ nm} : L = 1717 \text{ nm}$, $w = 58 \text{ nm}$ (schwarz)), aber verschiedenen Abständen g_x .

6.6 Einfluss der kristallinen Qualität

In den vorherigen Abschnitten wurden die IR-optischen Eigenschaften von Nanoantennen in Abhängigkeit ihrer geometrischen Abmessungen und umgebender Medien diskutiert. Bisher nicht betrachtet wurde der Einfluss der Materialeigenschaften auf die spektralen Eigenschaften der Nanoantennen. Dies soll im Folgenden geschehen.

Im mesoskopischen Bereich ($\Lambda \approx d_{\text{char}}$) kann die Streuung an Grenzflächen einen signifikanten Beitrag zur Relaxationsrate liefern (siehe Abschnitt 2.1.3). Hierzu tragen zwei Prozesse bei: Zum einen der Beitrag der Oberflächenstreuung, welcher wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, vernachlässigt werden kann. Dies erlaubt eine Aussage über die Streuung an Korngrenzen und somit einen etwaigen Einfluss der kristallinen Qualität auf die optischen Eigenschaften der spektroskopierten Nanoantennen.

Unterschiede bezüglich der kristallinen Qualität von Nanoantennen erwartet man zwischen ein- und polykristallinen Nanodrähten (elektrochemische Präparation, Abschnitt 4.1) und polykristallinen Nanostreifen (EBL Präparation, Abschnitt 4.2)

FDTD-Simulationen

Um den Einfluss der kristallinen Qualität auf die optischen Eigenschaften von Nanoantennen zu charakterisieren, wurden FDTD-Simulationen durchgeführt (Abb. 6.30). Zur Beschreibung der Materialeigenschaften von Gold wurde das Drudemodell verwendet.

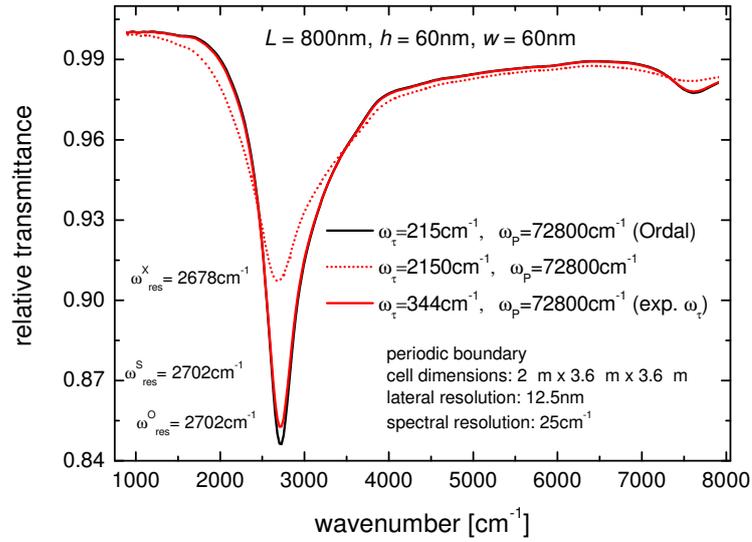


Abbildung 6.30: FDTD-Simulationen: Relative Transmissionsspektren eines Nanostreifens ($L = 800 \text{ nm}$, $h = 60 \text{ nm}$, $w = 60 \text{ nm}$). Als Referenz dient das reine Substrat. Variiert wurde die Relaxationsrate ω_τ um einen Einfluss verschiedener kristalliner Qualität zu simulieren. Zur näheren Beschreibung siehe Text.

Unterschiede in der kristallinen Qualität wurden über verschiedene Relaxationsraten ($\omega_\tau = 215 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_\tau = 344 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_\tau = 2150 \text{ cm}^{-1}$) bei gleicher Plasmafrequenz $\omega_p = 72800 \text{ cm}^{-1}$ implementiert. Die in der Simulation betrachtete Struktur weist eine rechteckige Querschnittsfläche ($w = 60 \text{ nm}$, $h = 60 \text{ nm}$) und eine Länge von $L = 800 \text{ nm}$ auf. Als Substrat diente ZnS. Eine detaillierte Beschreibung des Simulationsaufbaus findet man im Abschnitt 5.4.

Im Vergleich zu Simulationen mit *bulk*-Daten ($\omega_\tau = 215 \text{ cm}^{-1}$) sind für Simulationen mit einer modifizierten Relaxationsrate von $\omega_\tau = 2150 \text{ cm}^{-1}$ deutliche Unterschiede zu erkennen (Abb. 6.30):

- eine Verschiebung der Resonanzwellenlänge zu kleineren Wellenlängen (da Rückstellkräfte abgeschwächt werden)
- eine Verbreiterung der Plasmonenresonanz (durch Anwachsen des Imaginärteils der dielektrischen Funktion)
- eine Abschwächung der Extinktion (größerer Imaginärteil der dielektrischen Funktion)

Eine Relaxationsrate von $\omega_\tau = 2150 \text{ cm}^{-1}$ führt zu einer freien Weglänge der Elektronen von $\Lambda \approx 4 \text{ nm}$, was einem stark polykristallinen Material entspricht. Die Simulationsergebnisse, denen eine Relaxationsrate von $\omega_\tau = 344 \text{ cm}^{-1}$ zugrunde liegen, werden im Folgenden ausführlich diskutiert.

Ein- und polykristalline Nanodrähte

Aus Gleichstrommessungen [11] erhält man für polykristalline Gold-Nanodrähte einen erhöhten spezifischen Widerstand ($\rho/\rho_{\text{bulk}} = 1,8$) mit welchem sich gemäß Gleichung 2.4 eine Relaxationsrate von $\omega_\tau = 344 \text{ cm}^{-1}$ errechnet. FDTD-Simulationen mit $\omega_\tau = 344 \text{ cm}^{-1}$ zeigen im Vergleich zu Simulationen mit *bulk*-Daten für ω_τ eine minimal abgeschwächte Extinktion (Abweichung $< 0,8\%$). Die Diskrepanz liegt innerhalb des experimentellen Messfehlers und ist in den Experimenten somit nicht nachweisbar. Ein Einfluss auf die Resonanzwellenlänge und die Halbwertsbreite kann nicht gefunden werden. Der limitierende Faktor ist die Simulationsgenauigkeit (spektrale Auflösung 25 cm^{-1}). Die Resultate der durchgeführten Simulationen können auf zylinderförmige Nanodrähte übertragen werden, da für $\lambda_{\text{IR}} \gg d_{\text{char}}$ die detaillierte Form der Antennenquerschnittsfläche eine vernachlässigbare Rolle spielt [93, 141]. Die in [11] untersuchten Nanodrähte entsprechen bezüglich der kristallinen Qualität den spektroskopierten polykristallinen Nanodrähten. Die spektroskopierten einkristallinen Nanodrähte werden mit *bulk*-Daten aus [6] angenähert. Aus den geringen Unterschieden in den BEM-Simulationen ist zu schließen, dass kein signifikanter Unterschied zwischen ein- und polykristallinen Nanodrähten in den Experimenten zu erwarten ist. Ein Blick auf die charakteristischen Parameter (Abb. 6.31) hinsichtlich der kristallinen Qualität bestätigt dies. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Annahme, dass die mittlere Korngröße etwa dem Durchmesser der Nanoantenne entspricht [10]. Auch HRTEM-Aufnahmen und *selected area electron diffraction* (SAED) Messungen an ähnlichen Nanodrähten stützen diese Annahme der Korngröße [11]. Die spektroskopierten polykristallinen Nanodrähte mit einer Länge von einigen wenigen Mikrometern besitzen also nur wenig Korngrenzen. Dass man keine signifikanten Änderungen der optischen Eigenschaften beobachtet, ist unter diesem Aspekt intuitiv zu verstehen. Weiterhin kann daraus geschlossen werden, dass, solange keine Einfluss des Durchmessers auf die charakteristischen Parameter zu beobachten ist, auch kein Einfluss der Kristallinität vorliegt.

Polykristalline Nanostreifen

Wie zuvor diskutiert, kann in den spektroskopischen Untersuchungen nicht zwischen ein- und polykristallinen Nanodrähten unterschieden werden. Der Unterschied bezüglich der kristallinen Qualität ist scheinbar zu gering. Kleinere Korngrenzen erwartet man für die lithographisch präparierten Nanostreifen. Da der Einfluss unterschiedlicher Antennenformen auf die optischen Eigenschaften vernachlässigbar ist, können Nanostreifen und Nanodrähte ohne weitere Einschränkungen verglichen werden. Stellvertretend für die Nanostreifen werden die 60 nm hohen und 63 nm breiten Nanostreifen der Präparationsserie 3 betrachtet. Aufgrund vernachlässigbarer Wechselwirkungseffekte können zu den Resultaten der Einzelmessungen Ergebnisse von Feldmessungen hinzugezogen werden (siehe Abschnitt 6.5). Stellvertretend für die elektrochemisch präparierten Nanodrähte stehen sowohl poly- als auch einkristalline Nanodrähte, da die unterschiedliche kristalline Qualität zu keinem signifikanten Einfluss auf die IR-optischen Eigenschaften führt.

Abbildung 6.32 zeigt die Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit von der optischen Antennenlänge für Nanostreifen bzw. Nanodrähte. Diese Darstellung wurde gewählt um

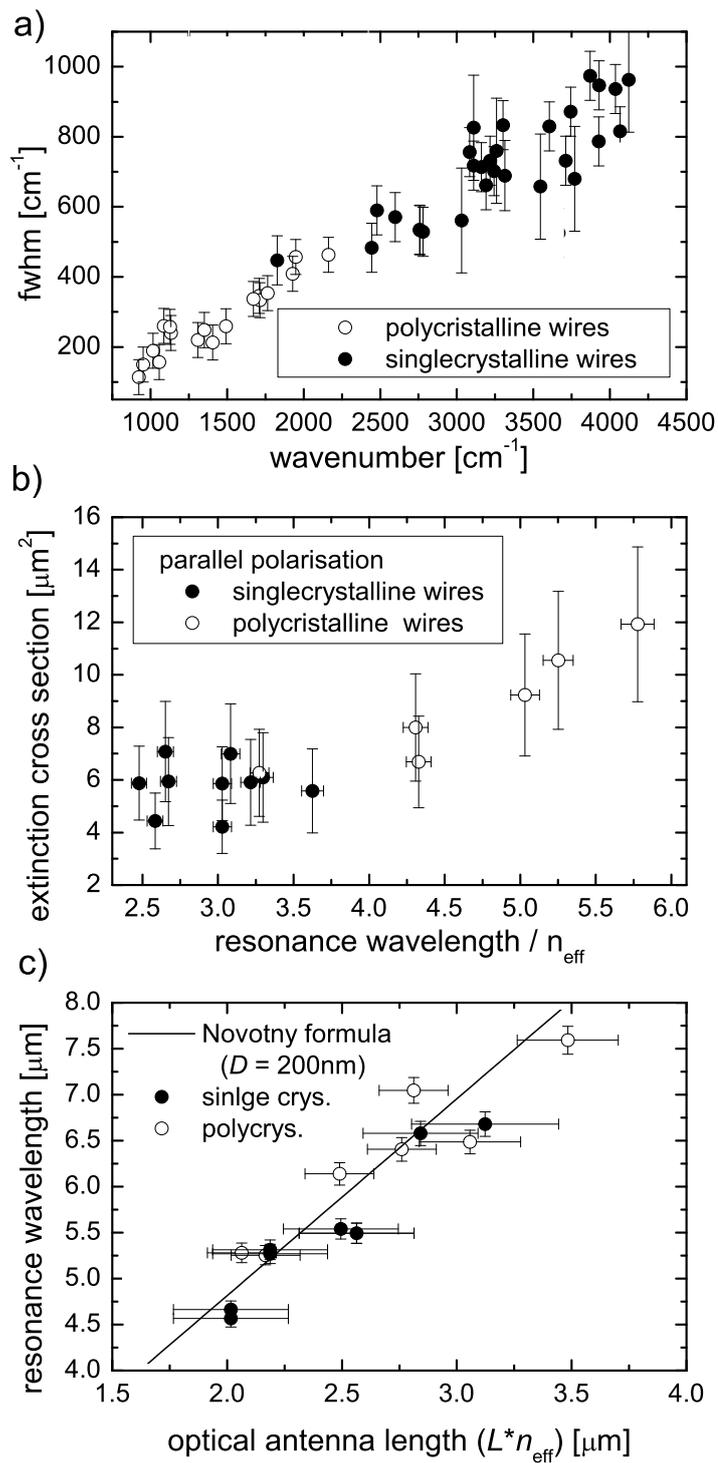


Abbildung 6.31: Charakteristische Resonanzparameter: a) Halbwertsbreite über der Resonanzwellenzahl. b) Extinktionsquerschnitt über der effektiven Resonanzwellenlänge. c) Resonanzwellenlänge über der effektiven optischen Länge.

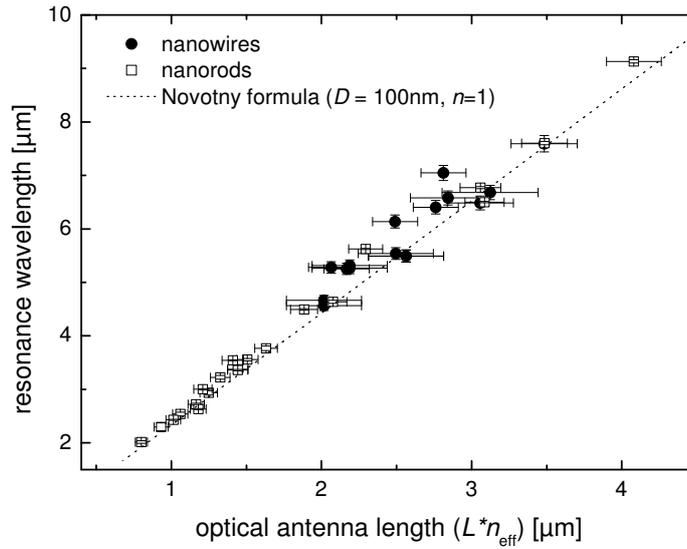


Abbildung 6.32: Resonanzwellenlänge λ_{res} in Abhängigkeit von der optischen Antennenlänge Ln_{eff} . Der minimale Unterschied in λ_{res} (Ln_{eff}) für die verschiedenen Präparationsmethoden resultiert aus der unterschiedlichen Kontaktfläche (siehe Text). Zur Orientierung ist die analytische Näherung nach Novotny (*Novotny formula*) für $D = 100\text{nm}$ und $n_{\text{eff}} = 1$ dargestellt.

Nanoantennen, welche auf unterschiedlichen Substraten platziert sind, miteinander zu vergleichen. Die minimale Differenz der jeweiligen Steigung von λ_{res} (Ln_{eff}) für die unterschiedlichen Präparationsmethoden wird durch die verschiedenen Kontaktflächen der Antennen mit dem Substrat verursacht und ist kein Effekt unterschiedlicher kristalliner Qualität (siehe Abschnitt 6.3.2).

Auch der Extinktionsquerschnitt $\sigma_{\text{ext}}(\omega_{\text{res}})$, aufgetragen über der effektiven Resonanzwellenlänge λ_{res} , zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen Nanoantennen und Nanostreifen. Wie bereits in Abschnitt 6.3.2 diskutiert wurde und in der Abbildung 6.33 zu sehen ist, findet man ein Anstieg des Extinktionsquerschnitts für längere Antennen aufgrund des größeren Dipolmomentes. Die Werte des Extinktionsquerschnitts bei einer effektiven Resonanzwellenlänge um circa $3\mu\text{m}$ besitzen eine relativ große Streuung. Ursache hierfür ist das Diamantfenster im Strahlengang (siehe Abschnitt 5.2.3).

Gleiches verursacht in Abbildung 6.34 (Halbwertsbreite über der Resonanzwellenzahl), eine größere Streuung der Halbwertsbreiten der Nanostreifen zwischen 3000cm^{-1} und 4000cm^{-1} . Einen Einfluss der kristallinen Qualität ist auch hier nicht zu erkennen. Sowohl die Halbwertsbreiten der Nanostreifen als auch die der Nanodrähte folgen einem annähernd linearen Verlauf (siehe Abschnitt 6.34). Die anwachsende Streuung der Halbwertsbreiten bei höheren Wellenzahlen kommt durch das schlechtere Signal-zu-Rausch Verhältnis zustande.

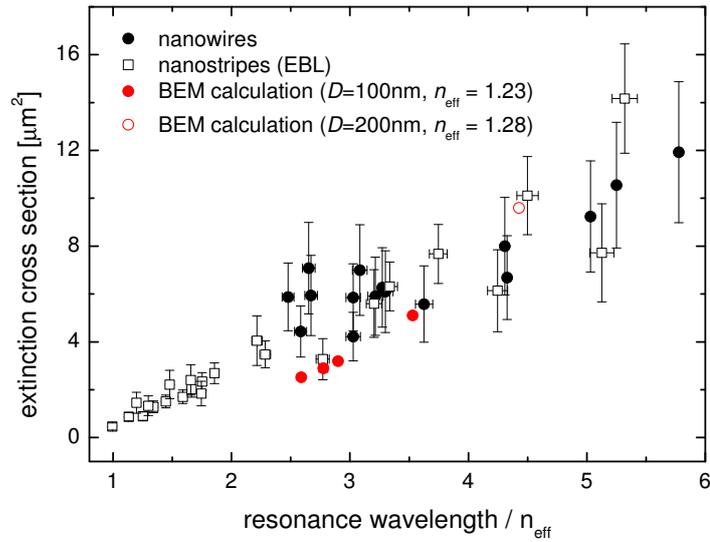


Abbildung 6.33: Extinktionsquerschnitt in Abhängigkeit von der effektiven Resonanzwellenlänge. Experimentelle Daten spektroskopierter Nanostreifen (schwarze, offene Symbole) und Nanodrähten (schwarze, gefüllte Symbole) weisen keine signifikanten Unterschiede auf.

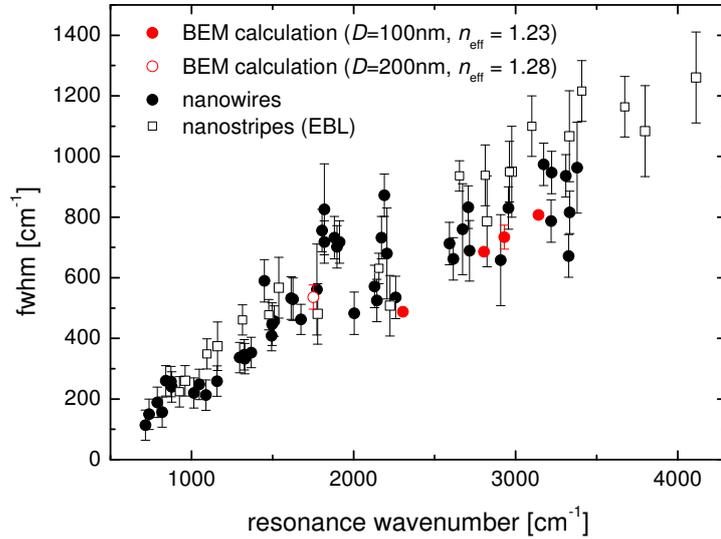


Abbildung 6.34: Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Resonanzwellenzahl. Experimentelle Daten spektroskopierter Nanostreifen (schwarze, offene Symbole) und Nanodrähten (schwarze, gefüllte Symbole) weisen keine signifikanten Unterschiede auf.

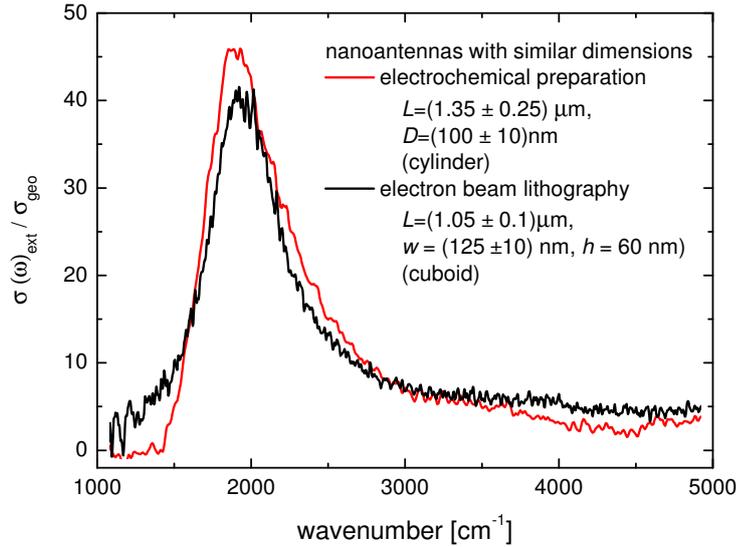


Abbildung 6.35: Relativer Streuquerschnitt $\sigma_{\text{ext}}(\omega)/\sigma_{\text{geo}}$ zweier Nanoantennen (Einzelmessungen) präpariert mit Elektronenstrahlithographie (schwarze Kurve) bzw. elektrochemischem Wachstum (rote Kurve).

Abschließende Bemerkung

Es bleibt festzuhalten, dass kein signifikanter Unterschied zwischen lithographisch präparierten Nanostreifen und elektrochemisch präparierten Nanodrähten bezüglich der IR-optischen Eigenschaften beobachtet wurde. Mit den Resultaten aus den FDTD-Simulationen schließt man, dass die Relaxationsrate der Nanostreifen in der gleichen Größenordnung wie die der Nanodrähte liegt. Spektroskopische Messungen von Antennen eignen sich demnach nicht zur exakten Bestimmung des spezifischen Widerstandes in dem betrachteten Größenbereich. Sie können allerdings Auskunft über die Größenordnung der Relaxationsrate und somit über die kristalline Qualität geben.

Im untersuchten Größenbereich $D \approx 50 - 200$ nm ist kein Einfluss der kristallinen Qualität auf die IR-optischen Eigenschaften offensichtlich. In Abbildung 6.35 ist dies durch einen direkten Vergleich des Extinktionsquerschnitts zweier Nanoantennen unterschiedlicher Präparationsmethoden veranschaulicht. Bemerkenswert ist, dass sich der relative Extinktionsquerschnitt $r_{\sigma}(\omega)$ nur innerhalb der Fehlergrenzen unterscheidet. Dies bedeutet, dass sowohl Nanodrähte (elektrochemische Präparation) als auch Nanostreifen (EBL Präparation) in gleichem Maße das elektromagnetische Feld in der unmittelbaren Nähe der Nanoantennen konzentrieren. Im untersuchten Größenbereich spielt die kristalline Qualität der Nanoantennen hinsichtlich der IR-optischen Eigenschaften und feldverstärkter Spektroskopie Anwendungen eine untergeordnete Rolle.

6.7 Höhere Moden

Wie beispielsweise in Abbildung 6.23 zu sehen, treten in den relativen Transmissionspektren neben der Grundmode der Plasmonenresonanz auch Moden höherer Ordnungen (Oberschwingungen) auf, deren Eigenschaften im Folgenden diskutiert werden.

Vorbemerkungen

Je nach Länge der Nanoantenne erwartet man keine oder mehrere Moden höherer Ordnung im infraroten Spektralbereich. Im Vergleich zur Grundmode weisen höhere Moden eine relativ geringe Extinktion auf (beispielsweise Abb. 6.23). Experimentell sind die Oberschwingungen aufgrund von Strahlinstabilitäten relativ schwer zu identifizieren (siehe Abschnitt 5.2.3). So können durch Strahlschwankungen Merkmale auftreten, welche von resonanten Anregungen höherer Ordnung schwer zu unterscheiden sind. Weiterhin führt die geringe Sensitivität des Detektors am hochfrequenten Ende des Messbereiches zu einem schlechten Signal-zu-Rausch Verhältnis. Dies resultiert in Kombination mit der geringen Extinktion der Oberschwingungen in relativ großen Fehlern. In einzelnen Fällen können höhere Moden nicht mehr als resonante Anregungen identifiziert werden. Zudem kann die Absorption von Wasser bei circa 3800 cm^{-1} zu spektralen Merkmalen führen, die fälschlicherweise mit Oberschwingungen verwechselt werden können. Gleiches gilt für den Spektralbereich zwischen 1800 cm^{-1} und 2200 cm^{-1} , hier muss der Einfluss der Zwei-Phononenabsorption von Diamant berücksichtigt werden (siehe Abb. 5.8). Eine präzise Bestimmung der Resonanzfrequenz und der Extinktion höherer Moden ist also nur begrenzt möglich. Auf eine Diskussion der Halbwertsbreite wird aus oben genannten Gründen verzichtet.

Im Falle von Nanostreifen erschweren Präparationsdefekte (Abschnitt 4.2) zusätzlich die Identifikation höherer Moden. Sie können zum Auftreten von zusätzlichen Moden führen oder bereits existierende modifizieren (Abschnitt 6.3.1). Da solche Effekte insbesondere bei Nanostreifen aus der zweiten Präparationsserie auftreten, werden die Nanostreifen dieser Serie nicht betrachtet.

6.7.1 Zuordnung der Moden

Abbildung 6.36 zeigt relative Transmissionsspektren von Nanoantennen verschiedener geometrischer Abmessungen. Sowohl in Einzel- als auch in Feldmessungen treten resonante Anregungen höherer Ordnungen auf. Gemäß Gleichung 2.21 wird die Grundmode mit $l = 1$ bezeichnet, die bei doppelter Wellenzahl auftretende Mode mit $l = 2$ und so weiter. $\lambda_{\text{res},l}$ gibt die Resonanzwellenlänge, $S(\lambda_{\text{res},l})$ die Extinktion der l -ten Mode an. Interessant ist das Auftreten der mit $l = 2$ bezeichneten Mode, bzw. äquivalenter Moden mit geraden, ganzzahligen l . Betrachtet man die Ladungsträgerverteilung einer solchen Schwingung (siehe Abb. 2.11) so stellt man fest, dass es sich um dipolnaktive Moden handelt. Eine Anregung solcher Moden sollte unter senkrechtem Strahlungseinfall, wie er in den Messungen vorliegt, nicht möglich sein.

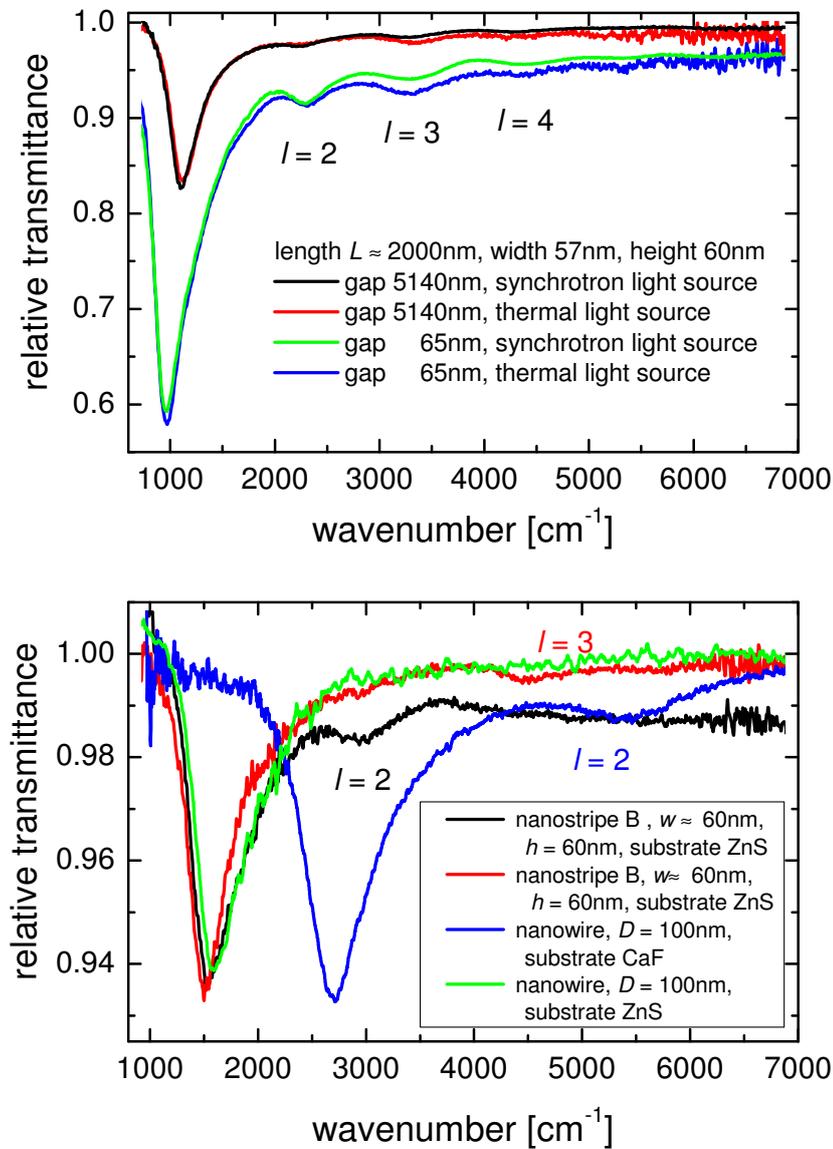


Abbildung 6.36: Auftreten von Oberschwingungen ($l > 1$): a) IR-Spektroskopie an Feldern verschiedenen Abstandes g_x . Es wurden unterschiedliche Strahlungsquellen (Synchrotron bzw. Global) verwendet. b) IR-Spektroskopie einzelner Nanoantennen (Nanostreifen und Nanodrähte). Alle Messungen wurden mit parallel polarisierter Strahlung durchgeführt.

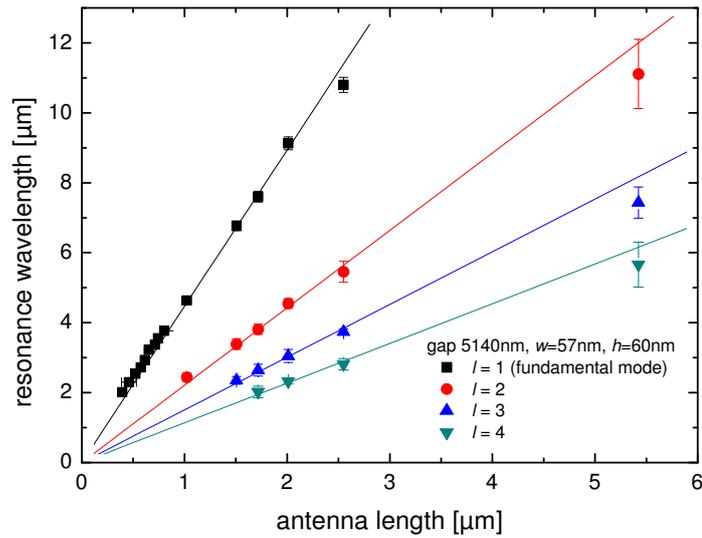


Abbildung 6.37: Resonanzwellenlänge der l -ten Mode in Abhängigkeit von der Antennenlänge. Der Abstand zwischen den Feldkomponenten beträgt 5140 nm. Die Geraden (durchgezogene Linien) wurden aus linearen Regressionen gewonnen. Hierbei war der Offset auf 0 fixiert. Tabelle 6.3 zeigt die Resultate der Anpassung.

	$\frac{a_2}{a_1}$	$\frac{a_3}{a_1}$	$\frac{a_4}{a_1}$
lineare Regression	$0,495 \pm 0,03$	$0,337 \pm 0,02$	$0,254 \pm 0,01$
Dipol $\lambda = 2nL/l$	0,5	0,33	0,25

Tabelle 6.3: Verhältnis der Steigungen a_l/a_1 für verschiedene Moden.

Entkoppelte Systeme (a_{5140})

Um auszuschließen, dass es sich bei den mit $l = 2n$ bezeichneten Moden um verschobene dipolaktive Moden handelt, wird in Abbildung 6.37 $\lambda_{\text{res},l}(L)$ aufgetragen. Es werden die Feldmessungen an der Probe a_{5140} verwendet. Auch für höhere Moden ist der lineare Zusammenhang zwischen Resonanzwellenlänge und Länge L deutlich zu erkennen. Nimmt man eine lineare Abhängigkeit $\lambda_{\text{res},l}(L) = a_l(n_s, \omega_P, d_{\text{char}})L$ zwischen der Resonanzwellenlänge und Antennenlänge an (Abschnitt 6.2.2), so erhält man durch lineare Regression die Steigung $a_l = a_l(n_s, \omega_P, d_{\text{char}})$. Sie enthält den Einfluss des Substrates (Brechungsindex n_s), den Einfluss von Materialeigenschaften und den Einfluss endlicher Leitfähigkeit. Um diese zu eliminieren werden die einzelnen Steigungen höherer Ordnungen a_l durch die Steigung der Grundmode a_1 dividiert. In gleicher Weise wird mit Gleichung 2.21 verfahren. Hier ist die Steigung durch $a_l = \lambda/L = 2n/l$ gegeben. Tabelle 6.3 vergleicht die Ergebnisse. Man erkennt deutlich, dass die erste in den Spektren auftretende Oberschwingung der dipolinaktiven Mode $l = 2$ zugeordnet werden kann.

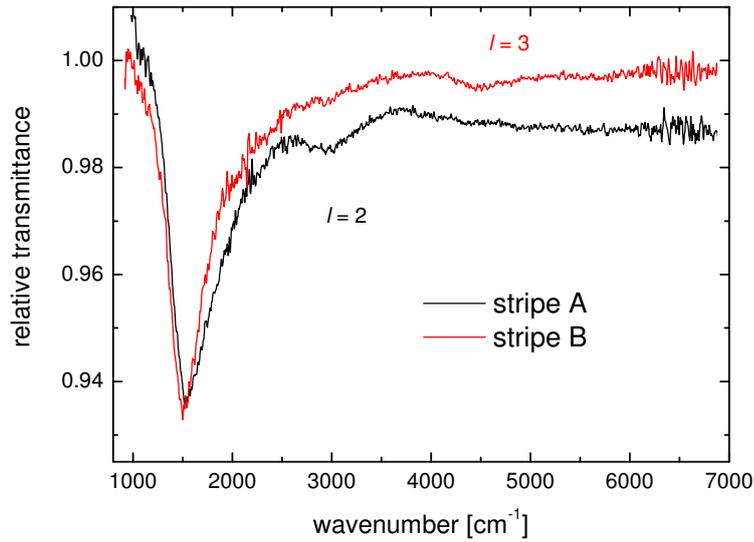


Abbildung 6.38: Relative Transmissionsspektren von Nanostreifen nominell gleicher geometrischer Abmessungen. Es treten verschiedene Oberschwingungen ($l = 2$ und $l = 3$) auf. Bis zum jetzigen Zeitpunkt lagen leider keine REM-Aufnahmen vor.

Ein inhomogen ausgeleuchteter Messpunkt, wie er im Falle der Synchrotronstrahlung vorliegt [48], könnte zum Auftreten von dipolinaktiven Moden führen. Dies darf ausgeschlossen werden, wie Messungen mit einer thermischen Strahlungsquelle (Globar) zeigen (Abb. 6.36). Verwendet man einen Globar als Strahlungsquelle erhält man eine homogen ausgeleuchtete und homogen polarisierte Messfläche, allerdings treten auch mit dieser Strahlungsquelle dipolinaktive Moden $l = 2$ in den IR-Spektren auf. Weiterhin kann das Auftreten der dipolinaktiven Moden mit der Fokussierung des Lichtes durch das Schwarzschildobjektiv (siehe Abschnitt 5.2.1) verbunden sein. Aufgrund der Fokussierung des Objektivs muss nicht unbedingt der senkrechte Lichteinfall gewährleistet bleiben, was das Auftreten von dipolinaktiven Moden hervorrufen könnte. Dieser Vermutung widerspricht Abbildung 6.38. Hier sind Spektren zweier individueller Nanostreifen mit ungefähr gleicher Länge dargestellt. Während für den Nanostreifen A die Mode $l = 2$ auftritt, erscheint sie für Streifen B nicht im IR-Spektrum. Demnach könnte das Auftreten höherer Moden durch unterschiedliche Morphologien der Antennen begründet sein. Es scheint als würde die exakte Form der Nanoantennen die Grundmode weniger beeinflussen als höhere Moden. Dies legen auch die Resultate aus Abschnitt 6.3 nahe. Hier fand man stärker ausgeprägte Oberschwingungen für versetzte Nanostreifen.

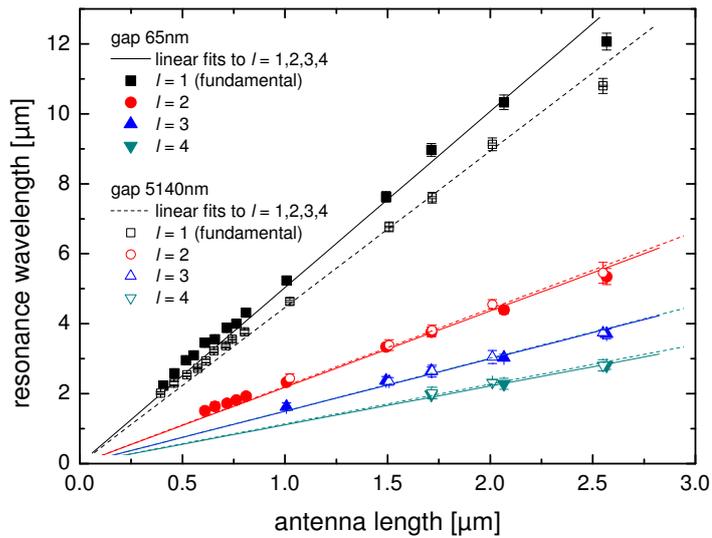


Abbildung 6.39: Resonanzwellenlänge der l -ten Mode in Abhängigkeit von der Antennenlänge. Gegenübergestellt sind Feldmessungen mit Komponentenabstand $g_x = 65 \text{ nm}$ und $g_x = 5140 \text{ nm}$ (siehe auch Abb. 6.37). Die Geraden (durchgezogene Linien) wurden aus linearen Regressionen gewonnen.

6.7.2 Auswirkung der Kopplung

Inwiefern Oberschwingungen durch die Wechselwirkung mit anderen Nanoantennen beeinflusst werden, soll im Folgenden diskutiert werden. Hierzu werden die Messungen an den Präparationsreihen a_{65} und a_{5140} verglichen. Ergebnisse für a_{105} bestätigen die Resultate und werden nicht gezeigt.

Resonanzwellenlänge

Wie in Abbildung 6.36 bereits zu sehen, treten auch für interagierende Nanostreifen höhere Moden (dipolinactive und dipolaktive) auf, deren Resonanzwellenlänge über der Streifenlänge in Abbildung 6.39 aufgetragen ist. Wie bereits in Abschnitt 6.5.3 diskutiert wurde, unterscheiden sich die Steigungen der $a_1 = \lambda_{\text{res},1}(L)/L$ (Grundmode) für die gekoppelten und entkoppelten Felder. Betrachtet man die höheren Moden, so ist kein signifikanter Unterschied mehr sichtbar. Aus einer linearen Regression erhält man wiederum die Steigungen a_l der jeweilige Mode (siehe Tabelle 6.4). Die Ursache kann in einem einfachen Modell zweier interagierender Nanoantennen verstanden werden (siehe Abb. 6.40). Es seien zwei in Resonanz schwingende Antennen betrachtet. Sowohl für die Grundmode als auch für die höheren Moden werden die Rückstellkräfte durch die attraktive Kraft zwischen den Nanoantennen gemindert. Im Fall der Grundmode führt dies zu einer Verschiebung der Resonanz zu niedrigeren Energien. Für höhere Moden ($l > 1$) spielt dieser Effekt keine dominante Rolle, da die Ladungsträger entlang der Nanoantenne verteilt sind (siehe Abb. 2.11). Die Resonanzfrequenz der höheren Moden

	a_1	a_2	a_3	a_4
$a5140$ lineare Regression	$4,46 \pm 0,05$	$2,21 \pm 0,03$	$1,51 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,02$
$a65$ lineare Regression	$5,03 \pm 0,07$	$2,18 \pm 0,04$	$1,5 \pm 0,03$	$1,11 \pm 0,02$

Tabelle 6.4: Aus linearer Regression erhaltene Steigungen. Während sich die Steigungen a_1 der verschiedenen Abstände unterscheiden, gleichen sich die Werte für a_2 , a_3 und a_4 .

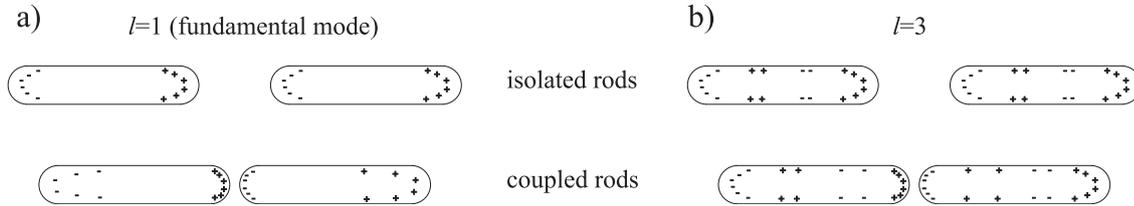


Abbildung 6.40: Schematische Darstellung der Ladungsträgerverteilung der Grundmode und der Mode mit $l = 3$. Es wurde jeweils der Fall eines gekoppelten und entkoppelten Systems betrachtet.

wird demnach kaum beeinflusst. Geht man zu kleineren Abständen über erwartet man auch für die höheren Moden eine Verschiebung.

Extinktion

Um einen etwaigen Einfluss der Wechselwirkung auf die Oberschwingungen vollständig zu charakterisieren, bleibt noch die Extinktion zu betrachten. Hierzu wird für jeden Nanostreifen der Länge L die Extinktion $S(\lambda_{\text{res},l})$ der jeweiligen Mode l auf die Extinktion $S(\lambda_{\text{res},1})$ der Grundmode normiert und anschließend der Mittelwert der jeweiligen Präparationsreihe $a65$ und $a5140$ gebildet (Tabelle 6.5). Außer für die Mode $l = 2$ unterscheiden sich die Verhältnisse der gekoppelten ($a65$) und entkoppelten Felder ($a5140$) nicht signifikant. Hier ist zu beobachten, dass für die gekoppelten Nanostreifen größere Verhältnisse im Vergleich zu den entkoppelten Nanostreifen auftreten. Die Extinktion der höheren Moden ist also im Verhältnis zur Grundmode stärker ausgeprägt. Stärker ausgeprägte Moden höherer Ordnungen können durch “defekte” Strukturen hervorgerufen werden (Abschnitt 6.3.1). Im Fall gekoppelter Systeme kann sich dies in zweierlei Hinsicht auswirken. Zum einen befinden sich im Messpunkt mehr Nanostreifen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich Strukturen mit Präparationsdefekten unter den spektroskopierten befinden, ist höher als im Falle der entkoppelten Streifen. Zum anderen

	$S(\lambda_{\text{res},2})/S(\lambda_{\text{res},1})$	$S(\lambda_{\text{res},3})/S(\lambda_{\text{res},1})$	$S(\lambda_{\text{res},4})/S(\lambda_{\text{res},1})$
$a5140$	$0,133 \pm 0,023$	$0,097 \pm 0,022$	$0,07 \pm 0,025$
$a65$	$0,193 \pm 0,019$	$0,128 \pm 0,019$	$0,1 \pm 0,021$

Tabelle 6.5: Extinktion der l -ten Mode normiert auf die Extinktion der Grundmode. Es wurde über alle Messungen der Präparationsreihe $a5140$ bzw. $a65$ gemittelt.

treten aufgrund der Nahfeldwechselwirkung geringe Unterschiede in der Antennenform stärker in Erscheinung [73]. Dieser Effekt kann im Plasmon-Hybridisierungs-Modell nach Nordlander [58] erklärt werden. Für dicht benachbarte Antennen erwartet man eine höhere Beimischung eines dipolaktiven Teils zu höheren Moden. Dementsprechend wird die Extinktion anwachsen. Da kein Einfluss auf die Resonanzfrequenz höherer Moden gefunden werden konnte ist dieses Argument allerdings fraglich.

Abschließende Bemerkung

Sowohl Strahlinstabilitäten als auch Präparationsdefekte erschweren die Identifikation bzw. Analyse höherer Moden, da sie verglichen mit der Grundmode eine relativ geringe Extinktion aufweisen. Eine eindeutige Aussage hinsichtlich des Auftretens dipolaktiver Moden ($l = 2n$ mit $n \in \mathbb{N}$) kann basierend auf der momentanen Datenlage nicht getroffen werden. Allerdings scheint ein Einfluss von Präparationsdefekten wahrscheinlich.

Für die gekoppelten Nanostreifen trat keine Verschiebung der Resonanzfrequenz der Oberschwingungen auf, was in einem einfachen Bild eines oszillierenden Dipols erklärt werden konnte. Interessant ist, dass die Extinktion höherer Moden für gekoppelte Systeme ($a65$) im Vergleich zu entkoppelten Systemen ($a5140$) stärker ausgeprägt erscheint. Ob die Ursache hierfür in Präparationsdefekten oder der Nahfeldwechselwirkung liegt, müssen weitere Messungen zeigen.

7 Oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie mittels Gold-Nanoantennen

Zur Demonstration der oberflächenverstärkten IR-Spektroskopie wurde Oktadekanthiol als Testmolekül verwendet. Als SEIRS-Substrate dienen einzelne einkristalline Gold-Nanodrähte und polykristalline Gold-Nanostreifen-Felder. Zu Beginn des Kapitels (Abschnitt 7.1) erfolgt eine qualitative Betrachtung der SEIRS-Technik. Anschließend werden Wechselwirkungen zwischen Plasmon und Molekülschwingungen diskutiert (Abschnitt 7.2). Im Abschnitt 7.3 wird der Verstärkungseffekt eingehend untersucht. Mit der UV-Degradation der ODT-Moleküle wird in Abschnitt 7.4 eine erste Anwendung der oberflächenverstärkten IR-Spektroskopie aufgezeigt. All diese Untersuchungen werden anhand von Einzelmessungen (einkristalline Gold-Nanodrähte) durchgeführt. Zu einer etwaigen Optimierung des Verstärkungseffektes werden in Abschnitt 7.5 gekoppelte Systeme betrachtet.

Bezeichnung

In allen SEIRS-Untersuchungen werden ausschließlich die symmetrische (2850 cm^{-1} - 2863 cm^{-1}) und asymmetrische (2916 cm^{-1} – 2936 cm^{-1}) Streckschwingung der CH_2 -Gruppen der ODT-Moleküle zur Auswertung herangezogen. Beide sind im Folgenden als Adsorbatschwingungen oder ODT-Schwingungen ω_{ODT} bezeichnet. Soll zwischen asymmetrischer und symmetrischer Schwingungsbande unterschieden werden, verwendet man $\omega_{\text{ODT,asym}}$ bzw. $\omega_{\text{ODT,sym}}$. Schwingungsbanden der CH_3 -Gruppen werden aufgrund ihrer geringeren Intensität nicht betrachtet.

7.1 Qualitative Betrachtung

Es folgt eine qualitative Betrachtung experimenteller SEIRS-Messungen und theoretischer BEM-Simulationen.

7.1.1 Experimentelle Daten

Bevor eingehende Untersuchungen zum SEIRS-Effekt erfolgen, müssen die in den IR-Spektren auftretenden Schwingungsbanden eindeutig als Schwingungsbanden der ODT-

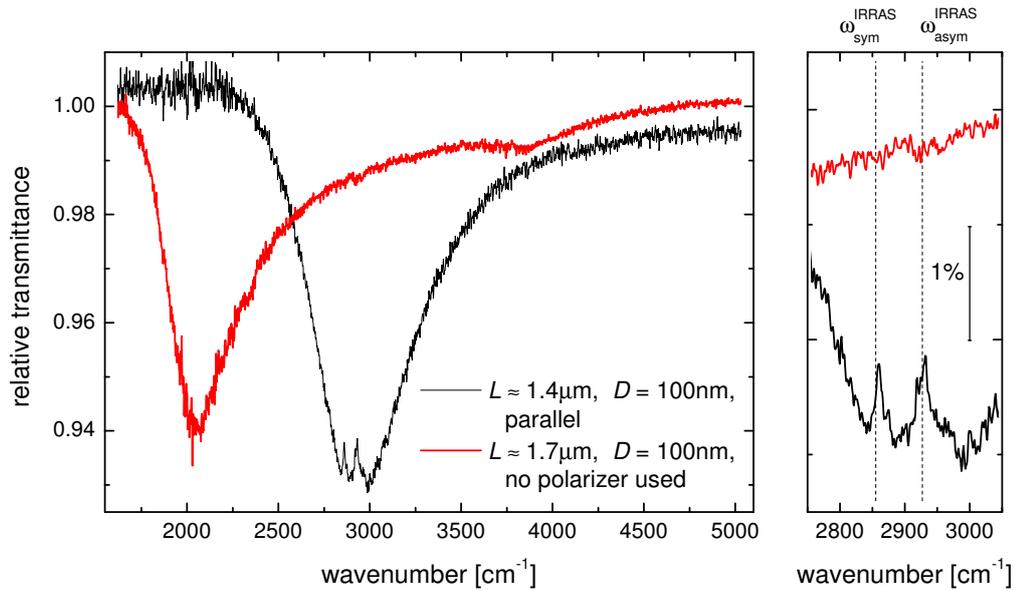


Abbildung 7.1: Nanodrähte verschiedener Längen verstärken die Adsorbatschwingung unterschiedlich stark. Der Ausschnitt zeigt die verstärkten CH_2 -Schwingungsbanden. Die gestrichelten Linien geben, wie in den weiteren Abbildungen, die Position der Adsorbatschwingungen ($\omega_{\text{sym}}^{\text{IRRAS}} = 2855 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{\text{asym}}^{\text{IRRAS}} = 2927 \text{ cm}^{-1}$) aus IRRAS-Messungen an. Die Längen wurden mit Gleichung 2.21 unter Annahme eines effektiven Brechungsindex $n_{\text{eff}} \approx 1,41$ aus der Resonanzfrequenz ω_{res} abgeschätzt. Gleiches gilt für alle Längenangaben von Nanodrähten in diesem Kapitel.

Moleküle identifiziert werden.

Vorbemerkungen

Abbildung 7.1 zeigt relative Transmissionsspektren verschieden langer Nanodrähte ($L \approx 2 \mu\text{m}$ und $L \approx 1,4 \mu\text{m}$), auf denen eine ODT-Monolage adsorbiert ist. In beiden Spektren ist die Grundschwingung der Antennenresonanz zu erkennen. Zusätzlich treten im Spektrum des kürzeren Nanodrahtes Schwingungsbanden bei $\omega_{\text{ODT,sym}} \approx 2859 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{\text{ODT,asym}} \approx 2931 \text{ cm}^{-1}$ auf, welche der symmetrischen bzw. der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung der ODT-Moleküle zugeordnet werden können. Im Vergleich zu den ODT-Schwingungsbanden aus IRRAS-Messungen ($\omega_{\text{ODT,sym}} \approx 2855 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{\text{ODT,asym}} \approx 2927 \text{ cm}^{-1}$, gestrichelte Linien), sind die Schwingungsbanden minimal verschoben. Diese Verschiebung ist Gegenstand der Diskussion in Abschnitt 7.2. Im Infrarotspektrum des längeren Drahtes treten diese Banden nicht auf. Das Erscheinen der ODT-Schwingungsbanden kann also auf die Nahfeldverstärkung einer in Resonanz schwingenden Antenne zurückgeführt werden. Für Frequenzen ω nahe ω_{res} , ist das lokale elektromagnetische Feld erhöht, weshalb die Schwingungsbanden der ODT-Monolage

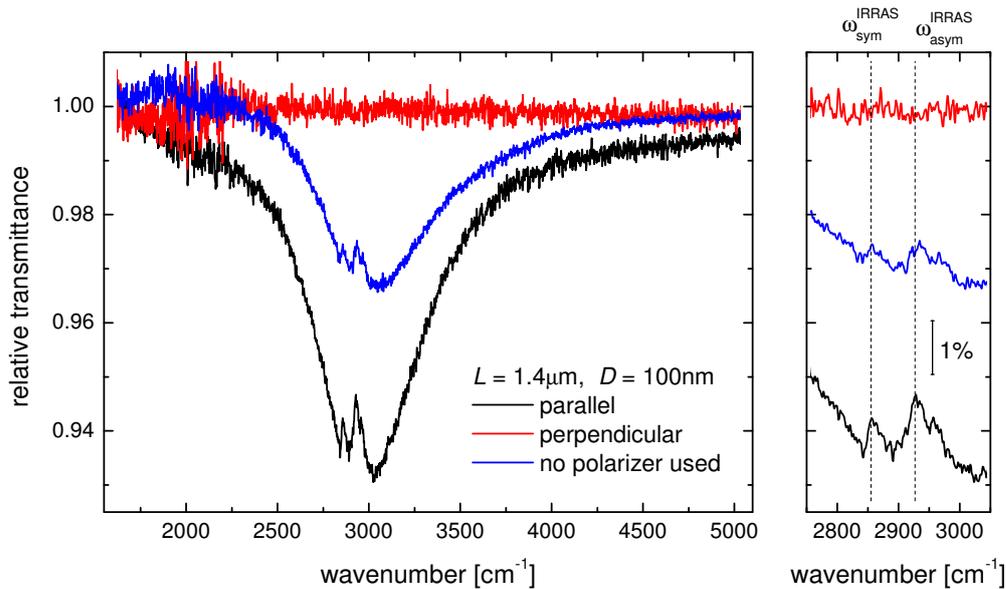


Abbildung 7.2: Polarisationsabhängige Messungen eines Nanodrahtes mit einer ODT-Monolage. Im Fall senkrechter Polarisation (rote Kurve) kann die Plasmonenresonanz nicht angeregt werden. Folglich werden die Adsorbatschwingungen nicht verstärkt. In den Messungen in paralleler Polarisation (schwarze Kurve) tritt sowohl die Plasmonenresonanz als auch die Adsorbatschwingung auf. Im rechten Teil der Abbildung sind die CH_2 -Schwingungsbanden vergrößert dargestellt.

beobachtet werden können. Für $\omega > \omega_{\text{res}}$ bzw. $\omega < \omega_{\text{res}}$ fällt die Verstärkung ab. Die nicht oder nur schwach verstärkten Schwingungsbanden können mit dem verwendeten experimentellen Aufbau nicht beobachtet werden.

Polarisationsabhängige Messungen

Aussagekräftige Ergebnisse liefern polarisationsabhängige SEIRS-Messungen an ODT-präparierten Nanodrähten (Abb. 7.2). Im Fall paralleler Polarisation erscheint die Grundschwingung der Antennenresonanz und die CH_2 -Streckschwingungen im relativen Transmissionsspektrum¹. In senkrechter Polarisation kann die Antennenresonanz nicht angeregt werden. Man erhält eine 100% Linie (rote Kurve). Da die Nanoantenne im Falle senkrechter Polarisation nicht in Resonanz schwingt, ist das Nahfeld nicht bzw. nur minimal verstärkt. Die CH_2 -Schwingungsbanden sind somit im Spektrum nicht sichtbar (Abb. 7.2). Unter der Annahme eines homogen polarisierten Strahlprofils erwartet man für Messungen ohne Polarisator CH_2 -Schwingungsbanden und Antennenresonanz halber Intensität. Ein Blick auf die experimentellen Daten in Abbildung 7.2 bestätigt dies.

¹In den SEIRS-Messungen wird ausschließlich die Grundmode betrachtet, weshalb im Folgenden die Grundmode der Antennenresonanz als Antennenresonanz oder Plasmonenresonanz bezeichnet wird.

Ein Vergleich von SEIRS- und IRRAS-Experimenten zeigt, dass die Minima der ODT-Schwingungsbanden aus den IRRAS-Messungen mit den Maxima der ODT-Schwingungsbanden der SEIRS-Messungen übereinstimmen. Die Schwingungsbanden weisen nicht die aus Reflexion- oder Transmissionsmessungen erwartete Linienform² auf, sondern das Gegenteil: eine erhöhte Transmission. Befindet sich an der Referenzposition mehr absorbierendes organisches Material als an der Probenposition, erwartet man beobachtetes Verhalten. Da allerdings in senkrechter Polarisation keine CH₂-Schwingungsbanden auftreten, kann dies ausgeschlossen werden. Befänden sich Polymerreste oder sonstige organische Substanzen auf dem Substrat sollte auch in senkrechter Polarisation ein Signal der CH₂-Schwingungsbanden zu beobachten sein, da an derselben Position gemessen wurde. Zu gleichem Schluss führen Messungen mit unterschiedlichen Referenzpositionen. Das Signal stammt eindeutig von der ODT-Monolage und ist durch die in Resonanz schwingende Nanoantenne verstärkt. Die Ursache der modifizierten Linienform liegt demnach in der Wechselwirkung zwischen der Antennenresonanz und der Molekülschwingung, auf die in Abschnitt 7.2 näher eingegangen wird.

Identifizierung der ODT-Schwingungsbanden

Kritisch bei der Betrachtung der ODT-Schwingungsbanden sind organische Verunreinigung im Strahlengang, Rückstände von Präparationssubstanzen auf dem Substrat oder Rückstände von Präparationssubstanzen auf der Oberfläche des Nanodrahtes. Während erstere durch polarisationsabhängige Messungen ausgeschlossen werden können, sind Rückstände auf der Drahtoberfläche wesentlich schwerer nachzuweisen, da auch deren Schwingungsbanden verstärkt werden. Spektroskopische Untersuchungen eines Nanodrahtes, welcher nicht mit ODT präpariert wurde, können Auskunft über etwaige Rückstände auf der Drahtoberfläche geben. Für Polymerrückstände auf der Oberfläche des Nanodrahtes würde man CH₂-Schwingungsbanden in den IR-Spektren erwarten, sofern sie mit der Resonanzfrequenz übereinstimmen. Das Auftreten solcher Banden wurde bei keinem spektroskopierten Nanodraht beobachtet.

Abschließende Bemerkung

Die in den IR-Spektren auftretenden Schwingungsbanden bei $\omega \approx 2855 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega \approx 2927 \text{ cm}^{-1}$ können als symmetrische bzw. asymmetrische CH₂-Streckschwingung der ODT-Moleküle identifiziert werden.

7.1.2 Simulationsergebnisse

Ergänzend zu den Experimenten wurden BEM-Simulationen von J. Aizpurua *et al.* durchgeführt [91]. In den Simulationen wird ein Nanodraht durch einen Zylinder mit hemisphärischen Enden modelliert (vgl. Abschnitt 2.3.1), auf dessen Oberfläche eine

²Man erwartet eine Reduktion der Transmission an der Position der Schwingungsfrequenz ω_{ODT} (siehe Abb. 3.6b).

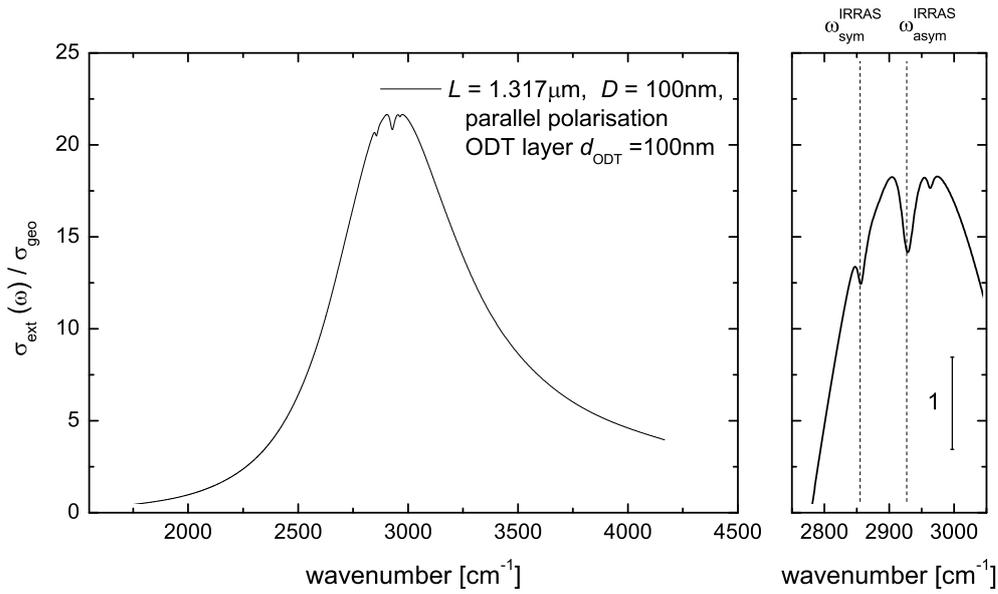


Abbildung 7.3: BEM-Simulationen: Relativer Extinktionsquerschnitt $r_\sigma(\omega) = \sigma_{\text{ext}}(\omega) / \sigma_{\text{geo}}$ eines zylinderförmigen Nanodrahtes der Länge $L = 1,317 \mu\text{m}$. Auch hier sind die Adsorbatschwingungen deutlich zu erkennen.

ODT-Lage adsorbiert ist. Die atomare Struktur der ODT-Moleküle wurde in den Simulationen vernachlässigt. Man betrachtet die ODT-Monolage als Material mit einer isotropen dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)_{\text{ODT}}$, welche aus IRRAS-Messungen extrahiert wurde (siehe Abschnitt 3.3.3). Hierbei werden die Absorptionsbanden durch Lorentzoszillatoren beschrieben und eine Hintergrundpolarisierbarkeit von $\epsilon_\infty = 1$ angenommen. Basierend auf diesen Parametern muss eine Dicke der ODT-Lage von 100 nm gewählt werden um einen ähnlichen spektralen Kontrast wie in den Experimenten (Schichtdicke der ODT-Monolage $d_{\text{ODT}} = 2,4 \text{ nm}$) zu erhalten. Potentielle Ursachen der unterschiedlich stark ausgeprägten Schwingungsbanden bei gleicher Schichtdicke werden in Abschnitt 7.3.3 ausführlich diskutiert.

Abbildung 7.3 zeigt den simulierten relativen Extinktionsquerschnitt $r_\sigma(\omega)$. Auch hier treten die asymmetrische $\omega_{\text{ODT,asym}} \approx 2920 \text{ cm}^{-1}$ und symmetrische $\omega_{\text{ODT,sym}} \approx 2858 \text{ cm}^{-1}$ CH_2 -Streckschwingung der adsorbierten ODT-Moleküle im IR-Spektrum auf.

7.2 Wechselwirkung von Plasmonen und Molekülschwingungen

Wie bereits im vorherigen Abschnitt angedeutet wurde, beeinflusst die Wechselwirkung zwischen plasmonischer und molekularer Anregung die Form der Adsorbatschwingungs-

banden. Je nach Phasenverhältnissen zwischen beiden Anregungen sind verschiedene Linienformen möglich, was im Folgenden diskutiert werden soll. Unter diesem Aspekt ist es notwendig die Bezeichnungen Absorption der Moleküle, Absorptionsbanden und andere fallen zu lassen und von Streuung an Molekülen bzw. Schwingungsbanden zu sprechen.

Experimentelle Daten

In Abbildung 7.4 ist der relative Extinktionsquerschnitt $r_{\sigma}(\omega)$ von Nanodrähten mit einer ODT-Monolage aufgetragen. In allen Spektren treten Plasmonenresonanzen und Adsorbatschwingungsbanden auf. Dass es sich um ODT-Schwingungsbanden handelt kann wiederum aus den Messungen in senkrechter Polarisation gefolgert werden. Hier erscheint kein Signal der Molekülschwingungen in den relativen Transmissionsspektren. Man beobachtet, dass für das maximale Signal der Adsorbatschwingung ($\sim 1,5\%$) eine gute Übereinstimmung zwischen ω_{res} und ω_{ODT} notwendig ist ($\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$ für $L \approx 1,4 \mu\text{m}$). Für minimal verstimmt³ Antennen ($L \approx 1,3 \mu\text{m}$ und $L \approx 1,5 \mu\text{m}$) fällt das Signal leicht ab und verschwindet für stark verstimmt Antennen ($L \approx 1,7 \mu\text{m}$) vollständig.

Betrachtet man die Linienform der Adsorbatschwingungen in Abhängigkeit von der Drahtlänge, so unterscheidet sie sich von den typischen lorentzförmigen Absorptionsbanden, wie sie beispielsweise in Reflexionsmessungen auftreten (siehe Abb. 3.6b). Im vorliegenden Fall ist die Linienform der Adsorbatschwingungen durch die Wechselwirkung der gestreuten elektromagnetischen Felder von Nanoantenne und Molekülen induziert. Die unterschiedliche spektrale Lage der Resonanzfrequenz ω_{res} in Bezug auf die Schwingungsbanden der Moleküle ω_{ODT} beeinflusst die elektromagnetische Kopplung zwischen Nanoantenne und Molekülen. Es kommt zu einer Veränderung der Linienform (siehe Abb. 7.4). Entscheidend für die Asymmetrie des Linienprofils ist also die Lage der Resonanzfrequenz ω_{res} im Verhältnis zur Schwingungsfrequenz der Moleküle ($\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$).

Dies kann in Analogie zur Wechselwirkung zwischen einem diskreten Zustand und einem Kontinuum von Zuständen betrachtet werden [104]. Auch hier kommt es aufgrund von Wechselwirkungen der Zustände zur Ausbildung asymmetrischer Linienformen, den Fano-Profilen (siehe Abschnitt 3.2). In den SEIRS-Messungen entspricht der diskrete Zustand der molekularen Anregung. Die plasmonische Anregung der Nanoantenne kann als ein Kontinuum von Zuständen aufgefasst werden. Die Kopplungsstärke wird durch die Phase der plasmonischen und molekularen Anregung bestimmt. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt nochmals Abbildung 7.4, so erkennt man für $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$ mehrere Bereiche abgeschwächter Extinktion an der Position der Schwingungsfrequenzen. In diesem Fall liegt eine gegenphasige Wechselwirkung der plasmonischen und molekularen Anregung vor. Die Adsorbatschwingungen entsprechen somit der resonanten Situation in der die Wechselwirkung beider Anregungen maximal ist und eine fanoartige Antiresonanz aufweist. Für $\omega_{\text{res}} \neq \omega_{\text{ODT}}$ findet man eine schwächere Wechselwirkung und eine stärkere

³Der Begriff „verstimmt“ gibt an, dass die Resonanzfrequenz der plasmonischen Anregung nicht mit der Molekülschwingung übereinstimmt.

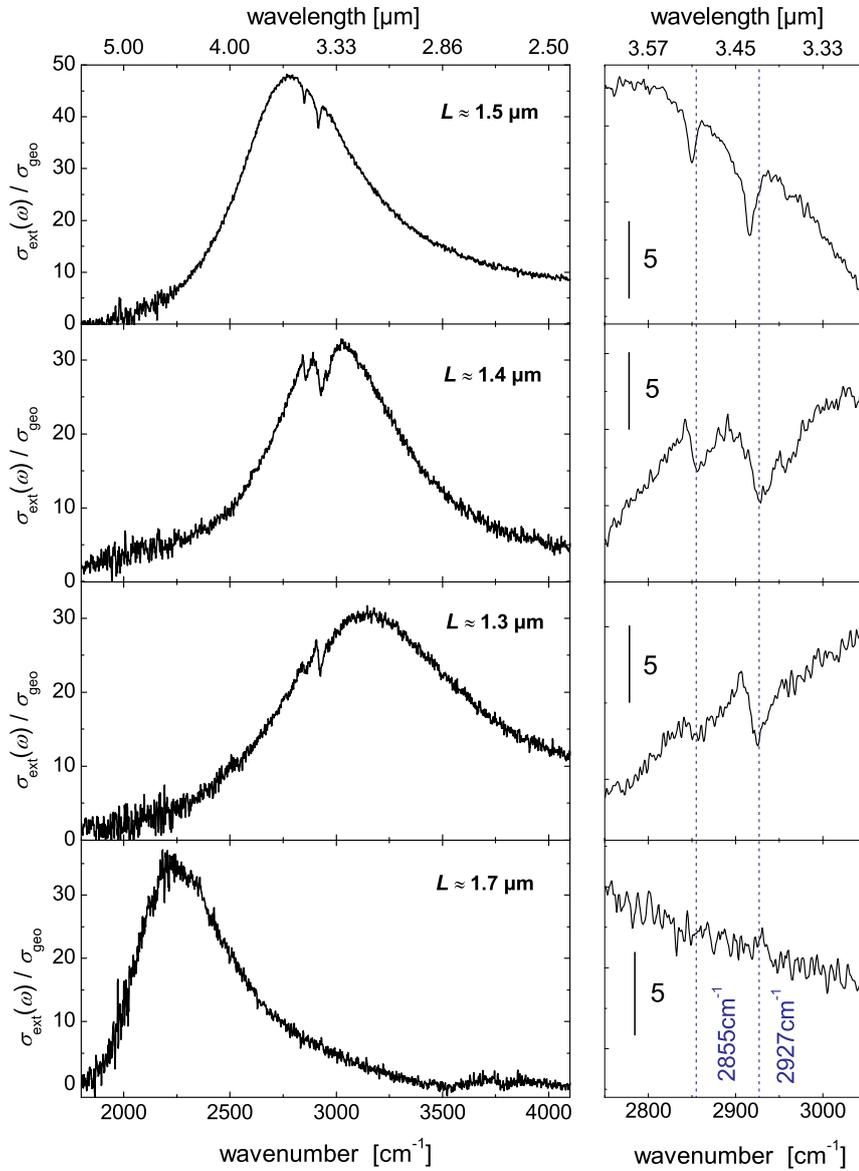


Abbildung 7.4: Relativer Extinktionsquerschnitt $r_{\sigma}(\omega) = \sigma_{\text{ext}}(\omega) / \sigma_{\text{geo}}$ (parallele Polarisati- on) verschieden langer Nanodrähte. Je nach Lage der Resonanzfrequenz zu den Adsorbatschwingungen ändert sich die Linienform: Es treten asymmetri- sche Linienformen auf.

asymmetrische Linienform, wie sie für $L \approx 1,3 \mu\text{m}$ und $L \approx 1,5 \mu\text{m}$ in den Spektren beobachtet werden kann.

Resultate aus BEM-Simulationen

Die experimentellen Ergebnisse werden durch Resultate aus BEM-Simulationen bestätigt (Abb. 7.5). Es wurden die in Abschnitt 7.1.2 beschriebenen Parameter zur Modellierung des Systems verwendet. In den Simulationen wurde die Länge der Nanodrähte so gewählt, dass die simulierten Antennenresonanzen den experimentellen Ergebnissen gleichen.⁴ Für den Nanodraht mit Resonanzfrequenz bei $\omega_{\text{res}} \approx 2785 \text{ cm}^{-1}$ weisen theoretische und experimentelle Daten verschiedene $r_{\sigma}(\omega)$ auf. Ein solcher Unterschied kann durch eine stärkere Fokussierung des Synchrotronstrahls verursacht worden sein (siehe Abschnitt 5.2.3). Des Weiteren weisen Experiment und BEM-Simulationen Unterschiede in der Intensität der ODT-Schwingungsbanden auf. Mögliche Ursachen werden in Abschnitt 7.3.3 diskutiert. Abgesehen von diesen Effekten zeigen experimentelle und theoretische Daten gute Übereinstimmung und weisen bezüglich des Linienprofils gleiches Verhalten auf. Für $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$ erhält man die maximale Signalstärke der Adsorbatschwingung. Die Frequenz der Schwingungsbände gleicht wiederum der Position abgeschwächter Extinktion (Antiresonanz), bei der sich plasmonische und molekulare Anregung gegenphasig überlagern. Für leicht verstimnte Antennen ($L = 1,385 \mu\text{m}$ und $L = 1,22 \mu\text{m}$) ist die Resonanzfrequenz verschoben. Man erhält im Vergleich zu $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$ abgeschwächte Signale, da hier die Feldverstärkung nicht mehr maximal ist. Gleichzeitig treten je nach $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ asymmetrische Linienformen aufgrund der unterschiedlichen Phasenverhältnisse zwischen plasmonischer und molekularer Anregung in Erscheinung. Wie zuvor diskutiert, können diese durch Fano-Profilen beschrieben werden.

Um den Kopplungsparameter q abzuschätzen, soll die spektrale Lage der asymmetrischen Streckschwingung ω_{asym} betrachtet werden. Mit einer einfachen Rechnung bestimmt man das Maximum des Fano-Profiles (Gleichung 3.2) zu $\text{Max}(\omega_0 + (\Gamma/q) | 1 + q^2)$ und das Minimum zu $\text{Min}(\omega_0 - \Gamma q | 0)$.⁵ Da in den IRRAS-Messungen keine Kontinuum vorliegt ($q = 0$), entspricht $\omega_{\text{asym}}^{\text{IRRAS}} = \omega_0$. In den SEIRS-Messungen liegt eine Kopplung vor ($q \neq 0$) und es gilt $\omega_{\text{asym}}^{\text{SEIRS}} = \omega_0 + (\Gamma/q)$. Diese Position kann in den relativen Extinktionsspektren den *dips*⁶ zugeordnet werden (siehe Abb. 7.4 und Abb. 7.5). Betrachtet man den Fall $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$, so stimmt $\omega_{\text{asym}}^{\text{SEIRS}}$ mit $\omega_{\text{asym}}^{\text{IRRAS}}$ übereinstimmt. Hieraus folgt, dass $|q| \rightarrow \infty$ gelten muss. Im Fall leicht verstimnter Antennen, stimmen $\omega_{\text{asym}}^{\text{IRRAS}}$ und $\omega_{\text{asym}}^{\text{SEIRS}}$ nicht mehr überein, man erhält endliche q . Die stärkste Kopplung wird also durch $|q| \rightarrow \infty$ beschrieben. Aufgrund der Ungenauigkeit in den Messungen war eine quantitative Abschätzung nicht möglich.

⁴Ein Vergleich zu der abgeschätzten Länge und der Länge, die man aus den Simulationen erhält, weist nochmals auf den Näherungscharakter von Gleichung 2.21 und Gleichung 2.45 hin.

⁵Im Falle von $q = 0$ findet man nur ein Minimum. Für große q dominiert das Maximum, da dieses mit $1 + q^2$ anwächst, während das Minimum bei 0 verharrt. Da die Grundlinie bei 1 liegt (siehe Gleichung 3.2) ist somit nur die Änderung des Maximums augenscheinlich.

⁶Als *dip* soll die durch die Adsorbatschwingungen abgeschwächte relative Extinktion bezeichnet werden.

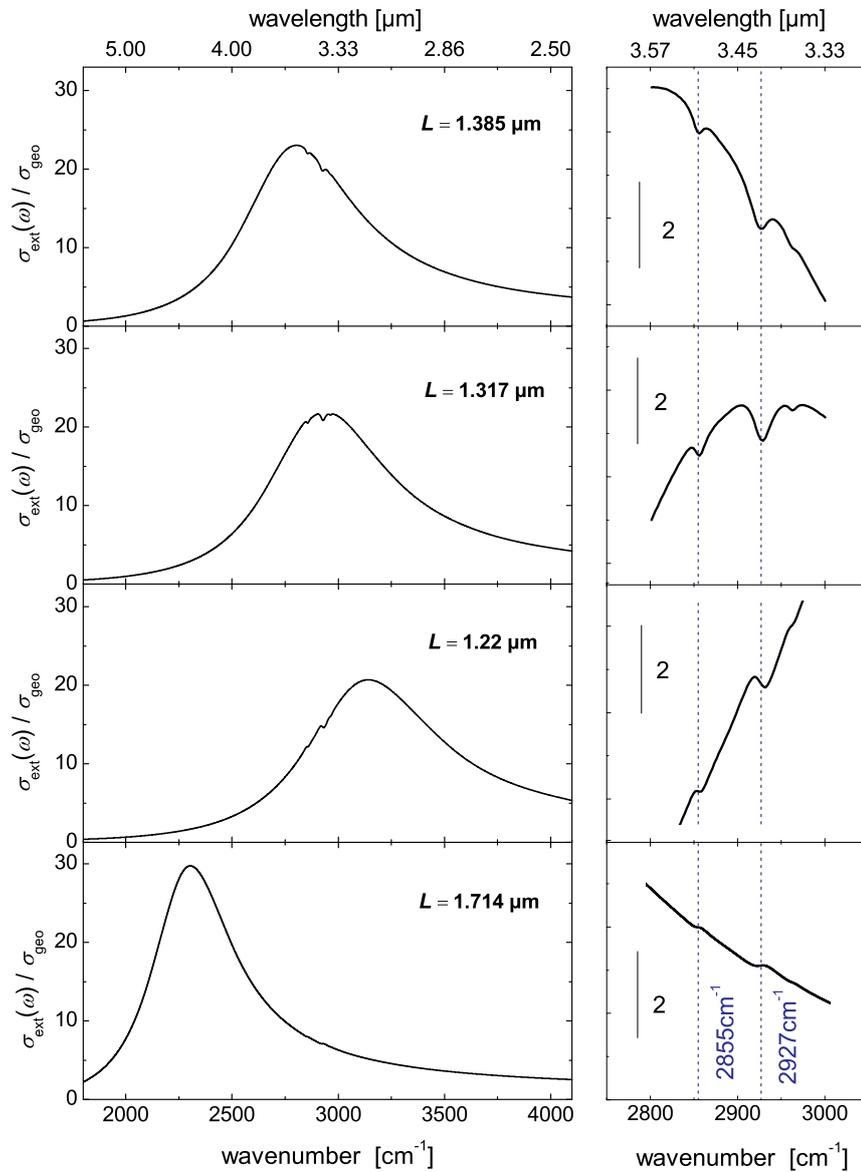


Abbildung 7.5: BEM-Simulationen: Relativer Extinktionsquerschnitt $r_{\sigma}(\omega) = \sigma_{\text{ext}}(\omega) / \sigma_{\text{geo}}$ (parallele Polarisation) für Nanodrähte mit Durchmesser $D = 100$ nm und verschiedenen Längen L . Die ODT-Schicht ($d_{\text{ODT}} = 100$ nm) wurde mit einer isotropen dielektrischen Funktion (Abschnitt 3.3.3) beschrieben. Wie in den experimentellen Daten, treten je nach Lage der Resonanzfrequenz zu den Adsorbatschwingungen unterschiedliche Linienformen auf.

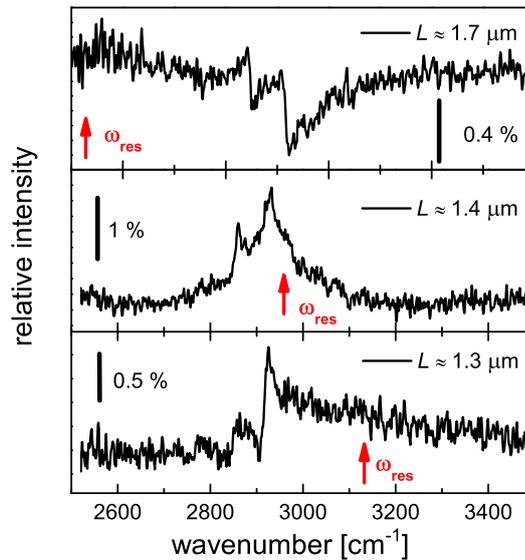


Abbildung 7.6: Aufgetragen ist die grundlinienkorrigierte (siehe Abschnitt 7.3.1) relative Transmission über der Wellenzahl für Nanodrähte verschiedener Länge L . Je nach Lage der Resonanzfrequenz (indiziert durch rote Pfeile) relativ zu ω_{ODT} ändert sich die Linienform.

Abschließende Betrachtung

Um die Wechselwirkung zwischen molekularer und plasmonischer Anregung herauszuarbeiten wird in Abbildung 7.6 die Linienform der Adsorbatschwingungen für verschiedene $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ dargestellt. Die Resonanzfrequenz der Nanoantenne ist durch rote Pfeile gekennzeichnet. Bei allen Kurven handelt es sich um grundlinienkorrigierte⁷ experimentelle Daten.

Deutlich zu erkennen sind die Fano-Profile, die sich für unterschiedliche Positionen der Resonanzfrequenz verschieben. Wie zuvor diskutiert wurde, erhält man für $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$ eine Antiresonanz. Für $\omega_{\text{res}} > \omega_{\text{ODT}}$ ist die Asymmetrie der Linienformen entgegengesetzt der Asymmetrie für $\omega_{\text{res}} < \omega_{\text{ODT}}$. Für hinreichend $\omega_{\text{res}} \lesssim \omega_{\text{ODT}}$ ist keine Wechselwirkung mehr zu erwarten. Man würde das bekannte Lorentzprofil erhalten. In den Experimenten kann dieser Fall nicht beobachtet werden, da mit wachsendem $|\omega_{\text{res}} - \omega_{\text{ODT}}|$, die Signalstärke der ODT-Banden schnell abnimmt.

Wie bereits dargestellt, findet man die asymmetrischen Linienformen der Adsorbatschwingungen auch in BEM-Simulationen wieder. Dies läßt den Schluss zu, dass die Kopplung zwischen plasmonischer und molekularer Anregung durch elektromagnetische Wechselwirkung dominiert wird. Beiträge von chemischen Effekten (beispielsweise dynamischer Ladungstransfer), wie sie aus SERS-Experimenten bekannt sind [97, 98], können vernachlässigt werden.

⁷Zur Vorgehensweise siehe Abschnitt 7.3.1.

7.3 Quantitative Betrachtung: Verstärkungsfaktoren

In den vorherigen Abschnitten wurde der Verstärkungseffekt qualitativ behandelt. Für quantitative Aussagen ist die Bestimmung eines Verstärkungsfaktors unabdingbar. Als Verstärkungsfaktor $\nu = I_{\text{aktiv}}/I_{\text{inaktiv}}$ sei der Quotient der Adsorbatsignalstärke im verstärkten Fall I_{aktiv} (Übereinstimmung von plasmonischer und molekularer Anregung, $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$, SEIRS-aktiv) und dem nicht verstärkten Fall I_{inaktiv} (vollständige Verstimmung von plasmonischer und molekularer Anregung, $\omega_{\text{res}} \ll \omega_{\text{ODT}}$ bzw. $\omega_{\text{res}} \gg \omega_{\text{ODT}}$, SEIRS-inaktiv) definiert. Die Bezeichnung SEIRS-inaktiv bzw. SEIRS-aktiv bezieht sich im Folgenden auf die CH_2 -Schwingungsbanden.⁸

7.3.1 Signalstärke der Adsorbatschwingung

Grundlegend für die Abschätzung eines Verstärkungsfaktors ist das Abschätzen der Adsorbatsignalstärke⁹ I_{ODT} aus den experimentellen Daten. Da es sich bei SEIRS-Messungen um relative Transmissionsmessungen handelt, kann man I_{ODT} als die relative Änderung der Transmission auffassen, also $I = \Delta T/T_0$.

Grundlinienkorrektur der experimentellen Daten

Da sich die Schwingungsbanden in der Antennenresonanz befinden, muss eine Grundlinienkorrektur durchgeführt werden. Um den Einfluss der ODT-Schwingungsbanden auf die Antennenresonanz zu eliminieren, wird der spektrale Bereich um die CH_2 -Schwingungsbanden aus den Spektren entfernt. Anschließend passt man ein asymmetrisches Linienprofil (siehe Abschnitt 6.1.2) der Plasmonenresonanz an. Je nach dem welcher spektrale Bereich von der Anpassung ausgeschlossen wird, führt dies zu unterschiedlichen I_{ODT} . Abbildung 7.7 zeigt dies exemplarisch für einen Nanodraht der Länge $L \approx 1,4 \mu\text{m}$. Es ist also möglich unterschiedliche Signalstärken durch die Wahl des entfernten spektralen Bereiches zu erzeugen. Aus diesem Grund wird eine Näherung zur Bestimmung der Signalstärke eingeführt, welche im Folgenden als Minimum-Maximum-Näherung bezeichnet wird. In dieser Näherung sei die Signalstärke der Schwingungsbanden als Differenz maximaler und minimaler Transmission (siehe Abb. 7.8) definiert.

Um in Abbildung 7.6 eine einheitliche Basis für alle Nanodrähte zu schaffen, wurde in den jeweiligen relativen Transmissionsspektren der Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} von der Anpassung ausgeschlossen. Innerhalb dieses spektralen Bereiches fällt die Signalstärke der CH_2 -Schwingungsbanden zu beiden Seiten auf 0 ab. Die Grenzen wurden aus IRRAS-Messungen (siehe Abschnitt 3.3.3) bestimmt. Es sei hier betont, dass die Linienform in Abbildung 7.6 aufgrund der diskutierten Problematik mit Vorsicht betrachtet werden muss.

⁸Die Bezeichnung SEIRS-aktiv bzw. SEIRS-inaktiv ist abhängig von der Wahl des Bezugspunktes. So ist beispielsweise der in Abbildung 7.1 gezeigte Nanodraht ($L \approx 2 \mu\text{m}$) für $\omega \approx 3000$ SEIRS-inaktiv, für $\omega \approx 2050 \text{ cm}^{-1}$ aber SEIRS-aktiv.

⁹Sollen sowohl die Signalstärken der asymmetrischen Streckschwingung I_{asym} und der symmetrischen Streckschwingungen I_{sym} der ODT-Moleküle erwähnt werden, schreibt man I_{ODT} .

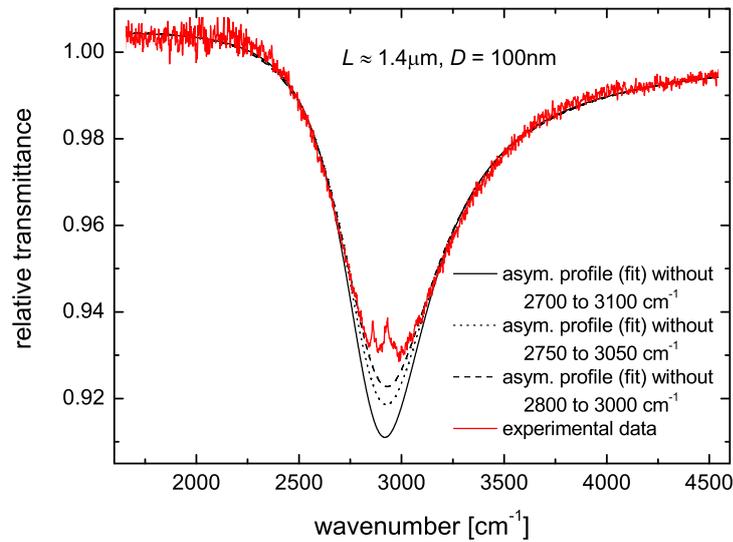


Abbildung 7.7: Anpassen von asymmetrischen Linienprofilen an die Plasmonenresonanz (experimentelle Daten). Die Extinktion hängt stark von der Wahl des Anpassungsbereiches ab.

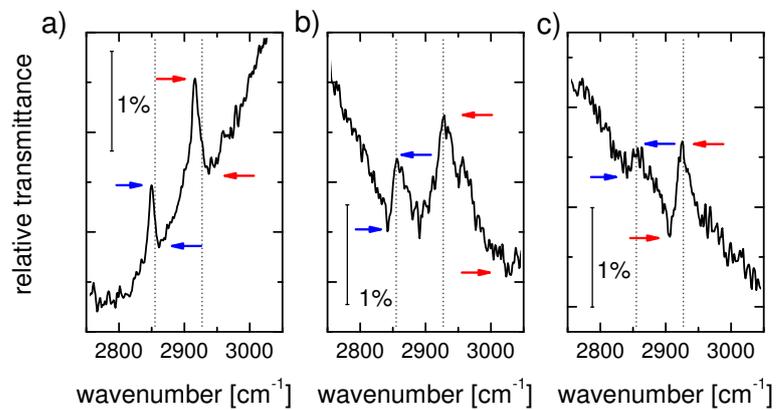


Abbildung 7.8: Minimum-Maximum-Näherung. a) $\omega_{\text{res}} < \omega_{\text{ODT}}$ b) $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$ c) $\omega_{\text{res}} > \omega_{\text{ODT}}$. Die roten Pfeile indizieren jeweils die Signalstärke der asymmetrischen CH_2 -Schwingungsbanden, die blauen Pfeile die der symmetrischen CH_2 -Schwingungsbanden.

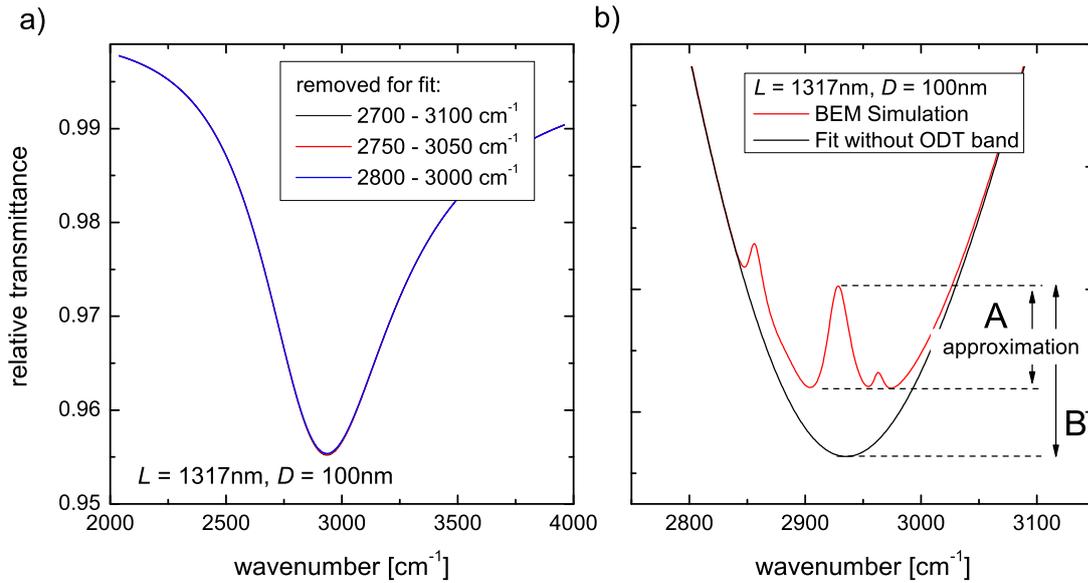


Abbildung 7.9: a) Anpassen eines asymmetrischen Linienprofils an die Plasmonenresonanz (BEM-Simulationsdaten). Es wurden unterschiedliche spektrale Bereiche um die CH_2 -Schwingungsbanden entfernt. b) Anpassung (schwarze Kurve) und Plasmonenresonanz mit ODT-Schwingungsbanden (rote Kurve) im Vergleich. In der Minimum-Maximum-Näherung (A) liest man zu kleine Signalstärken ab.

Näherungen zu Bestimmung der Signalstärke

Die Resultate aus BEM-Simulationen eignen sich für eine Abschätzung des Fehlers der Minimum-Maximum-Näherung. Hierzu schätzt man unter Annahme eines kreisförmigen Messpunktes ($D_{\text{spot}} = 8,33 \mu\text{m}$) die relative Transmission aus dem simulierten relativen Extinktionsquerschnitt $r_\sigma(\omega)$ ab und führt eine Grundlinienkorrektur durch.

Wie in Abbildung 7.9a zu erkennen ist, hat die Breite des entfernten spektralen Bereiches im Gegensatz zu den experimentellen Daten keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Anpassung¹⁰. Die eindeutige Anpassung an die theoretischen Daten erlaubt eine Grundlinienkorrektur, so dass die CH_2 -Signalstärken abgelesen werden können.

Abbildung 7.10 fasst die Ergebnisse zusammen. Es wird die normierte Signalstärke der Adsorbatschwingungen über dem Verhältnis $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ aufgetragen. Das Verhältnis $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ trägt der Tatsache Rechnung, dass bei gegebener Resonanzfrequenz die symmetrische und asymmetrische CH_2 -Schwingungsbande unterschiedlich verstärkt werden¹¹.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Signalstärken aus der Minimum-Maximum-Näherung

¹⁰ Strahlinstabilitäten, Auftreten höherer Schwingungsmoden, Rauschen *etc.* verhindern eine eindeutige Anpassung an die experimentellen Daten.

¹¹ Die Adsorbate erfahren unterschiedliche starke verstärkte Felder.

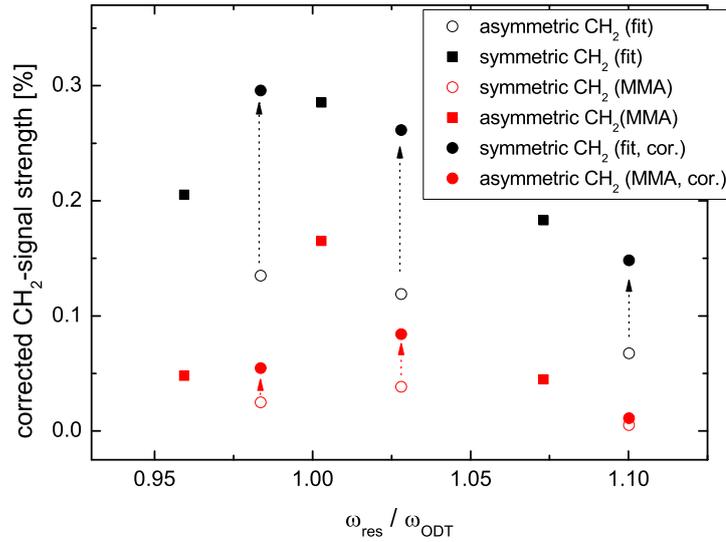


Abbildung 7.10: Vergleich der Minimum-Maximum-Näherung (MMA, rote Symbole) mit Resultaten der Anpassung (*fit*, schwarze Symbole). Die Bedeutung der korrigierten Werte (*cor.*) ist im Text erläutert.

systematisch geringere Werte aufweisen (rote Symbole), was aus Abbildung 7.9b verständlich wird. Um eine bessere Datenlage zu erhalten wurden die Intensitäten der symmetrischen Schwingungsbanden auf die der asymmetrischen korrigiert¹². Man erhält so die schwarz ausgefüllten Symbole in Abbildung 7.10. Aufgrund der maximalen Feldverstärkung für $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$ erwartet man für $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}} = 1$ die maximale Signalstärke der CH₂-Schwingungsbanden¹³. In Abbildung 7.10 findet man für die symmetrische Streckenschwingung (grundlinienkorrigierte Daten) die maximale Signalstärke bei $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}} \approx 0,98$, was wiederum in der Methode der Grundlinienkorrektur liegt. Ist $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{sym}} \approx 0,98$, so gilt $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{asym}} \approx 1$, die asymmetrische Schwingungsbande ist maximal verstärkt. Die Verstärkung der asymmetrischen Schwingungsbande führt zu einem leichten Anheben der Grundlinie im Bereich der symmetrischen Schwingung, was in einer scheinbar größeren Signalstärke der symmetrischen Schwingung resultiert.

Des Weiteren soll die Peakfläche der Schwingungsbanden zwischen 2800 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} betrachtet werden. Es ist zu beachten, dass es sich hier um die Fläche aller CH₂- und CH₃-Schwingungsbanden handelt. Bei dieser Näherung wird vernachlässigt, dass sich je nach $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ die Verstärkung ändert. Vergleicht man die Intensitätsverhältnisse der IRRAS- und SEIRS-Messungen ($I_{\text{IRRAS}/\text{SEIRS}} = I_{\text{IRRAS}}/I_{\text{SEIRS}} \approx 0,97$, gemittelte asymmetrische und symmetrische Signalstärke) mit dem Flächenverhältnis ($A_{\text{IRRAS}/\text{SEIRS}} = A_{\text{IRRAS}}/A_{\text{SEIRS}} \approx 1,09$), erhält man ähnliche Werte. Ursache der

¹²Multiplikation mit dem Verhältnis $I_{\text{sym}}/I_{\text{asym}} \approx 0,455$ aus den IRRAS-Messungen

¹³Eigentlich nicht exakt für $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}} = 1$, sondern für minimal größere Verhältnisse [3, 49]. Da diese Verschiebung nicht aufgelöst werden kann, wird sie im Folgenden vernachlässigt.

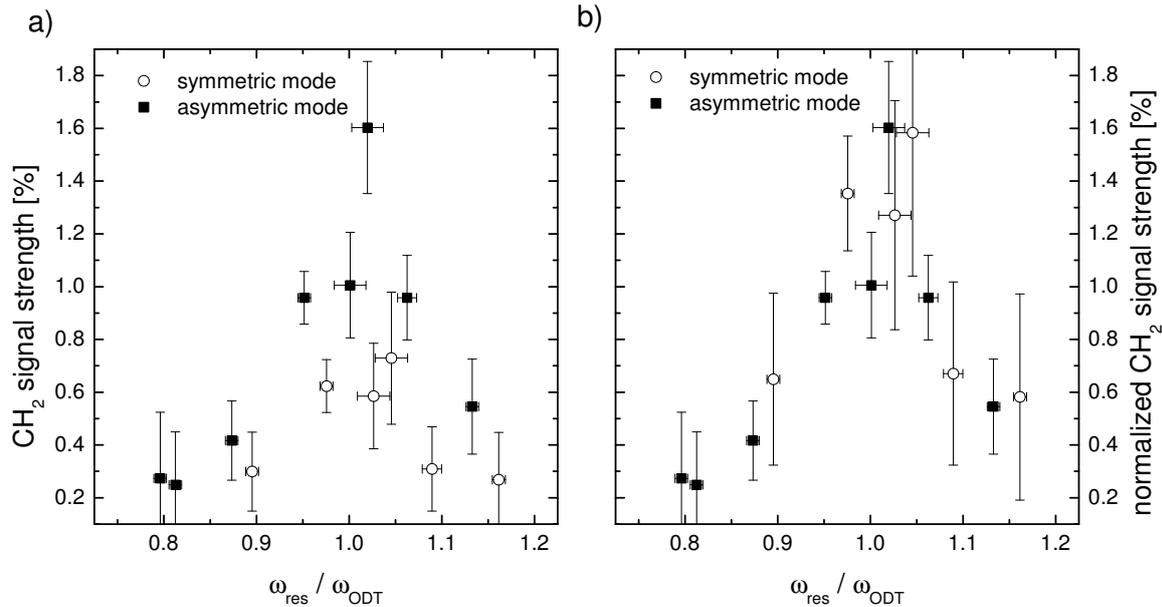


Abbildung 7.11: a) Aus den relativen Transmissionsspektren abgelesene Signalstärken (Minimum-Maximum-Näherung) aufgetragen über dem Verhältnis $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$. Das Verhältnis $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ trägt der Tatsache Rechnung, dass bei gegebener Resonanzfrequenz der Antenneresonanz die symmetrische und asymmetrische Schwingungsbande unterschiedlich verstärkt werden. b) Normierte Signalstärke: Die Signalstärke der symmetrischen Schwingungsbande aus den SEIRS-Messungen wurde mit dem Verhältnis $I_{\text{asym}}^{\text{IRRAS}}/I_{\text{sym}}^{\text{IRRAS}}$ aus den IRRAS Messungen (Abschnitt 3.3.3) normiert.

Abweichung ist die von $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ abhängige Feldverstärkung.

Die Betrachtung der Signalstärke und der Fläche liefern ähnliche Ergebnisse. In der Minimum-Maximum-Näherung werden systematisch zu geringe Signalstärken abgelesen. Da allerdings eine Grundlinienkorrektur der experimentellen Daten zu größeren Fehlern führt, wird die Adsorbatsignalstärke im Folgenden in der Minimum-Maximum-Näherung bestimmt (siehe Abb. 7.8). Dieser Fehler kann mit den hier gewonnenen Erkenntnissen später korrigiert werden.

Signalstärke in Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz

Eine Übersicht über die extrahierten ODT-Signalstärken in Abhängigkeit von dem Quotienten $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ bietet Abbildung 7.11. Es ist deutlich zu erkennen, dass nur im Fall einer Übereinstimmung von plasmonischer und molekularer Anregung verstärkte Signale auftreten. Ein Maximum wird für $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$ erreicht. Bei einer leichten Verstimmung fallen die Signalstärken ab, bis sie für vollständig verstimmte Nanodrähte ($\omega_{\text{res}} \ll \omega_{\text{ODT}}$ bzw. $\omega_{\text{res}} \gg \omega_{\text{ODT}}$) verschwinden. Den gleichen Trend beschreiben die aus BEM-Simulationen gewonnenen Ergebnisse, was wiederum auf die elektromagnetische Natur

der Verstärkung schließen läßt. Des Weiteren werden symmetrische und asymmetrische CH₂-Streckschwingungen in gleicher Weise verstärkt. Bezüglich der Verstärkung liegt keine Anisotropie vor.

Signale der CH₃-Gruppen

Ausgehend von IRRAS-Messungen würde man das Auftreten von CH₃-Schwingungen in den IR-Spektren erwarten (siehe Abb. 3.6b). Dies ist nicht der Fall. Nimmt man an, dass CH₃- und CH₂-Banden in gleichem Maße verstärkt werden, so errechnet man für die betrachteten Drähte CH₃-Signalstärken, die zumeist im Rauschen verschwinden. Außer für den Nanodraht der Länge $L \approx 1,4 \mu\text{m}$ kann die asymmetrische CH₃-Schwingungsbande von ODT nicht in den relativen Transmissionspektren beobachtet werden.

7.3.2 Abschätzen eines Verstärkungsfaktors

Eine erste Abschätzung eines Verstärkungsfaktors kann mit den Adsorbatsignalstärken I_{ODT} aus Abschnitt 7.3.1 durchgeführt werden. Hierzu soll der Nanodraht (Länge $L \approx 1,4 \mu\text{m}$) in Abbildung 7.4 betrachtet werden. Aus den relativen Transmissionsmessungen in paralleler Polarisation (SEIRS-aktiv) erhält man für die asymmetrische CH₂-Schwingungsbande $I_{\text{asym}}^{\text{aktiv}} = \Delta T/T \approx 1,6\%$. Im SEIRS-inaktiven Fall (senkrechte Polarisation) verschwindet das Adsorbatsignal im Rauschen. Als maximale Signalstärke der unverstärkten CH₂-Schwingung nimmt man $I_{\text{asym}}^{\text{inaktiv}} = \Delta T/T_0 \approx 0,18\%$ an (Rauschen). Somit ergibt sich ein Verstärkungsfaktor von $\nu \approx 100$. Es ist offensichtlich, dass es sich bei diesem Wert um einen minimalen Verstärkungsfaktor handelt, da die Signalstärke im SEIRS-inaktiven Fall nur grob abgeschätzt werden kann. Zur Verbesserung der Abschätzung zieht man die Oszillatorstärken der Adsorbatschwingungen aus IRRAS-Messungen (Abschnitt 3.3.3) heran. Dies soll im Folgenden diskutiert werden.

Vergleich mit Referenzmessung (IRRAS-Messung)

Da ein direkter Vergleich der Signalstärken im SEIRS-aktiven und SEIRS-inaktiven Fall nicht möglich ist, schätzt man eine Signalstärke für den inaktiven Fall $I^{\text{inaktiv, calc}}$ aus Referenzmessungen ab. Als Referenz dient die in Abschnitt 3.3.3 vorgestellte IRRAS-Messung. Die Vorgehensweise ist wie folgt: Aus den IRRAS-Messungen extrahiert man die relative Reflexionsänderung $\Delta R/R_0$ der ODT-Schwingungen und berechnet daraus die Oszillatorstärken. Aus diesen Oszillatorstärken lässt sich eine relative Transmissionsänderung $(\Delta T/T_0)_{\text{calc}}$ abschätzen. Die abgeschätzte Transmissionsänderung kann dann mit experimentellen Resultaten der SEIRS-Messungen verglichen werden.

Die ODT-Monolage wird im Folgenden als dünne Schicht betrachtet, so dass die Dünnschichtnäherungen aus Abschnitt 3.4 angewendet werden dürfen. Die durch das Adsorbat induzierte Reflexionsänderung (streifender Einfall, p-Polarisation) in den IRRAS-Messungen wird durch

$$\frac{\Delta R}{R_0} \approx 4d_a \frac{\omega \sin^2(\vartheta)}{c \cos(\vartheta)} \Im \left(-\frac{1}{\epsilon_{a,\perp}} \right) \quad (7.1)$$

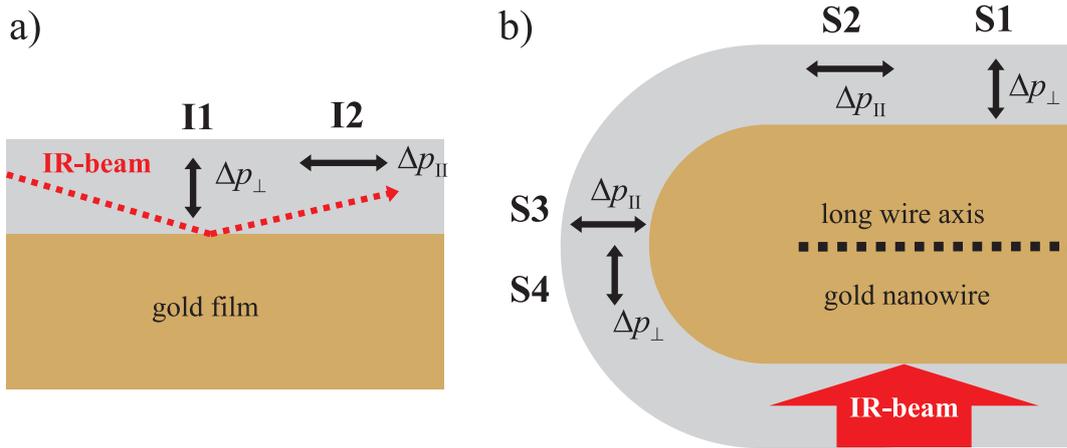


Abbildung 7.12: Schematische Darstellung der Beiträge verschiedener Dipolmomente Δp zum IR-Signal. Die Adsorbatschicht ist grau markiert und der IR-Strahl nicht maßstabsgetreu eingezeichnet. a) IRRAS-Geometrie: Es trägt nur eine Änderung des Dipolmoments ($\Delta p_{\perp,I1}$) senkrecht zur Oberfläche bei. Eine Änderung des Dipolmoments parallel zur Oberfläche ($\Delta p_{\parallel,I2}$) liefert aufgrund von Spiegelladungen keinen Beitrag. b) SEIRS-Messungen: Die angegebene Änderung des Dipolmoments (senkrecht \perp bzw. parallel \parallel) ist jeweils in Bezug zur langen Drahtachse (gestrichelte Linie) angegeben. S2 und S4 liefern keinen Beitrag zum IR-Signal, da wiederum Spiegelladungen auftreten. S1 und S3 können potentiell einen Beitrag liefern. Aufgrund des experimentellen Aufbaus (Messung in paralleler Polarisation) kann S1 allerdings nicht angeregt werden. In dieser speziellen Geometrie entspricht Δp_{\perp} aus den IRRAS Messungen Δp_{\parallel} aus den SEIRS-Messungen.

angenähert. Für kleine Imaginärteile von $\epsilon_{a,\perp}$ gilt $\Im\left(-\frac{1}{\epsilon_{a,\perp}}\right) = \Im(\epsilon_{a,\perp})$. Im Modell dünner Schichten beschreibt man die Transmissionsänderung (senkrechter Einfall, p-Polarisation) durch

$$\frac{\Delta T}{T_0} \approx 2d_a \frac{\omega}{c} \frac{1}{(n_s + 1)} \Im(\epsilon_{\parallel}) \quad (7.2)$$

mit den in Abschnitt 3.4 angegebenen Parametern.

Abbildung 7.12 zeigt zusammenfassend welche Änderung des Dipolmomentes in der jeweiligen Messgeometrie zu einer Änderung des Adsorbatsignals führt. Wie leicht zu erkennen ist, tragen in den Reflexionsmessungen nur Schwingungen mit einer Änderung des Dipolmomentes senkrecht zur Oberfläche zum Signal bei. In den Transmissionsmessungen führt nur eine Änderung des Dipolmomentes senkrecht zur Einfallrichtung (parallel zur langen Drahtachse) zu einer Transmissionsänderung. Es sei angenommen, dass überwiegend Moleküle, die an den Drahtenden lokalisiert sind, zum verstärkten Signal beitragen (siehe Abb. 7.13). Dies erlaubt den parallelen Anteil der dielektrischen

Funktion $\epsilon_{a,\parallel}^T$ in den Transmissionsmessungen dem senkrechten Anteil der dielektrischen Funktion in den Reflexionsmessungen $\epsilon_{a,\perp}^R$ gleichzusetzen ($\epsilon_{a,\perp}^R = \epsilon_{a,\parallel}^T$). Somit erhält man die abgeschätzte relative Transmissionsänderung

$$\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\text{calc}} \approx \left(\frac{\Delta R}{R}\right) \frac{1}{2(n_s + 1)} \frac{\cos(\vartheta)}{\sin^2(\vartheta)}. \quad (7.3)$$

Legt man die experimentellen Parameter der IRRAS-Messungen ($\vartheta = 83^\circ$, $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{asym}} \approx 0,34\%$ bzw. $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{sym}} \approx 0,14\%$) und der SEIRS-Messungen ($n_s \approx 1,41$) zugrunde, so schätzt man eine relative Transmissionsänderung von $\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\text{asym}}^{\text{cal}} \approx 0,0087\%$ bzw. $\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\text{sym}}^{\text{cal}} \approx 0,0035\%$ ab. Diese Abschätzung setzt voraus, dass in beiden Messungen die gleiche Anzahl von Molekülen zum Signal beitragen.

Adsorptionsplätze und experimenteller Aufbau

Zieht man in Betracht, dass in IRRAS- und SEIRS-Messungen eine unterschiedliche Anzahl von ODT-Molekülen zu den CH_2 -Signalen beitragen, müssen Korrekturfaktoren zur Abschätzung der Verstärkung eingeführt werden.

Zuerst muss die Adsorption der ODT-Moleküle auf den Oberflächen der Gold-Nanodrähte (SEIRS-Messungen) und des Goldfilmes (IRRAS-Messungen) diskutiert werden. Für den Goldfilm darf eine Au(111) Oberfläche vorausgesetzt werden. Wie in Abschnitt 3.3.1 gesehen, bilden die adsorbierten ODT-Moleküle auf einer solchen Goldoberflächen eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ Struktur mit dem Abstand von $a_{S-S} \approx 4,97\text{\AA}$ zweier Schwefelatome. Die Fläche pro ODT-Molekül beträgt $A_{\text{ODT, single}}^{\text{Au}(111)} \approx 21,6\text{\AA}^2$. Die Nanodrähte hingegen wachsen bevorzugt entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung. Die Adsorption von Alkanthiolen ist auf einer solchen Goldoberfläche leicht verschieden, man erhält hier eine Fläche von $A_{\text{ODT, single}}^{\text{Au}(110)} \approx 23,5\text{\AA}^2$ pro Molekül. Dies bedeutet, dass bei gleicher Fläche die $\sim 1,09$ fache Anzahl von ODT-Molekülen auf dem Nanodraht im Verhältnis zum Goldfilm adsorbieren.

Des Weiteren muss das Bedeckungsverhältnis $f = A_{\text{ODT}}/A_{\text{spot}}$ (Fläche mit ODT-Molekülen A_{ODT} , vom IR-Strahl ausgeleuchtete Fläche A_{spot}) berücksichtigt werden. Während in den vorgestellten IRRAS-Messungen ein Bedeckungsverhältnis von $f_{\text{eff}}^{\text{IRRAS}} = 1$ vorliegt, muss das Bedeckungsverhältnis $f_{\text{eff}}^{\text{SEIRS}}$ im Fall der SEIRS-Messungen eingehender diskutiert werden.

Aufgrund der hohen Affinität von Schwefel für Edelmetalle, adsorbieren die ODT-Moleküle ausschließlich auf dem Gold-Nanodraht und nicht auf dem Substrat. Betrachtet man einen Nanodraht mit näherungsweise hemisphärischen Enden, so ist die Fläche, welche zur ODT-Adsorption zur Verfügung steht, durch $A_{\text{wire}} = \pi D(L - D) + \pi D^2$ gegeben. Im Vergleich zur ausgeleuchteten Fläche $A_{\text{spot}} = \pi(8,33\text{ }\mu\text{m}/2)^2$ also nur ein Bruchteil. Allerdings tragen nicht alle auf dem Gold-Nanodraht adsorbierten ODT-Moleküle in

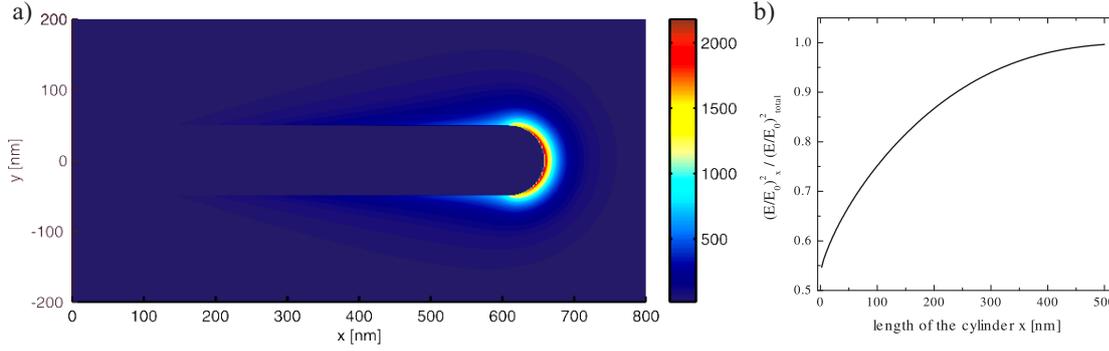


Abbildung 7.13: a) Intensitätsverteilung $|E_{\text{loc}}(\omega_{\text{res}})/E_0(\omega_{\text{res}})|^2$ einer in Resonanz schwingender Nanoantenne ($L = 1,317 \mu\text{m}$, $D = 100 \text{ nm}$). Es handelt sich hierbei um einen Querschnitt durch den Mittelpunkt des Zylinders. Dargestellt ist eine Hälfte der Antenne ($x > 0$), die andere Hälfte ($x < 0$) ergibt sich durch Spiegelung. b) Anteil der Feldverstärkung $(E_{\text{loc}}(\omega_{\text{res}})/E_0(\omega_{\text{res}}))_x^2 / (E_{\text{loc}}(\omega_{\text{res}})/E_0(\omega_{\text{res}}))_{\text{total}}^2$ in Abhängigkeit wieviel des Drahtes zum Signal beiträgt. $x = 0 \text{ nm}$ bedeutet, dass ausschließlich die Drahtenden zur Verstärkung beitragen, für $x = 608 \text{ nm}$ trägt der ganze Draht zur Verstärkung bei.

gleichem Maße zur Verstärkung des CH_2 -Schwingungsbanden bei. Es existieren ausgezeichnete Adsorptionsplätze, wie man Abbildung 7.13a entnimmt. So liefern Moleküle an den Drahtenden einen wesentlich größeren Beitrag zur Signalstärke als Moleküle entlang des Nanodrahtes, da an den Drahtenden die Intensität des lokalen elektrischen Feldes wesentlich größer ist. Eine Betrachtung der Intensitätsverteilung zeigt, dass etwa 55% der Intensität des lokalen elektrischen Feldes an den Drahtenden konzentriert ist (Abb. 7.13b). Im Folgenden sei angenommen, dass nur ODT-Moleküle, die sich an den Drahtenden befinden zur Verstärkung des Adsorbatsignals beitragen. Somit erhält man ein effektives Bedeckungsverhältnis von $f_{\text{eff}}^{\text{SEIRS}} = \pi D^2 / A_{\text{spot}} = 0,000576$. Unter diesen Annahmen tragen ungefähr 130 000 Moleküle zum verstärkten Signal bei.

Die Annahme eines Zylinders mit hemisphärischen Enden ist nur begrenzt vertretbar. Ein Blick auf die tatsächliche Morphologie der Drahtenden (Abb. 4.2) zeigt, dass diese Annahme nur eine Näherung darstellen kann. Insbesondere an der Bruchseite der Nanodrähte treten von Draht zu Draht variierende, zum Teil undefinierte Formen auf. Zum einen führt dies zu Veränderung des effektiven Bedeckungsfaktors $f_{\text{eff}}^{\text{SEIRS}}$. Zum anderen treten durch die unterschiedliche Form der Drahtenden modifizierte Feldverstärkungen im Nahfeld des Nanodrahtes auf (siehe Abb. 2.18). Dies erschwert einen Vergleich mit theoretischen Ergebnissen (siehe Abschnitt 7.3.3).

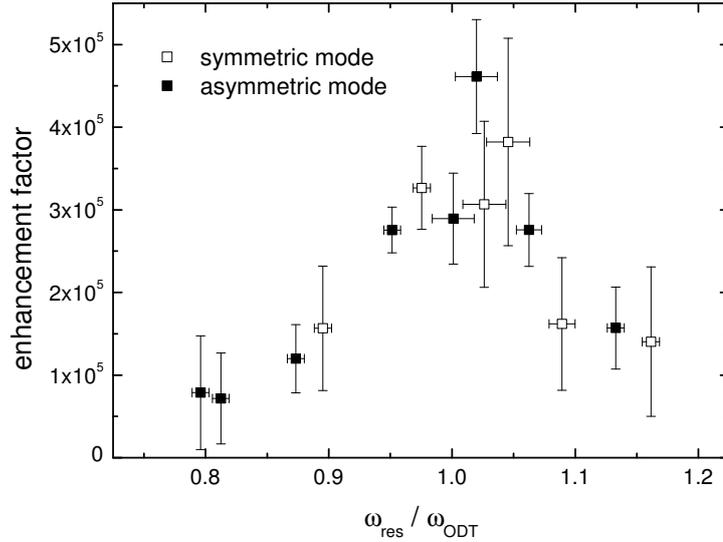


Abbildung 7.14: Verstärkungsfaktoren der spektroskopierten Nanodrähte über $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$.

SEIRS-Verstärkungsfaktor

Mit den experimentellen Parametern der IRRAS-Messungen ($\vartheta = 83^\circ$, $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{asym}} \approx 0,34\%$ bzw. $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{sym}} \approx 0,14\%$ und $f_{\text{eff}}^{\text{IRRAS}} = 1$, Abschnitt 3.3.3) und der SEIRS-Messungen ($n_{\text{sub}} \approx 1,41$ und $f_{\text{eff}}^{\text{SEIRS}} \approx 0,000576$) können nun mit

$$\begin{aligned} \nu &= \left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\text{exp}} / \left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\text{calc}} \cdot \frac{f_{\text{eff}}^{\text{IRRAS}}}{f_{\text{eff}}^{\text{SEIRS}}} \cdot 1,09 \\ &\approx \left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\text{exp}} / \left(\frac{\Delta R}{R}\right) \frac{1}{2(n_{\text{sub}} + 1)} \frac{\cos(\vartheta)}{\sin^2(\vartheta)} \cdot \frac{f_{\text{eff}}^{\text{IRRAS}}}{f_{\text{eff}}^{\text{SEIRS}}} \cdot 1,09 \end{aligned} \quad (7.4)$$

Verstärkungsfaktoren einzelner Nanodrähte abgeschätzt werden (Abb. 7.14). Für $\omega_{\text{res}} \approx \omega_{\text{ODT}}$ erhält man Verstärkungsfaktoren in der Größenordnung von 400 000-500 000, einen Faktor 10 – 100 größer als die bisher mit SEIRA Experimenten erreichten Verstärkungsfaktoren [4, 5]. Schätzt man Verstärkungsfaktoren im Falle des maximalen Bedeckungsverhältnis¹⁴ $f_{\text{eff}}^{\text{IRRAS}}$ ab, erhält man um eine Größenordnung kleinere Verstärkungsfaktoren im Vergleich zu minimalem $f_{\text{eff}}^{\text{IRRAS}}$.

Analog zu Abbildung 7.11 nimmt der Verstärkungsfaktor ab, sobald sich die spektrale Lage von Antennenresonanz und Adsorbatschwingung unterscheidet. Es soll an dieser Stelle nochmals erwähnt werden, dass bei dem Ablesen der Signalstärken in der Minimum-Maximum-Näherung ein relativ großer Fehler in Kauf genommen wurde. Dieser führt zu systematisch niedrigeren Verstärkungsfaktoren. Unter diesem Gesichtspunkt handelt es

¹⁴alle auf den Drahte adsorbierten Moleküle tragen zum Signal bei

sich also um einen minimal abgeschätzten Verstärkungsfaktor.

Ausgehend von BEM-Simulation erwartet man im Nahfeld eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Energien im Vergleich zum Fernfeld [3]. Da der Verstärkungsfaktor über der Resonanzfrequenz im Fernfeld aufgetragen wird, sollte die spektrale Position des maximalen SEIRS-Verstärkungsfaktors gegenüber $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}} = 1$ zu minimal größeren Werten verschoben sein. Dies konnte in den Experimenten aufgrund der relativ großen Fehler nicht beobachtet werden.

7.3.3 Vergleich mit Simulationen

Im folgenden Abschnitt werden die experimentellen Verstärkungsfaktoren mit Resultaten aus BEM-Simulationen verglichen.

Qualitative Betrachtung

Wurde die Verstärkung bzw. die Intensität der Adsorbatschwingung in Abhängigkeit von $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ betrachtet, beobachtete man einen Abfall der jeweiligen Größe für $\omega_{\text{res}} \neq \omega_{\text{ODT}}$. Es stellt sich die Frage in wie weit dieses Verhalten mit Resultaten aus BEM-Simulationen übereinstimmt. Zum Vergleich experimenteller und theoretischer Resultate wurde wie folgt vorgegangen: Aus dem simulierten relativen Extinktionsquerschnitt $r_{\sigma}(\omega)$ schätzt man mit Gleichung 6.3 eine relative Transmissionsänderung unter der Annahme von $A_{\text{spot}} = \pi(8,33 \mu\text{m}/2)^2$ ab. Die Adsorbatsignalstärke kann wiederum in der Minimum-Maximum-Näherung bestimmt werden. Da in diesem Abschnitt die Abhängigkeit des relativen Extinktionsquerschnitts von $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ im Vordergrund steht, wurden die theoretischen Signalstärken auf das Maximum der experimentellen Signalstärken normiert (Abb. 7.15). Offensichtlich weisen theoretische und experimentelle Daten eine ähnliche spektrale Abhängigkeit auf. Für $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$ ist die Signalstärke der ODT-Banden maximal und fällt zu beiden Seiten ab. Im Vergleich zu den experimentellen Daten weisen die Simulationsdaten einen minimal steileren Abfall auf, was in der unterschiedlichen Feldverstärkung begründet sein könnte (siehe Diskussion im nächsten Abschnitt).

Quantitative Betrachtung: Berechnung einer mittleren Feldverstärkung des Nahfeldes

Für eine in Resonanz schwingende Antenne der Länge $L = 1,317 \mu\text{m}$ erhält einen maximalen Feldverstärkungsfaktor $(E_{\text{loc}}(\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}})/E_0(\omega_{\text{res}}))_{\text{cal, max}} \approx 50$ an der Spitze des Nanodrahtes (BEM-Simulationen). Ein experimenteller Wert sollte kleiner sein, da aus den experimentellen Daten ein „mittlerer“ SEIRS-Verstärkungsfaktor abgeschätzt wird. Dies ist nicht der Fall, wie Abbildung 7.16 zeigt. Hier ist ausgehend von Gleichung 3.1 eine mittlere Feldverstärkung des Nahfeldes $(E_{\text{loc}}(\omega)/E_0)_{\text{exp}}$ aus den experimentellen Verstärkungsfaktoren abgeschätzt. Ein Vergleich zwischen experimentell und theoretisch bestimmten Feldverstärkungsfaktor an der Position $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}} = 1$ führt zu dem Ergebnis, dass der experimentelle SEIRS-Verstärkungsfaktor um eine Größenordnung größer ist als der berechnete.

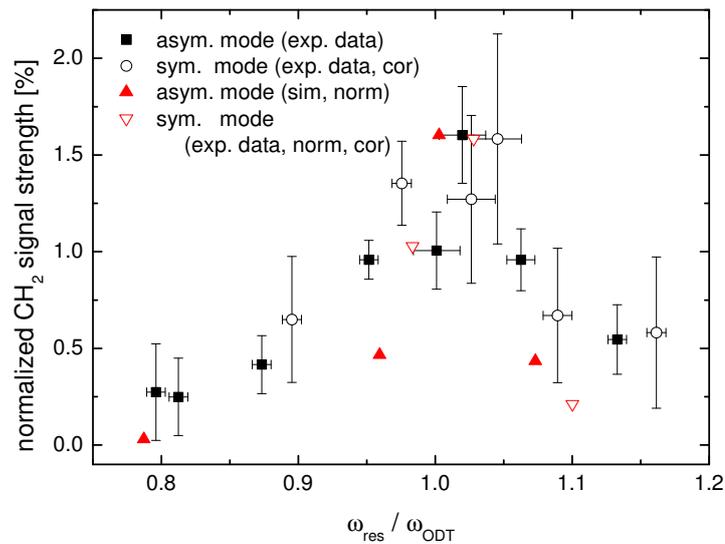


Abbildung 7.15: Normierte Signalstärke der jeweiligen Schwingungsmode aus Experiment (schwarze Symbole) und BEM-Simulationen (rote Symbole). Bedeutung der Abkürzungen in der Legende: *norm.*- die theoretischen Daten wurden auf das Maximum der experimentellen Daten normiert. *cor.*- Die Intensität der symmetrischen Mode $I_{\text{SEIRS,sym}}$ wurde mit dem Verhältnis $I_{\text{IRRAS,asym}}/I_{\text{IRRAS,sym}}$ aus IRRAS-Messungen korrigiert

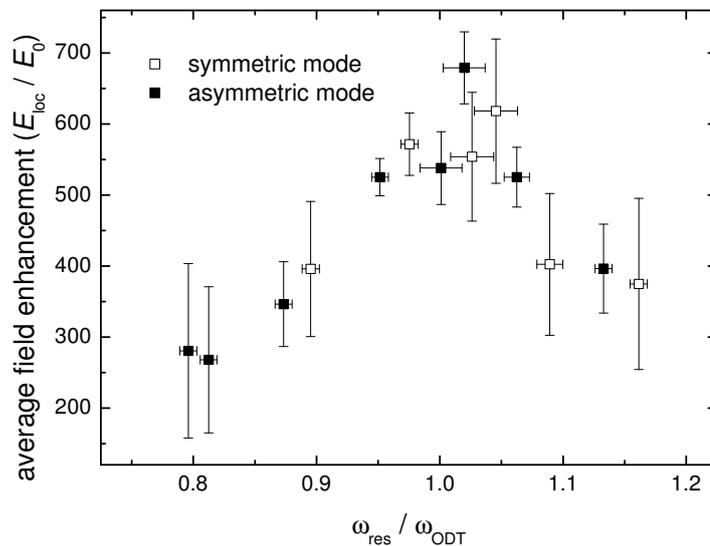


Abbildung 7.16: Mit Gleichung 3.1 abgeschätzte mittlere Feldverstärkung.

Da in den Simulationen ausschließlich die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen Nanoantenne und Molekülschwingung berücksichtigt wird, liegt die Vermutung nahe, dass andere Wechselwirkungsmechanismen einen zusätzlichen Beitrag zur Verstärkung der Adsorbatschwingungen liefern. Analog zu SERS-Experimenten könnte man einen Beitrag chemischer Effekte (dynamischen Ladungstransfer [97, 98]) erwarten. In den vorliegenden SEIRS-Messungen dürfen sie ausgeschlossen werden, da die untersuchten CH_2 -Gruppen nicht direkt auf der Goldoberfläche adsorbiert sind. Auch die Anisotropie der molekularen Monolage spielt eine untergeordnete Rolle [91].

In den BEM-Simulationen wurde die Schichtdicke einer ODT-Monolage auf $d_{\text{ODT}} = 100$ nm verändert um einen spektralen Kontrast, welcher dem der Experimenten ($d_{\text{ODT}} = 2, 4$ nm) gleicht, zu erhalten. Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften des Adsorbates wurde eine isotrope dielektrische Funktion mit einer Hintergrundpolarisierbarkeit $\epsilon_{\infty} = 1$ verwendet (Abschnitt 7.1.2). Wählt man in Simulationen eine höhere Hintergrundpolarisierbarkeit ϵ_{∞} und $d_{\text{ODT}} = 2, 4$ nm gelangt man zu gleichen Ergebnissen. Der spektrale Kontrast kann also durch die Wahl der Schichtdicke d_{ODT} bzw. der Hintergrundpolarisierbarkeit ϵ_{∞} modifiziert werden. Physikalisch ist die Wahl einer höheren Hintergrundpolarisierbarkeit durchaus sinnvoll, wie von Absorption von Alkanen auf Oberflächen bekannt ist. Hier tragen Grenzflächeneffekte zur Erhöhung der Hintergrundpolarisierbarkeit bei. Solche Effekte sind nicht in den rein elektromagnetischen BEM-Simulationen berücksichtigt, was zu den beobachteten Unterschieden führen kann.

Weiterhin können unterschiedliche Drahtenden zu unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren führen. Man findet in Simulationen für spitze Drahtenden weitaus höhere lokale Feldverstärkungsfaktoren als für hemisphärische Enden. Nimmt man beispielsweise eine gezackte Drahtendenform an, sollten hierfür weitaus höhere lokale elektromagnetische Felder im Resonanzfall zu beobachten sein. Da wir in den Messungen allerdings ein über das ganze Drahtende gemitteltetes Signal detektieren, sollten die Form der Enden eine untergeordnete Rolle spielen. Ein Einfluss atomarer Rauigkeit kann nicht ausgeschlossen werden, was wiederum zu zuvor diskutierten Grenzflächeneffekten führt. Experimentell kann keine eindeutige Aussage über die Form der Drahtenden getroffen werden, da sie aufgrund der Präparationsmethode von Draht zu Draht variieren (siehe Abb. 4.2).

Abschließende Bemerkung

Es scheint als würden Grenzflächeneffekte die Diskrepanz zwischen experimentellen und theoretischen Werten verursachen. Da auch die Form der Nanodrahtenden die lokale Feldverstärkung mitbestimmt, ist eine quantitative Aussage nur begrenzt möglich.

7.4 Anwendungsbeispiel: UV-Degradation von Oktadekanthiol

Mit der vorgestellten SEIRS-Methode ist es möglich eine etwaige UV-Degradation von ODT-Molekülen zu beobachten. Als SEIRS-Substrat dient ein Gold-Nanodraht

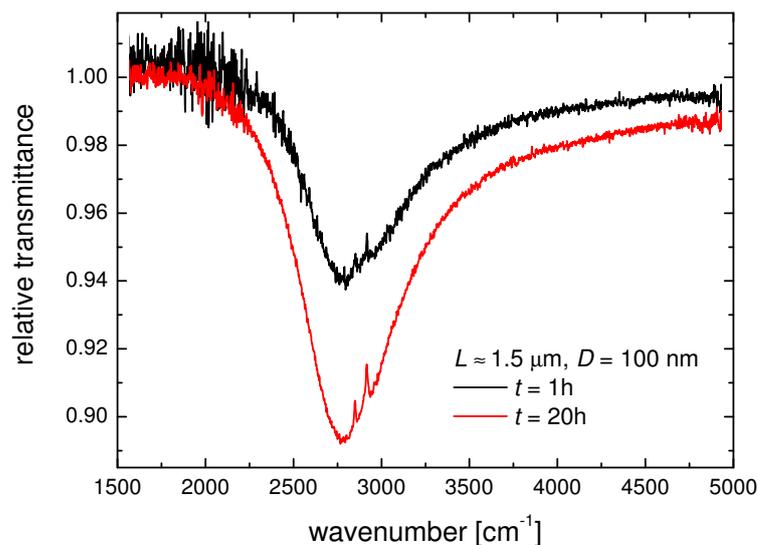


Abbildung 7.17: Relative Transmissionsspektren eines Nanodrahtes 1h und 19h nach der ODT-Präparation (parallel polarisiert). Die unterschiedliche Extinktion kommt durch die Fokussierung des Synchrotronstrahls zustande.

der Länge $L \approx 1,5 \mu\text{m}$. Die UV-Degradation wird anhand der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung der ODT-Moleküle verfolgt. Es interessieren in diesem Abschnitt weniger die chemischen bzw. physikalischen Vorgänge im Detail, sondern es soll vielmehr eine direkte Anwendung von SEIRS aufgezeigt werden. Eine Beschädigung des CaF_2 Substrates durch UV-Einstrahlung konnte ausgeschlossen werden.

Stabilität der ODT-Monolage unter Atmosphärenbedingungen

Es wurde der in Abschnitt 5.2.2 vorgestellte Aufbau zur Untersuchung der UV-Degradation verwendet. Um auszuschließen, dass eine Degradation der Moleküle bei Atmosphärenbedingungen vorliegt, wurden zeitnah nach der ODT-Präparation des Nanodrahtes ($\Delta t = t_1 \approx 1\text{h}$) und 19 Stunden später ($t_2 \approx 20\text{h}$) relative Transmissionsspektren aufgenommen (siehe Abb. 7.17). In beiden Spektren tritt sowohl die Plasmonenresonanz als auch die Adsorbatschwingungsbanden auf. Die Antennenresonanzen unterscheiden sich allerdings in der Extinktion, was durch eine unterschiedliche Strahlfokussierung (siehe Abschnitt 5.2.3) erklärt werden kann. Um trotz der unterschiedlichen Extinktion eine Aussage über eine etwaige Degradation zu treffen, werden die Verhältnisse¹⁵ $I_{\text{asym}}(t) / S(\omega_{\text{res}}, t)$ zu den jeweiligen Zeitpunkten ($t_1 = 1\text{h}$, $t_2 = 20\text{h}$) betrachtet. Die Verhältnisse gleichen sich ($I_{\text{asym}}(t_1) / S(\omega_{\text{res}}, t_1) \approx 0,09 \pm 0,01$, $I_{\text{asym}}(t_2) / S(\omega_{\text{res}}, t_2) \approx 0,09 \pm 0,01$): innerhalb der 19 Stunden ist keine Degradation zu beobachten.

¹⁵ I_{asym} Intensität der asymmetrischen CH_2 -Schwingung, $S(\omega_{\text{res}}, t)$ Extinktion der Antennenresonanz

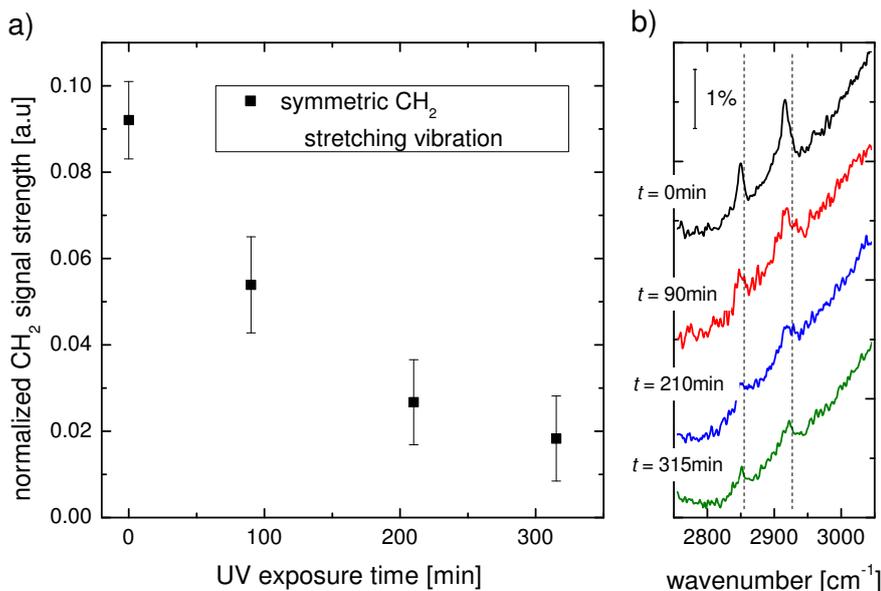


Abbildung 7.18: a) Normierte CH₂-Signalstärke (Erläuterungen siehe Text) in Abhängigkeit von der UV-Bestrahlungsdauer. b) Ausschnitte aus relativen Transmissionspektren (parallele Polarisierung) zu verschiedenen Zeitpunkten t . Aus Gründen der besseren Übersicht wurden die Spektren gegeneinander verschoben.

UV-Degradation

Insgesamt wurde der ausgewählte Nanodraht 330 min mit UV-Licht bestrahlt. Nach $t_2 \approx 90$ min, $t_3 \approx 210$ min und $t_4 \approx 315$ min wurden relative Transmissionspektren aufgenommen. In Abbildung 7.18b ist deutlich zu erkennen, dass für eine längere Bestrahlungsdauer die Signalstärke reduziert wird bis das IR-Signal fast vollständig verschwindet. Eine längere Bestrahlung war aufgrund der begrenzten Strahlzeit nicht möglich. Abbildung 7.18a zeigt die Intensität der asymmetrischen CH₂-Bande (normiert auf die Extinktion der Antennenresonanz) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer, welche für lange UV-Bestrahlung in Sättigung übergeht.

Das Verschwinden der Schwingungsbänder aus den Spektren kann mehrere Ursachen haben. Es ist bekannt, dass die Einstrahlung von UV-Licht zur Oxidation von Alkanthiolen zu Alkylsulfaten führt [144]. Die Alkylsulfate sind nicht chemisorbiert, sondern physisorbiert. Physisorbierte Alkylsulfate können beispielsweise durch eine erneute Präparation mit Alkanthiolen entfernt werden. Diesen Effekt nutzt man bei der *photopatterning method* [144] aus. Allerdings spielt er in diesem Experiment eine untergeordnete Rolle, da die Alkylsulfate nicht entfernt bzw. ersetzt werden. Des Weiteren kann es durch die Einstrahlung von UV-Licht zum Aufbrechen der S-C und auch der C-C Bindungen kommen, was zu einer Desorption von Teilen der ODT-Moleküle führt [145]. Somit befinden sich die desorbierten Alkanketten nicht mehr in ausgezeichneter Geometrie (Abschnitt 3.3.1) und die Schwingungsbänder werden nicht mehr entsprechend verstärkt.

Kurzkettige Alkane werden zudem verdampfen¹⁶. Beide Mechanismen führen zu einer Abschwächung des ODT-Signals. Eine eindeutige Aussage über den Vorgang ist allerdings nur durch eine Betrachtung der S-C und C-C Bindungen möglich.

Abschließende Bemerkung

Mit der SEIRS-Methode konnte beobachtet werden, dass UV-Einstrahlung zu einem Intensitätsverlust der CH₂-Schwingungsbanden der adsorbierten ODT-Moleküle führt. Ursache des Intensitätsverlustes ist die Desorption von Teilen des Moleküls. Um eine präzise Aussage zu treffen, müssten zusätzlich die C-C und S-C Schwingungsbanden der ODT-Moleküle beobachtet werden, was nicht Ziel der durchgeführten Messungen war. Möchte man eine solche Beobachtung mit der SEIRS-Methode durchführen, so sind SEIRS-aktive Nanodrähte im Spektralbereich der C-C und S-C Schwingungsbanden zu verwenden.

7.5 Messungen an Gold-Nanostreifen-Feldern

Als SEIRS-Substrate dienen in diesem Abschnitt lithographisch präparierte Gold-Nanostreifen-Felder (*a65* und *a105*). Analog zu den Einzelmessungen werden die Liniennorm und der Verstärkungseffekt diskutiert. Zu Ende des Abschnitts werden Einzelmessungen (Abschnitt 7.3, 7.2) und Feldmessungen verglichen.

7.5.1 Vorbemerkungen

Auch in den Feldmessungen muss das Signal der CH₂-Schwingungsbanden den ODT-Molekülen zugeordnet werden.

Identifikation der Schwingungsbanden

Zur eindeutigen Zuordnung der CH₂-Schwingungsbanden wurden auch hier polarisationsabhängige Messungen durchgeführt. Zusätzlich muss sichergestellt werden, dass sich vor der ODT-Adsorption keine Rückstände von Präparationssubstanzen auf den Oberflächen der Nanostreifen befinden. Hierzu wurden relative Transmissionsmessungen vor der Präparation mit ODT-Molekülen durchgeführt (Abb. 7.19). In den IR-Spektren (parallele Polarisation) sind Schwingungsbanden bei 2854 cm⁻¹ und 2935 cm⁻¹ zu erkennen, wohingegen keine Schwingungsbanden in senkrechter Polarisation auftreten. Folglich befinden sich organische Substanzen auf der Oberfläche der Nanostreifen, deren CH₂-Schwingungsbanden verstärkt werden. Den gleichen Schluss lässt das Auftreten (parallele Polarisation) bzw. Verschwinden (senkrechte Polarisation) der Schwingungsbande bei circa 1730 cm⁻¹ zu. Die Schwingungsbande kann der asymmetrischen C=O-Streckschwingung zugeordnet werden. Solche Schwingungsbanden treten beispielsweise

¹⁶Die Siedetemperatur von Alkanen (C_nH_{2n+2}) mit $n \leq 5$ liegt unterhalb der Raumtemperatur.

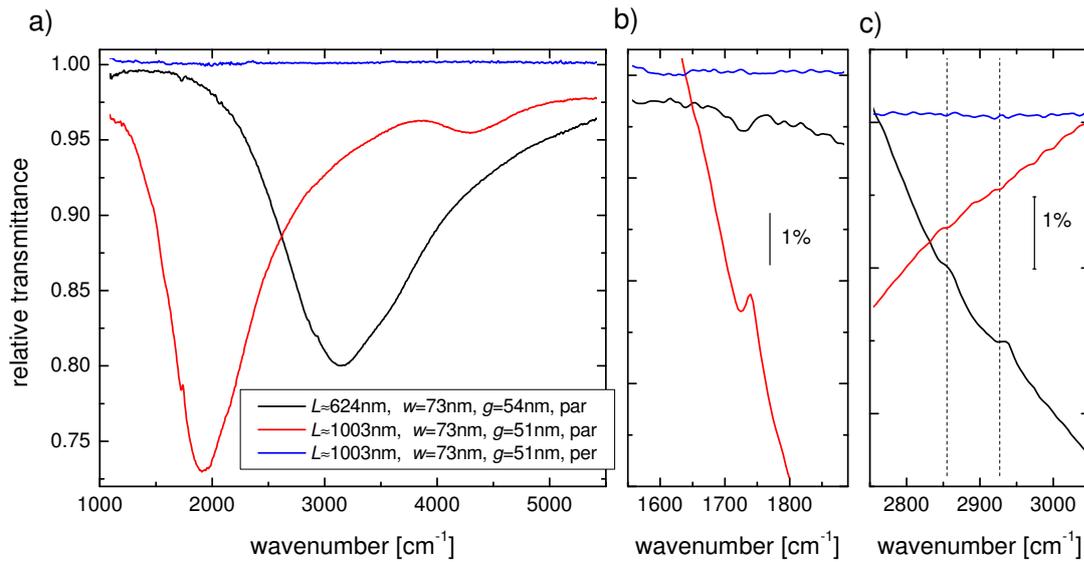


Abbildung 7.19: Relative Transmissionsspektren vor der ODT-Präparation. b) Ausschnitt $1550\text{ cm}^{-1} - 1870\text{ cm}^{-1}$: für Messungen in paralleler Polarisation (*par.*) tritt die C=O-Schwingungsbande organischer Materialien in Erscheinung c) Ausschnitt $2750\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$: Auftreten von CH₂-Schwingungsbanden in paralleler Polarisation. In senkrechter (*per.*) Polarisation verschwinden die Adsorbatschwingungen. In b) und c) wurden die IR-Spektren aus Darstellungsgründen gegeneinander verschoben.

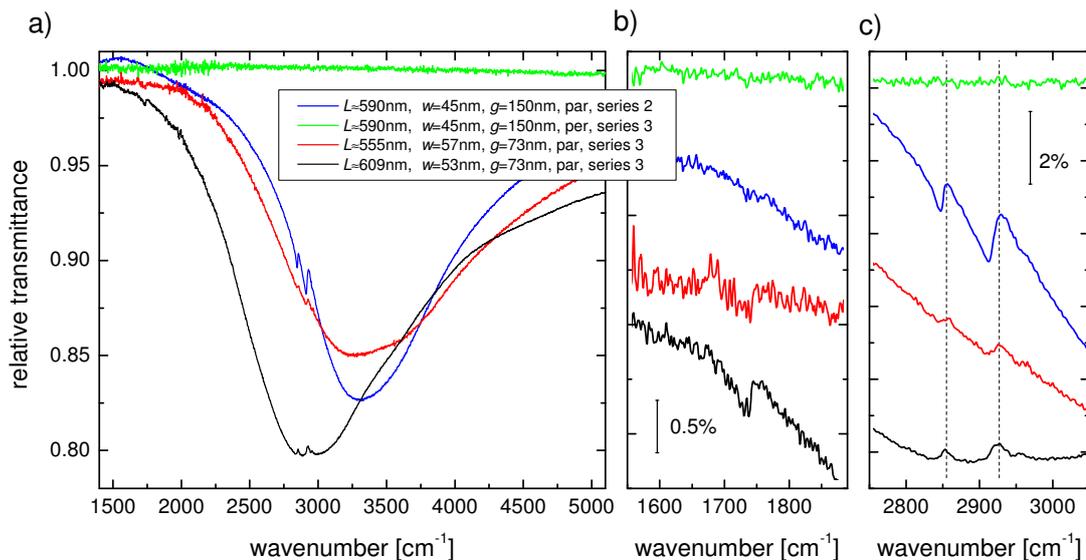


Abbildung 7.20: SEIRS-Messungen an Nanostreifen-Feldern unterschiedlicher Präparationsserien. Während Präparationsserie 2 (*series 2*) stärkere CH_2 -Schwingungsbanden und keine Schwingungsbanden im Bereich von 1730 cm^{-1} aufweist, treten in den SEIRS-Messungen der Serie 3 (*series 3*) abgeschwächte CH_2 -Signale und Absorptionsbanden bei 1736 cm^{-1} auf. Die unterschiedliche Extinktion für Streifen der Länge $L = 555\text{ nm}$ und $L = 590\text{ nm}$ resultiert aus der Wechselwirkung der Streifen untereinander (Abschnitt 6.5.3). Bedeutung der Legende: *per*: senkrechte Polarisierung, *par*: parallele Polarisierung. In b) und c) sind die Spektren zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben.

in den IR-Spektren von Aceton, PMMA oder MBIK auf (siehe Abschnitt 4.5.2). Da diese Materialien im Präparationsprozess Verwendung finden, liegt es nahe, dass Rückstände auf der Goldoberfläche haften. Dass Acetonmoleküle nach dem Reinigen auf Goldoberflächen zurückbleiben können, ist aus IRRAS-Messungen an Goldfilmen bekannt [130].

Reinheit der Oberflächen

Wie zuvor diskutiert, scheinen die Oberflächen der Nanostreifen nicht vollständig rein zu sein. Rückstände von Präparationssubstanzen können die ODT-Adsorption auf den Gold-Nanostreifen unterdrücken. Je nach Grad der Verunreinigung führt dies zu unterschiedlich stark ausgeprägten ODT-Schwingungsbanden. Abbildung 7.20 illustriert den Sachverhalt für SEIRS-Messungen an Nanostreifen aus verschiedenen Präparationsserien. Während die CH_2 -Schwingungsbanden in den Messungen der dritten Serie relativ schwach ausgeprägt sind, treten in den relativen Transmissionspektren der zweiten Serie wesentlich stärkere CH_2 -Signale auf. Im Gegensatz zu Serie 3 tritt in Serie 2 keine zusätzliche Schwingungsbande im Bereich von 1730 cm^{-1} auf. Das CH_2 -Signal

wird also überwiegend von den adsorbierten ODT-Molekülen verursacht. Anhand der Schwingungsbande bei 1730 cm^{-1} kann also eine Aussage über die Oberflächenreinheit der Nanostreifen bezüglich organischer Verunreinigungen getroffen werden. Dies wird bei der Diskussion des Verstärkungsfaktors eine entscheidende Rolle spielen.

Einfluss verschiedener Antennenlängen

Wie in Abschnitt 6.3 gesehen, können Nanostreifen nominell gleicher Länge minimal verschiedene Längen aufweisen, was zu verschiedenen Resonanzfrequenzen führt. Besitzen die Streifen eines Feldes unterschiedliche Resonanzfrequenzen, so muss das Verhältnis $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ verschieden sein. Somit treten unterschiedliche Linienformen auf. Angenommen die Resonanzfrequenzen seien symmetrisch um ω_{ODT} verteilt, so kompensieren sich deren Beiträge. Dies resultiert in einer Abschwächung des Adsorbatsignals. Da die Abweichungen von der nominellen Länge gering sind, spielt ein solcher Effekt eine untergeordnete Rolle.

Abschließende Bemerkung

Verunreinigungen beeinflussen in zweierlei Weise die SEIRS-Messungen. Zum einen wird durch Verunreinigungen der Goldoberflächen die Adsorption der ODT-Moleküle behindert. Zum anderen können organische Rückstände einen Beitrag zu den CH_2 -Schwingungsbanden liefern. Es soll angenommen werden, dass solche Verunreinigungen in gleicher Weise auf Gold adsorbieren und auch das gleiche Dipolmoment besitzen.

7.5.2 Linienform

In Abbildung 7.21 ist der relative Extinktionsquerschnitt verschiedener Nanostreifen mit einer ODT-Monolage aufgetragen. In den relativen Transmissionsspektren der SEIRS-Messungen treten sowohl Antennenresonanzen als auch Adsorbatschwingungen auf. Dass es sich um ODT-Schwingungsbanden handelt, kann wiederum aus den Messungen in senkrechter Polarisation geschlossen werden. Im Fall vollständiger Übereinstimmung von plasmonischer und molekularer Anregung ($\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}} \approx 1$), beobachtet man eine Signalstärke der asymmetrischen CH_2 -Schwingung von $I_{\text{asym}} \approx 0,6\%$ in den relativen Transmissionsspektren. Verstimmte Nanostreifen ($L \approx 658\text{ nm}$ und $L \approx 555\text{ nm}$) weisen abgeschwächte Signale auf.

Wechselwirkungseffekte von Plasmonen

Auch in den SEIRS-Feldmessungen treten je nach spektraler Lage von ω_{res} zu ω_{ODT} unterschiedliche Adsorbatlinienformen auf. Diese können analog zu SEIRS-Einzelmessungen mit Fano-Profilen beschrieben werden. Es soll nun kurz diskutiert werden, inwiefern die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Komponenten die Linienform zusätzlich beeinflusst. Hierzu werden die Feldmessungen a_{65} und a_{105} miteinander verglichen. Genaue quantitative Aussagen sind nicht möglich, da ein Vergleich gleiches $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ für a_{65} und a_{105} voraussetzt. Abbildung 7.22 gibt einen Überblick über die verschiedenen

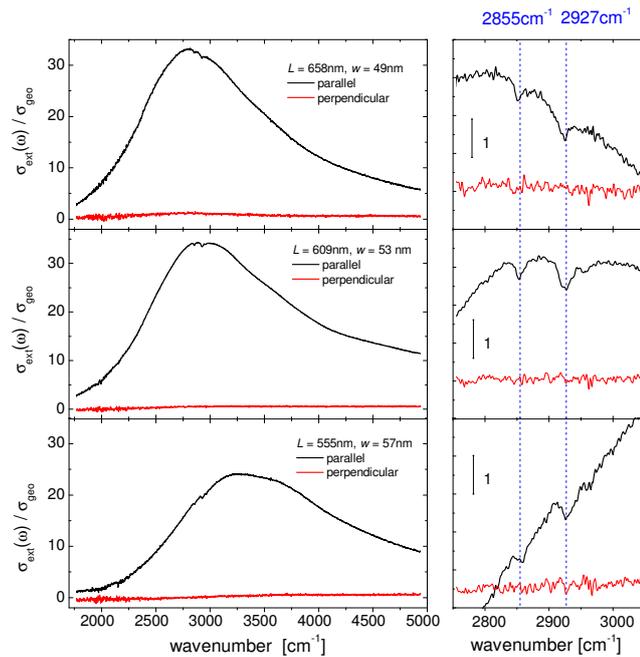


Abbildung 7.21: Relativer Extinktionsquerschnitt: Während in senkrechter Polarisation (*perpendicular*) keine Adsorbatschwingungen zu beobachten sind, treten in parallel (*parallel*) Polarisation Fano-Profile auf. In den Ausschnitten sind parallele und senkrechte Messung gegeneinander verschoben.

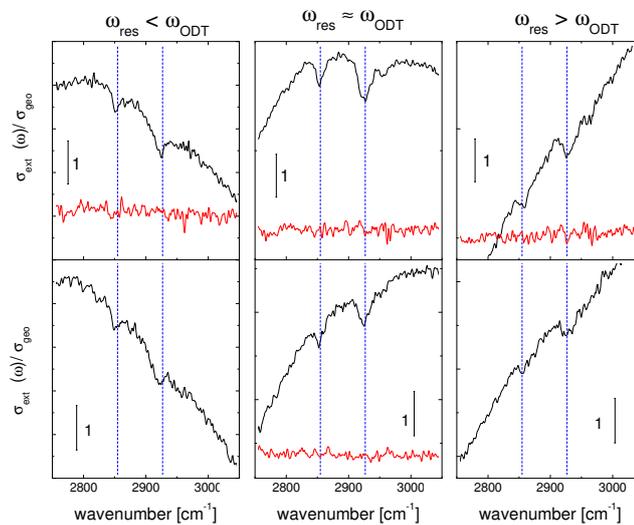


Abbildung 7.22: Relativer Extinktionsquerschnitt: parallele (schwarz) und senkrechte (rot) Polarisation für verschiedene $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$. Aus Gründen der Darstellung sind parallele und senkrechte Polarisation verschoben. Die Präparationsreihe *a65* ist oben dargestellt, die Präparationsreihe *a105* unten.

Messungen. Deutlich zu erkennen ist, dass unabhängig vom Komponentenabstand die stärkste Wechselwirkung für $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$ auftritt. Damit verbunden ist eine Antiabsorption, die aus der gegenphasigen Wechselwirkung der elektromagnetischen Felder von plasmonischer und molekularer Anregung resultiert. Für leicht verstimmte Antennen treten je nach Lage von ω_{res} zu ω_{ODT} asymmetrische Linienformen aufgrund der unterschiedlichen Phasenverhältnisse in Erscheinung. Dieses Verhalten ist für die verschiedenen Abstände in gleicher Weise zu beobachten. Mit dem verwendeten Aufbau ist kein Einfluss der Kopplung auf die Adsorbatlinienform zu beobachten.

7.5.3 Verstärkungsfaktor

Analog zu den Einzelmessungen kann auch in den Feldmessungen eine erste Abschätzung eines SEIRS-Verstärkungsfaktors vorgenommen werden. Hierzu wird die symmetrische ODT-Schwingung im SEIRS-aktiven Fall (parallele Polarisation) mit dem SEIRS-inaktiven Fall (senkrechte Polarisation) verglichen. Da im SEIRS-inaktiven Fall das CH_2 -Signal im Rauschen verschwindet, nimmt man $I_{\text{asym}}^{\text{inaktiv}} = \Delta T/T_0 \approx 0,05\%$ an und erhält einen Verstärkungsfaktor von $\nu \approx 12$ ($I_{\text{asym}}^{\text{aktiv}} = \Delta T/T \approx 0,6\%$) für den Nanostreifen der Länge $L = 609$ nm in Abbildung 7.21.

Vergleich mit Referenzmessung (IRRAS-Messung)

Aufgrund etwaiger Rückstände von Präparationssubstanzen auf den Antennenoberflächen adsorbieren weniger ODT-Moleküle. Dies führt zu einem abgeschwächten ODT-Signal in den IR-Spektren. Zur Abschätzung der Signalstärke wird wiederum die Minimum-Maximum-Näherung (siehe Abschnitt 7.3.1) verwendet. Das Anpassen eines asymmetrischen Linienprofils an die Antennenresonanz war in den Feldmessungen nicht möglich, da die Resonanz inhomogen verbreitert ist (siehe Abschnitt 6.5). Weiter ist zu berücksichtigen, dass sich unterschiedlich viele Nanoantennen im Messpunkt befinden. Die ODT-Signalstärke bzw. der Verstärkungsfaktor muss pro Antenne angegeben werden. Um einen Vergleich mit SEIRS-Messungen an einzelnen Nanodrähten zu ermöglichen, wird eine gleichgroße Bedeckung A_{ODT} pro Nanoantenne angenommen (vgl. Abschnitt 7.3.2). Unter dem Aspekt, dass überwiegend die im Bereich der Antennenenden adsorbierten ODT-Moleküle zum verstärkten Signal beitragen, ist diese Näherung gerechtfertigt. Im Unterschied zu den Nanodrähten besitzen die Gold-Nanostreifen (111) Orientierung. Somit ist die Fläche pro ODT-Molekül in SEIRS-Messungen und IRRAS-Messungen gleich. Für die Abschätzung eines Verstärkungsfaktors bedeutet dies, dass in Gleichung 7.4 der Faktor 1,09 entfällt.

Eine graphische Darstellung der SEIRS-Verstärkungsfaktoren über $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ zeigt das aus Einzelmessungen bekannte Bild (Abb. 7.23a). Im Falle einer Übereinstimmung von plasmonischer und molekularer Anregung erhält man den größten Verstärkungseffekt. Entfernt man sich von $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{ODT}}$, so fallen die Verstärkungsfaktoren zu beiden Seiten hin ab. Zusätzlich zu den in Abbildung 7.23a gezeigten experimentellen Ergebnissen sind in Abbildung 7.23b vier weitere Verstärkungsfaktoren eingetragen. Die Werte

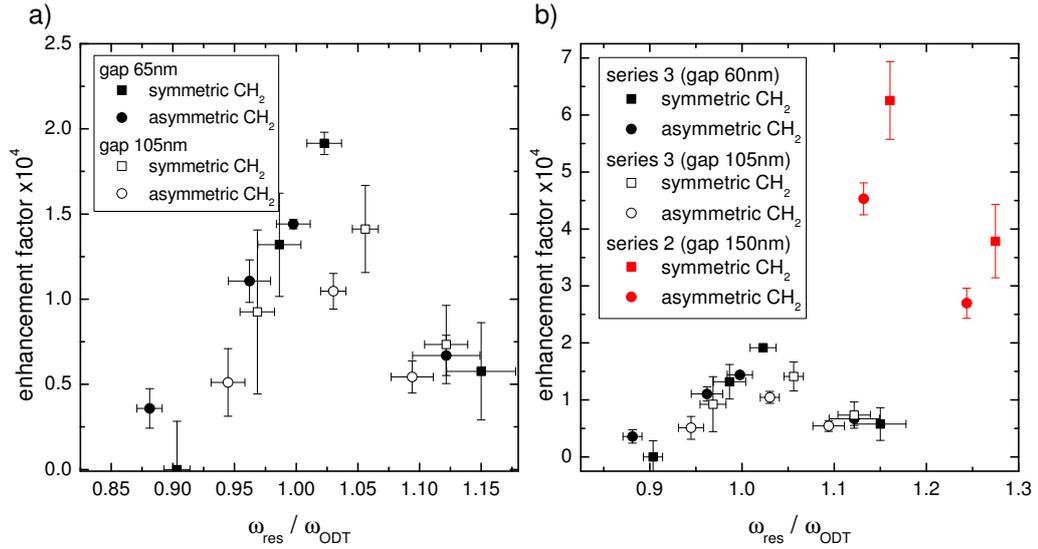


Abbildung 7.23: Experimentell abgeschätzte Verstärkungsfaktoren für Nanostreifen der a) Präparationsreihe 3 (schwarze Symbole), b) Präparationsreihe 2 (rote Symbole) und 3 (schwarze Symbole).

liegen in der Größenordnung der SEIRS-Messungen an einzelnen Nanodrähten. Ursache der Diskrepanz ist die unterschiedliche Oberflächenreinheit der Nanostreifen. Wie in Abschnitt 7.5.1 diskutiert wurde, kann die Schwingungsbande bei 1730 cm^{-1} als Indikator für Präparationsrückstände verwendet werden. Ein Blick in die jeweiligen Spektren zeigt, dass im Fall abgeschwächter Verstärkungsfaktoren (Serie 3, schwarze Symbole) besagte Schwingungsbande im IR-Spektrum auftritt. Im Fall der höheren Verstärkungsfaktoren (Serie 2) tritt sie nicht im IR-Spektrum auf (siehe Abb. 7.20).

Wechselwirkungseffekte von Plasmonen

Betrachtet man Abbildung 7.23 hinsichtlich der Kopplung, so ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Präparationsreihen *a65* und *a105* zu erkennen. Dies legt den Schluss nahe, dass das elektromagnetische Nahfeld nicht durch Wechselwirkung zwischen den Nanostreifen erhöht ist. Dieses Resultat ist konsistent mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 6.5.3. In diesem Abschnitt war eine Abschwächung des relativen Extinktionsquerschnittes $r_{\sigma}(\omega_{\text{res}})$, welcher als Indikator für eine Verstärkung des lokalen Feldes dient, zu beobachten. Anscheinend sind die Nanostreifen noch zu weit voneinander entfernt, als dass eine Nahfeldverstärkung beobachtet werden kann. Eine eindeutige Aussage ist allerdings schwierig, da nicht abgeschätzt werden kann, welche Mengen an Präparationsrückständen sich auf den jeweiligen Nanostreifen befinden.

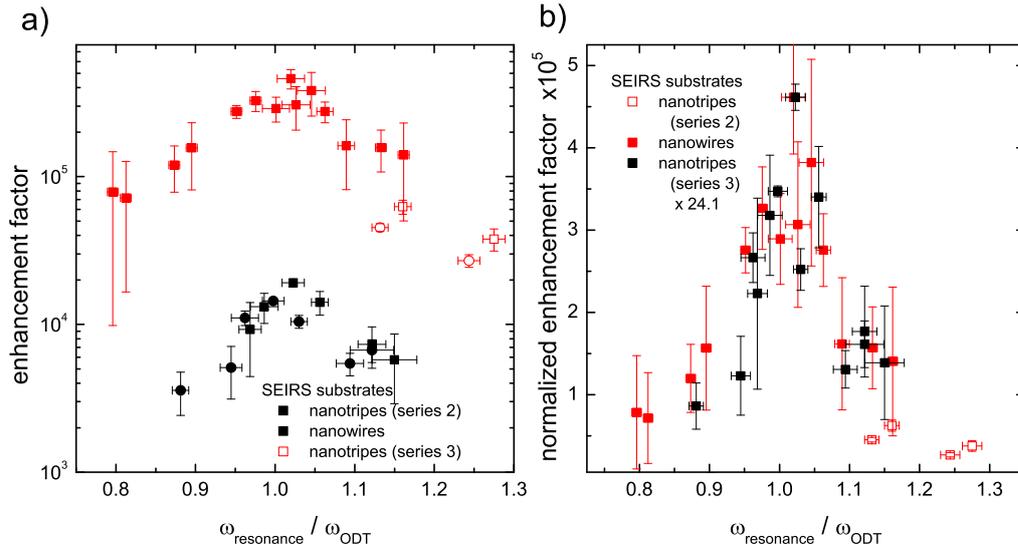


Abbildung 7.24: a) SEIRS-Verstärkungsfaktoren (logarithmische Auftragung): Nanodrähte (rote Symbole), Nanostreifen aus der Präparationsserie 2 (offene rote Symbole) und Nanostreifen aus der Präparationsserie 3 (schwarz gefüllte Symbole). b) Normierter Verstärkungsfaktor (lineare Skala): Die SEIRS-Verstärkungsfaktoren der Nanostreifen wurden auf das Maximum der Nanodrähte normiert.

7.5.4 Vergleich mit einzelnen Nanodrähten

Wie in Abschnitt 7.5.2 gesehen, wird die Linienform der Adsorbatschwingung nicht durch die unterschiedlichen Abstände der Nanostreifen beeinflusst. Die asymmetrischen Linienformen unterscheiden sich nicht signifikant von denen aus SEIRS-Einzelmessungen.

Anders verhält sich dies für die SEIRS-Verstärkungsfaktoren. Vergleicht man die Verstärkung der Streifen aus Präparationsserie 3 mit denen einzelner Nanodrähte, so findet man um eine Größenordnung kleinere Werte (siehe Abb. 7.24). Verstärkungsfaktoren aus Serie 2 hingegen gleichen den Werten aus SEIRS-Einzelmessungen. Ein Einfluss der unterschiedlichen Präparationstechniken (und somit der kristallinen Qualität) auf den Verstärkungsfaktor kann mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 6.6 ausgeschlossen werden. Eine weitere potentielle Ursache kann in der Morphologie der Antennenenden liegen. Man erwartet für unterschiedliche Enden unterschiedliche Feldverstärkungen (siehe Abschnitt 2.6). Da allerdings für Nanostreifen aus der Präparationsserie 2 ähnliche Verstärkungsfaktoren wie in den Einzelmessungen auftreten, kann dies ausgeschlossen werden. Als Ursache bleiben die verschiedenen Bedeckungen der Oberfläche mit Präparationsrückständen übrig (Abschnitt 7.5.1). Korrigiert man die SEIRS-Verstärkungsfaktoren der Feldmessungen um einen konstanten Faktor¹⁷ von ~ 24 , so weisen alle Antennen in etwa gleiche Verstärkungsfaktoren auf (Abb. 7.24). Der Verlauf der Kurve ist wohlbekannt,

¹⁷Diesen Faktor erhält man durch ein Angleichen der Maxima.

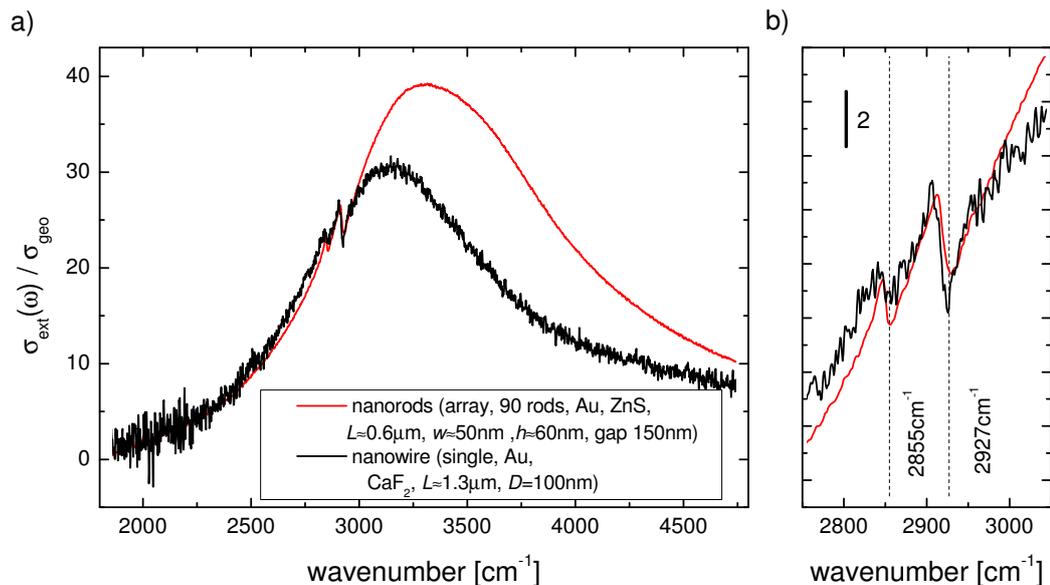


Abbildung 7.25: a) Relativer Extinktionsquerschnitt eines einzelnen Nanodrahtes (schwarze Kurve) und eines Nanostreifen-Feldes mit angegebenen Dimensionen. b) Der Ausschnitt zeigt die relevanten ODT-Schwingungsbanden.

für eine Übereinstimmung plasmonischer und molekularer Anregung treten die größten Werte auf, die für $\omega_{\text{res}} \neq \omega_{\text{ODT}}$ abfallen.

Abschließende Bemerkung

Ein Verstärkungseffekt konnte auch für Nanostreifen-Felder gefunden werden. Im Vergleich zu den SEIRS-Messungen an Nanodrähten fällt die Verstärkung geringer aus, da Verunreinigungen auf den Streifenoberflächen die Adsorption von ODT teilweise verhindern.

7.6 Oktadekanthiol als Nahfeldsonde

Mit SNOM-Experimenten [64, 94] ist es möglich Informationen über die Verteilung des lokalen elektromagnetischen Feldes einer Nanostruktur bei einer bestimmten Frequenz zu erlangen. In solchen Experimenten ist man zumeist auf einen schmalbandigen Frequenzbereich limitiert¹⁸. SEIRS bietet die Möglichkeit Informationen über das spektrale Verhalten des Nahfeldes zu erlangen. Allerdings können keine orts aufgelösten Spektren aufgenommen werden.

¹⁸ Man verwendet einen Laser. Der zugängliche Spektralbereich ist durch die Durchstimmbarkeit des Lasers gegeben.

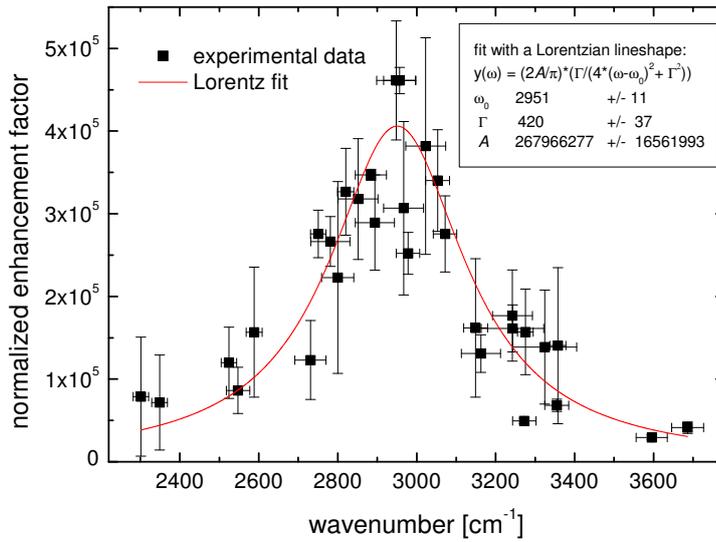


Abbildung 7.26: Nahfeldspektrum einer fiktiven Nanoantenne. Abweichend von der Darstellung in den vorherigen Abbildungen wurde $\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{ODT}}$ mit einer „mittleren“ Schwingungsfrequenz 2891 cm^{-1} multipliziert. Ein Lorentzprofil wurde an die experimentellen Daten (Verstärkungsfaktoren der Nanodrähte und normierte Werte von Messungen an Nanostreifen, keine Unterscheidung zwischen symmetrischer und asymmetrischer Schwingungsbanden) angepasst. In diesem Modell wurde die Grundlinie auf 0 festgesetzt. Die Bedeutung der Anpassungsparameter ist im Text erläutert.

Um Informationen über das spektrale Verhalten des Nahfeldes einer Nanoantenne zu erlangen, werden zwei Annahmen getroffen. Zum einen geht man von einer „mittleren“¹⁹ ODT-Schwingungsbande bei $\omega_{\text{ODT}} \approx 2891 \text{ cm}^{-1}$ aus. Zum anderen soll der relative Extinktionsquerschnitt $r_{\sigma}(\omega_{\text{res}})$ der einzelnen Nanoantennen im spektralen Bereich zwischen 2300 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} als konstant angenommen werden (vgl. Abschnitt 6.2.1 und 6.3.2). Anschaulich führt die zweite Annahme dazu, dass Nanodrähte verschiedener Länge hinsichtlich der Feldverstärkung nicht unterschieden werden. In den Experimenten wird also eine „mittlere“ Nanoantenne betrachtet, deren Nahfeld an der Position der ODT-Schwingungsbande ($\omega_{\text{ODT}} \approx 2891 \text{ cm}^{-1}$) gemessen wird. Durch Ändern der Antennenlänge erhält man somit ein Spektrum des Nahfeldes (Abb. 7.26). Aus Simulationen ist bekannt, dass der Streuquerschnitt im Nahfeld einer Nanoantenne ein leicht asymmetrisches Lorentzprofil aufweist. In der folgenden Betrachtung soll diese Asymmetrie vernachlässigt werden, weshalb in Abbildung 7.26 ein Lorentzprofil an die experimentellen Daten angepasst wurde. In diesem Modell wurde die Grundlinie auf 0 festgesetzt, da man für $\omega \gg \omega_{\text{ODT}}$ und $\omega \ll \omega_{\text{ODT}}$ keine signifikante Verstärkung des lokalen Feldes erwartet. Halbwertsbreite Γ , Extinktion A und Resonanzfrequenz ω_0 wurden zum Anpassen freigegeben. Aus Simulationen erwartet man eine Verschiebung der Resonanzfrequenz

¹⁹Arithmetisches Mittel von $\omega \approx 2855 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega \approx 2927 \text{ cm}^{-1}$

7 Oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie mittels Gold-Nanoantennen

des Nahfeldes zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zum Fernfeld [3]. Basierend auf den vorliegenden Daten kann eine solche Aussage aufgrund der Messfehler nicht getroffen werden.

Mit SEIRS ist es möglich spektrale Informationen des lokalen elektromagnetischen Feldes einer Nanoantenne zu erlangen, wenngleich die Näherungen und der relativ große Fehler keine quantitativen Aussagen zulassen.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden IR-spektroskopische Untersuchungen an Gold-Nanoantennen durchgeführt. Im Fokus standen deren IR-optischen Eigenschaften und die oberflächenverstärkte Infrarotspektroskopie unter Verwendung von Gold-Nanoantennen. Die Resultate wurden mit elektromagnetischen Streusimulationen verglichen.

Sowohl Gold-Nanodrähte als auch Gold-Nanostreifen mit einer Länge von einigen Mikrometern weisen antennenartige Plasmonenresonanzen im IR-Spektralbereich auf. Die spektralen Eigenschaften der Plasmonen werden von der Antennenlänge und der Polarisierbarkeit des Substrates dominiert. Ein Einfluss unterschiedlicher Durchmesser bzw. Höhen und Breiten auf die IR-optischen Eigenschaften konnte in dem untersuchten Durchmesser- ($D = 60 - 330$ nm) bzw. Höhen- ($h = 20 - 60$ nm) und Breitenbereich ($h = 50 - 300$ nm) nicht beobachtet werden. Weiterhin konnte kein Einfluss von Adsorbaten auf die Plasmonenresonanz nachgewiesen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Präparation von Nanodrähten (elektrochemisches Wachstum) und Nanostreifen (Elektronenstrahlolithographie), hätte man einen Einfluss unterschiedlicher kristalliner Qualität¹ auf die IR-optischen Eigenschaften erwarten können. Diese Erkenntnisse führen zu dem Schluss, dass sich lithographisch hergestellte Nanostreifen in gleicher Weise wie elektrochemisch präparierte Nanodrähte zur oberflächenverstärkten Infrarotspektroskopie eignen. Auch wurde der Einfluss der Wechselwirkung zwischen Nanoantennen auf die optischen Eigenschaften untersucht. Hier konnte eine, wenn auch schwache, Nahfeldwechselwirkung beobachtet werden. Das Auftreten dipolinaktiver Moden höherer Ordnungen scheint durch die Nahfeldwechselwirkung begünstigt zu werden. Eine eindeutige Aussage ist nicht möglich, da auch Präparationsdefekte zu gleichem Phänomen führen können.

Zur Demonstration der oberflächenverstärkten Infrarotspektroskopie wurde Oktadecanithiol als Probenmolekül gewählt. Als SEIRS-Substrate dienten sowohl einzelne Gold-Nanodrähte als auch Gold-Nanostreifen-Felder. Stimmen Resonanzfrequenz ω_{res} des Plasmons und Adsorbatschwingung ω_{ODT} überein, beobachtet man eine Verstärkung der Adsorbatschwingung. In Abhängigkeit von der Lage von ω_{res} zu ω_{ODT} treten unterschiedlich starke Schwingungsbänder mit asymmetrischen Linienformen in den relativen Transmissionsspektren auf. Die Asymmetrie resultiert aus der Wechselwirkung zwischen Plasmon und Molekülschwingung und kann mit einem Fano-Profil beschrieben werden. Gemäß der Interpretation von Fano-Kurven fasst man das Plasmon als ein Kontinuum von Zuständen und die Molekülschwingung als diskreten Zustand auf. BEM-Simulationen

¹Man erwartet für die elektronenstrahlolithographisch hergestellten Nanostreifen eine geringere kristalline Qualität, da die Nanostrukturen aufgedampft werden.

bestätigen die experimentellen Resultate im Hinblick auf die Linienform. Dies lässt darauf schließen, dass die Kopplung durch die unterschiedlichen Phasen der gestreuten elektromagnetischen Felder beider Anregungen bestimmt wird. Experimentell schätzt man ein ungefähr 500 000 fach verstärktes Signal² ab, zu welchem circa 130 000 Moleküle beitragen. Dies entspricht einer Masse von weniger als 100 Attogramm. Verglichen mit herkömmlichen SEIRA-Methoden erreicht man eine 10 bis 100 fach größere Verstärkung. Im Vergleich zur experimentellen abgeschätzten Verstärkung erhält man aus BEM-Simulationen niedrigere Werte. Die Ursache liegt in komplexen Grenzflächeneffekten, welche nicht im Rahmen der lokalen Optik der vorliegenden elektromagnetischen Streusimulationen berücksichtigt werden. Im Vergleich zu einzelnen Nanodrähten weisen Nanostreifen-Felder niedrigere Verstärkungsfaktoren auf. Die Diskrepanz wird nicht von den optischen Eigenschaften des jeweiligen SEIRS-Substrates verursacht, sondern ist durch Rückstände von Präparationssubstanzen zu erklären. Solche Verunreinigungen können die Adsorption von Molekülen auf den Oberflächen der Gold-Nanoantennen behindern.

Es konnte gezeigt werden, dass sich einzelne Nanodrähte und Nanostreifen-Felder in gleicher Weise zur oberflächenverstärkten Infrarotspektroskopie eignen. Im Hinblick auf potentielle Anwendungen besitzen Felder den Vorteil, dass a) sie mit herkömmlichen Lithographietechniken hergestellt werden können und b) keine IR-spektroskopische Mikroskopie nötig sein muss³. Es können handelsübliche Spektrometer verwendet werden. Eine Optimierung des Verstärkungseffektes kann durch gezielte Anordnung der einzelnen Feld-Komponenten erreicht werden. Im Rahmen der Arbeit konnte dies nicht nachgewiesen werden.

Allerdings ist die oberflächenverstärkte Infrarotspektroskopie nicht nur hinsichtlich ihrer Anwendungsmöglichkeiten interessant, sondern bietet auch die Möglichkeit Informationen über das elektromagnetische Nahfeld von Nanostrukturen zu erhalten.

²im Vergleich zu einem nicht-verstärktem Signal.

³Es müssen hinreichend große Felder präpariert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] HARTSTEIN, A., J.R. KIRTLEY und J.C. TSANG: *Enhancement of the infrared absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers*. Phys. Rev. Lett., 45(210), 1980.
- [2] OTTO, A.: *Surface enhanced Raman scattering of adsorbates*. J. Ram. Spec., 22:743–752, 1991.
- [3] AIZPURUA, J., G.W. BRYANT, L.J. RICHTER und F.J. GARCIA DE ABAJO: *Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy*. Physical Review B, 71(235420), 2005.
- [4] ENDERS, D. und A. PUCCI: *Surface enhanced infrared absorption of octadecanethiol on wet-chemically prepared Au nanoparticle films*. Applied Physics Letters, 88, 2006.
- [5] WANG, H., D.W. BRANDL, P. NORDLANDER und N.J. HALAS: *Plasmonic Nanostructures: Artificial Molecules*. Acc. Chem. Res., 40:53–62, 2007.
- [6] ORDAL, M.A, R.J. BELL, R.W. ALEXANDER, L.L LONG und M.R. QUERRY: *Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W*. Appl. Opt., 24(24):4493–4499, 1985.
- [7] JOHNSON, P. B. und R. W. CHRISTY: *Optical Constants of the Noble Metals*. Phys. Rev. B, 6(12):4370–4379, 1972.
- [8] RUCK, T.G., D.E BARRICK, D.S. WILLIAM und C.K KRICHBAUM: *Radar Cross Section Handbook*, Band 1. Plenum Press, New York, 1970.
- [9] ASHCROFT, N.W. und N.D. MERMIN: *Solid State Physics*. New York, 1976.
- [10] DURKAN, C. und M.E. WELLAND: *Size effects in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires*. Physical Review B, 61(20):14215–14218, 2000.
- [11] KARIM, S.: *Fabrication and characterization of gold nanowires*. Doktorarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [12] STEINHOEGL, W. und G. SCHINDLER: *Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range*. Phys. Rev. B, 66(075414), 2002.
- [13] PUCCI, A., F. KOST, G. FAHSOLD und M. JALOCHOWSKI: *Infrared spectroscopy of Pb layer growth on Si(111)*. Physical Review B, 74(12):125428, 2006.
- [14] SONDHEIMER, E.H.: *The mean free path of electrons in metals*. Advances in Physics, 50(6):499–537, 2001.

- [15] DINGLE, R.B.: *The electrical Conductivity of Thin Wires*. Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences, 201(1067):545–560, 1950.
- [16] MAYADAS, A.F. und M. SHATZKES: *Electrical-Resistivity Model of Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces*. Physical Review B, 1(4):1382–1389, 1970.
- [17] JACKSON, J.D.: *Klassische Elektrodynamik*. Gruyter, 4. Auflage Auflage, 2006.
- [18] DVOYNENKO, M.M., A.V. GONCHARENKO, V.R. ROMANIUK und E.F. VENGER: *Effects of dimension on optical transmittance of semicontinuous Metal Films*. Physica B, 299:88, 2001.
- [19] RAETHER, H: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Band 111. Springer-Verlag, New York, 1988.
- [20] WOKAUN, A.: *Surface enhanced electromagnetic processes*. Solid State Phys., (38):223–294, 1984.
- [21] SÖNNICHSEN, C., T. FRANZL, T. WILK, G. VON PLESSSEN, J. FELDMANN, O. WILSON und P. MULVANEY: *Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods*. Phys. Rev. Lett., 88(7):077402, 2002.
- [22] GRAND, J., M. LAMY DE CHAPELLE, J.-L. BIJEON, P.-M. ADAM, A. VIAL und P. ROYER: *Role of localized surface plasmons in surface-enhanced Raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays*. Physical Review B, 72(033407), 2005.
- [23] GRAND, J., P.-M. ADAM, A.S. GRIMAULT, A. VIAL, M. LAMY DE CHAPELLE, J.-L. BIJEON, S. KOSTCHEEV und P. ROYER: *Optical extinction spectroscopy of oblate, prolate, and ellipsoid shaped gold nanowires: Experiments and theory*. Plasmonics, 1:135–140, 2006.
- [24] LITTLE, J.W., T.A. CALLCOTT, T.L. FERELL und E.T. ARAKAWA: *Surface-plasmon radiation from ellipsoidal silver spheroids*. Physical Review B, 29:1606–1615, 1984.
- [25] MIE, G.: *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Ann. Phys., Lpz., 25:377, 1908.
- [26] BOHREN, C.F. und D.R. HUFFMANN: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley and Sons, New York, 1983.
- [27] PALIK, E. D.: *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic, New York, 1985.
- [28] KLEVENZ, M.: *Optische Eigenschaften von Blei-Nanodrähten auf Si(335)/Au*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Kirchhoff-Institut für Physik, 2007.
- [29] KLEVENZ, M., F. NEUBRECH, R. LOVRINCIC, M. JALOCHOWSKI und A. PUCCI: *Infrared resonances of self-assembled Pb nanorods*. Applied Physics Letters, 92(13):133116, 2008.

- [30] CROZIER, K.B., A. SUNDARAMURTHY, G.S. KINO und C.F. QUATE: *Optical antennas: Resonators for local field enhancement*. J. Appl. Phys., 94:4632, 2003.
- [31] NEUBRECH, F., T. KOLB, R. LOVRINCIC, G. FAHSOLD, A. PUCCI, J. AIZPURUA, T. W. CORNELIUS, M. E. TOIMIL-MOLARES, R. NEUMANN und S. KARIM: *Resonances of individual metal nanowires in the infrared*. Applied Physics Letters, 89(25):253104, 2006.
- [32] PUCCI, A., F. NEUBRECH, J. AIZPURUA, T.W. CORNELIUS und M. LAMY DE LA CHAPELLE: *One-Dimensional Nanostructures*, Band 3 der Reihe *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*, Kapitel Electromagnetic nanowire resonances for field-enhanced spectroscopies, Seiten 175–213. Springer, 2008.
- [33] PURCELL, E.M. und C.R. PENNYPACKER: *Scattering and absorption of light by non-spherical dielectric grains*. Astrophys. J., 186:705–714, 1973.
- [34] HAFNER, CH. und R. BALLIST: *The multiple multipole method (MMP)*. Int. J. Comput. Electr. Electron Eng, 2:1, 1983.
- [35] PENDRY, J.B. und A. MACKINNON: *Calculation of photon dispersion relations*. Phys. Rev. Lett., 69:2772–2775, 1992.
- [36] MILLER, E.K.: *Time domain modelling in electromanetics*. J. Electromagn. Waves Appl., 8:1125–72, 1994.
- [37] ABAJO, F.J. GARCIA DE und A. HOWIE: *Relativistic Electron Energy Loss and Electron-Induced Photon Emission in Inhomogeneous Dielectrics*. Physical Review Letters, 80(23):5180–5183, 1998.
- [38] ABAJO, F.J. GARCIA DE und A. HOWIE: *Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics*. Physical Review B, 65(115418), 2002.
- [39] NEUBRECH, F., J. AIZPURUA, S. KARIM, T.W. CORNELIUS und A. PUCCI: *Nanostructures in Electronics and Photonics*, Kapitel Properties of gold nanoantennas in the infrared, Seiten 209–222. World Scientific, 2008.
- [40] AIZPURUA, J.: *private Kommunikation*.
- [41] LAROCHE, T. und A. VIAL: *One-Dimensional Nanostructures*, Band 3 der Reihe *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*, Kapitel FDTD spectroscopic study of mettalic nanostructures: on the pertinent employment of tabulated permittivities, Seiten 147–175. Springer, 2008.
- [42] YEE, K.S.: *Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media*. IEEE T. Antenn. Propag., 14:302–307, 1966.
- [43] JOHNSON, S.G.: *MEEP - finite difference time domain simulation software package*. Massachusetts Institute of Technology, USA, 2006.
- [44] VIAL, A.: *private Kommunikation*.
- [45] TAFLOVE, A. und S.C. HAGNESS: *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time Domain Method*. Artech House Boston, 2000.

- [46] SULLIVAN, D.M.: *Electromagnetic Simulation Using the FDTD Method*. Wiley-IEEE Press, 2000.
- [47] KUNZ, K.S. und R.J. LUEBBERS: *The Finite-Difference Time-Domain Method for Electromagnetics*. CRS Press, New York, 1993.
- [48] NEUBRECH, F.: *Untersuchung plasmonischer und thermischer Eigenschaften von Goldnanodrähten mittels Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Kirchhoff-Institut für Physik, 2006.
- [49] BRYANT, G.W., F.J. GARCIA DE ABAJO und J. AIZPURUA: *Mapping the Plasmon Resonances of Metallic Nanoantennas*. *Nanoletters*, 8(2):631–636, 2008.
- [50] NOVOTNY, L.: *Effective wavelength scaling for optical antennas*. *Physical Review Letters*, 98(266802), 2007.
- [51] NOVOTNY, L. und B. HECHT: *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [52] BARBILLON, G., J.-L. BIJEON, J. PLAIN, M. LAMY DE LA CHAPELLE, P.-M. ADAM und P. ROYER: *Electron beam lithography designed chemical nanosensors based on localized surface plasmon resonance*. *Surface Science*, 601(21):5057–5061, 2007.
- [53] LAURENT, G., N. FELIDJ, J. AUBARD und G. LEVI: *Evidence of multipolar excitations in surface enhanced Raman scattering*. *Physical Review B*, 71(045430), 2005.
- [54] SHIDER, G. und J.R. KRENN: *Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires*. *Phys. Rev. B*, 68(155427), 2003.
- [55] FELIDJ, N., G. LAURENT, J. GRAND, J. AUBARD, G. LEVI, A. HOHENAU, N. GALLER, F.R. AUSSENEGG und J.R. KRENN: *Multipolar surface plasmon peaks on gold nanotriangles*. *Journal of Chemical Physics*, 128(094702), 2008.
- [56] BILLOT, L., M. LAMY DE LA CHAPELLE und P. ROYER: *Surface enhanced Raman scattering on gold nanowire arrays: Evidence of strong multipolar surface plasmon resonance enhancement*. *Chemical Physics Letters*, 422:303–307, 2006.
- [57] ATAY, T., J.-H. SONG und A.V. NURMIKKO: *Strongly Interacting Plasmon Nanoparticle Pairs: From Dipole-Dipole Interaction to Conductively Coupled Regime*. *Nano Letters*, 4(9):1627–1631, 2004.
- [58] NORDLANDER, P., C. OUBRE, E. PRODAN, K. LI und M.I. STOCKMAN: *Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers*. *Nano Letters*, 4(5):899–903, 2004.
- [59] JAIN, P.K., W. HUANG und M.A. EL-SAYED: *On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation*. *Nano Letters*, 7(7):2080–2088, 2007.
- [60] SU, K.-H., Q.-H. WEI und X. ZHANG: *Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles*. *Nano Letters*, 3(8):1087–1090, 2003.

- [61] FROMM, D.P., A. SUNDARAMURTHY, P.J. SCHUCK, G. KINO und W.E. MOERNER: *Gap-Dependent Optical Coupling of Single "Bowtie" Nanoantennas Resonant in the Visible*. Nano Letters, 4(5):957–961, 2004.
- [62] TAMARU, H., H. KUWATA, H.T. MIYAZAKI und K. MIYANO: *Resonant light scattering from individual AG nanoparticles and particle pairs*. Applied Physics Letters, 80(10):1826–1828, 2002.
- [63] MUSKENS, O.L., V. GIANNINI, J.A. SANCHEZ-GIL und J. G. RIVAS: *Optical scatterings resonances of single and coupled dimer plasmonic nanoantennas*. Optics Express, 15(26):17736–17746, 2007.
- [64] SMYTHE, E., E. CUBUKCU und F. CAPASSO: *Optical properties of surface plasmon resonances of coupled metallic nanorods*. Optics Express, 15(12):7439–7447, 2007.
- [65] RECHBERGER, W., A. HOHENAU, A. LEITNER, J.R. KRENN, B. LAMPRECHT und F.R. AUSSENEGG: *Optical properties of two interacting gold nanoparticles*. Optics Communications, 220:137–141, 2003.
- [66] ZHAO, LL., K.L. KELLY und G.C. SCHATZ: *The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width*. J. Chem. Phys. B, 107:7343–7350, 2003.
- [67] HICKS, E.M., S. ZOU, G.C. SCHATZ, K.G. SPEARS und R.P. VAN DUYN: *Controlling Plasmon Line Shapes through Diffractive Coupling in Linear Arrays of Cylindrical Nanoparticles Fabricated by Electron Beam Lithography*. Nano Letters, 5(6):1065–1070, 2005.
- [68] GENOV, D.A., A.K. SARYCHEV, V.M. SHALAEV und A. WEI: *Resonant Field Enhancements from Nanoparticle Arrays*. Nano Letters, 4(1):153–158, 2004.
- [69] SUNG, J., E.M. HICKS, R.P. VAN DUYN und K.G. SPEARS: *Nanoparticle Spectroscopy: Dipole Coupling in Two-Dimensional Arrays of L-Shaped Silver Nanoparticles*. J. Chem. Phys. C, 111:10368–10376, 2007.
- [70] HAYNES, C.L., A.D. MCFARLAND, LL. ZHAO, R.P. VAN DUYN und G.C. SCHATZ: *Nanoparticle Optics: The Importance of Radiative Dipole Coupling in Two-Dimensional Nanoparticle Arrays*. J. Chem. Phys. B, 107:7337–7342, 2003.
- [71] ROMERO, I., J. AIZPURUA, G.W. BRYANT und F.J. GARCIA DE ABAJO: *Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers*. Optics Express, 14(21):9988–9999, 2006.
- [72] SUNDARAMURTHY, A., K.B. CROZIER, G.S. KINO, D.P. FROMM, P.J. SCHUCK und W.E. MOERNER: *Field enhancement and gap-dependent resonance in a system of two opposing tip-to-tip Au nanotriangles*. Physical Review B, 72(165409), 2005.
- [73] MERLEIN, J., M. KAHL, A. ZUSCHLAG, A. SELL, A. HALM, J. BONEBERG, P. LEIDERER, A. LEITENSTORFER und R. BRATSCHITSCH: *Nanomechanical control of an optical antenna*. Nature Photonics 2, 230, 2008.

- [74] FELIDJ, N., G. LAURENT, J. AUBARD, G. LEVI, A. HOHENAU, J.R. KRENN und F.R. AUSSENEGG: *Grating-induced plasmon mode in gold nanoparticle arrays*. Journal of Chemical Physics, 123(221103), 2005.
- [75] MEIER, M., A. WOKAUN und P.F. LIAO: *Enhanced fields on rough surfaces: dipolar interactions among particles of sizes exceeding the Rayleigh limit*. J. Opt. Soc. Am. B, 2:932, 1985.
- [76] LAMPRECHT, B., G. SCHIDER, R. T. LECHNER, H. DITLBACHER, J. R. KRENN, A. LEITNER und F. R. AUSSENEGG: *Metal Nanoparticle Gratings: Influence of Dipolar Particle Interaction on the Plasmon Resonance*. Phys. Rev. Lett., 84(20):4721–4724, 2000.
- [77] PRIEBE, A., G. FASOLD und A. PUCCI: *Strong pyramidal growth of metal films studied with IR transmittance of SEIRA of CO*. J. Phys. Chem. B, 108:18174, 2004.
- [78] DUCOURTIEUX, S., V. A. PODOLSKIY, S. GRÉSILLON, S. BUIL, B. BERINI, P. GADENNE, A. C. BOCCARA, J. C. RIVOAL, W. D. BRAGG, K. BANERJEE, V. P. SAFONOV, V. P. DRACHEV, Z. C. YING, A. K. SARYCHEV und VLADIMIR M. SHALAEV: *Near-field optical studies of semicontinuous metal films*. Phys. Rev. B, 64(16):165403, 2001.
- [79] NIE, S. und S.R. EMORY: *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*. Science, 275(5303):1102–1106, 1997.
- [80] XU, H., E. J. BJERNELD, M. KÄLL und L. BÖRJESSION: *Spectroscopy of Single Hemoglobin Molecules by Surface Enhanced Raman Scattering*. Phys. Rev. Lett., 83(21):4357–4360, 1999.
- [81] KNEIPP, K., Y. WANG, H. KNEIPP, L.T. PERELMAN und I. ET AL. ITZKAN: *Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)*. Phys. Rev. Lett., 78:1667–1670, 1997.
- [82] HAO, F., C.L. NEHL, J.H. HAFNER und P. NORDLANDER: *Plasmon Resonances of a Gold Nanostar*. Nano Letters, 7(3):729–732, 2007.
- [83] KREIBIG, U. und M. VOLLMER: *Optical properties of metal clusters*, Band 25 der Reihe *Springer Series in Materials Science*. Springer, Heidelberg, 1995.
- [84] LASSITER, J. BRITT, JAVIER AIZPURUA, LUIS I. HERNANDEZ, DANIEL W. BRANDL, ISABEL ROMERO, SURBHI LAL, JASON H. HAFNER, PETER NORDLANDER und NAOMI J. HALAS: *Close Encounters between Two Nanoshells*. Nano Letters, 8(4):1212–1218, 2008.
- [85] LEVERETTE, C.L., S.A. JACOBS, S. SHANMUKH, S.B. CHANEY, R.A. DLUHY und Y.P. ZHAO: *Aligned Silver Nanorod Arrays as Substrates for Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 60(8):906–913, 2006.
- [86] PRIEBE, A., M. SINTHER, G. FASOLD und A. PUCCI: *The correlation between film thickness and absorbate line shape in surface enhanced infrared absorption*. Journal of Chemical Physics, 119(9):4887–4890, 2003.

- [87] HARTSCHUH, ACHIM, ERIK J. SÁNCHEZ, X. SUNNEY XIE und LUKAS NOVOTNY: *High-Resolution Near-Field Raman Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., 90(9):095503, 2003.
- [88] FORT, E. und S. GRESILLON: *Surface enhanced fluorescence*. Journal of Physics D, 41(013001), 2008.
- [89] GIRARD, C.: *Near fields in nanostructures*. Rep. Prog. Phys., 68:1883–1933, 2005.
- [90] LIAO, P.F. und A. WOKAUN: *Lightning rod effect in surface enhanced Raman scattering*. J. Chem. Phys., 76(1):751–752, 1982.
- [91] NEUBRECH, F., T.W. CORNELIUS, S. KARIM, A. GARCIA-EXTARRI und J. AIZPURUA: *Resonant plasmonic and vibrational coupling in a tailored nanoantenna for infrared detection*. eingereicht bei Physical Review Letters, 2008.
- [92] BAKKER, R.M., A. BOLTASSEVA, L. ZHENG TONG, R.H. PEDERSEN, S. GRESILLON, A.V. KILDISHEV, V. DRACHEV und V.M. SHALAEV: *Near-field excitation of nanoantenna resonance*. Optics Express, 15(21):13682–13688, 2007.
- [93] BRYANT, G.W., I. ROMERO, F.J. GARCIA DE ABAJO und J. AIZPURUA: *Simulating electromagnetic response in coupled metallic nanoparticles for nanoscale optical microscopy and spectroscopy: nanorod-end effects*. Proc. of SPIE, 6323(632313), 2006.
- [94] YU, N., E. CUBUKCU, L. DIEHL, M.A. BELKIN, K.B. CROZIER und F. CAPASSO: *Plasmonic quantum cascade laser antenna*. Applied Physics Letters, 91(173113), 2007.
- [95] CUBUKCU, E., E.A. KORT, K.B. CROZIER und F. CAPASSO: *Plasmonic laser antenna*. Appl. Phys. Lett., 89(093120), 1963.
- [96] OTTO, A., H. MROZEK, H. GRABHORN und W. AKEMANN: *Surface-enhanced Raman scattering*. J. Phys. Condens. Matter, 4:1143–1212, 1992.
- [97] OTTO, A.: *The chemical (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering*. J. Raman Spectrosc., 36:497–509, 2005.
- [98] PRIEBE, A., A. PUCCI und A. OTTO: *Infrared reflection-absorption spectra of C₂H₄ and C₂H₆ on Cu: Effect of surface roughness*. J. Phys. Chem. B, 110:1673, 2006.
- [99] MAXWELL-GARNETT, J.C: *Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. II*. Philos. Trans. Royal Soc. London B, 205:237–288, 1904.
- [100] MAXWELL-GARNETT, J.C: *Colours in metal glasses and in metallic films*. Philos. Trans. Royal Soc. London B, 203:385–420, 1904.
- [101] BRUGGEMANN, D.A.G: *The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. I. The dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances*. Ann. Phys., 24, 1935.

- [102] KRAUTH, O., G. FAHSOLD und A. PUCCI: *Asymmetric line shapes and surface enhanced infrared absorption of CO adsorbed on thin iron films on MgO(001)*. Journal of Chemical Physics, 110(6):3113–3117, 1999.
- [103] KRAUTH, O., G. FAHSOLD, N. MAGG und A. PUCCI: *Anomalous infrared transmission of adsorbates on ultrathin metal films: Fano effect near the percolation threshold*. Journal of Chemical Physics, 113(15):6330–6333, 2000.
- [104] FANO, U.: *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*. Physical Review, 124(6):1866–1878, 1961.
- [105] LANGRETH, D.C.: *The role of lineshapes and dissipative processes in vibrational spectroscopy*. Phys. Scripta, 35, 1987.
- [106] BORTCHAGOVSKY, E.G. und U.C. FISCHER: *On the modulation of optical transmission spectra of thin dye layers by a supporting medium*. Journal of Chemical Physics, 117(11), 2002.
- [107] AIZPURUA, J., T. TAUBNER, F.J. GARCIA DE ABAJO, M. BREHM und R. HILLENBRAND: *Substrate-enhanced infrared near-field spectroscopy*. Optics Express, 16(3):1529–1545, 2008.
- [108] DUBOIS, L.H., B.R. ZEGARSKI und R.G. NUZZO: *Molecular ordering of organosulfur compounds on Au(111) and Au(100): Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum*. The Journal of Chemical Physics, 98(1):678–688, 1993.
- [109] LIN-VIEN, D., N.B. COLTHUP, W.G. FATELEY und J.G. GRASSELLI: *The Handbook of Infrared and Raman Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, San Diego, USA, 1991.
- [110] GÜNZLER, H. und GREMLICH H.-U.: *IR- Spektroskopie: Eine Einführung*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002.
- [111] DANNENBERGER, O., M. BUCK und M. GRUNZE: *Self-Assembly of n-Alkanethiols: A Kinetic Study by Second Harmonic Generation*. Journal of Physical Chemistry B, 103(12):2202–2213, 1999.
- [112] BAIN, C.D., E.B. TROUGHTON, Y.T. TAO, J. EVALL, G.M. WHITESIDES und G. NUZZO: *Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold*. J. Am. Chem. Soc., 111:321, 1989.
- [113] HIMMELHAUS, M., F. EISERT, M. BUCK und M. GRUNZE: *Self-Assembly of n-Alkanethiol Monolayers. A Study by IR-Visible Sum Frequency Spectroscopy (SFG)*. Journal of Physical Chemistry B, 104(3):576–584, 2000.
- [114] SCHREIBER, F.: *Structure and growth of self-assembling monolayers*. Progress in Surface Science, 65:151–256, 2000.
- [115] CAMILLONE, N., E.D.C. CHIDSEY, G.-Y. LIU und G. SCOLES: *Substrate dependence of the surface structure and chain packing of docosyl mercaptan self-assembled on the (111), (110), and (100) faces of single crystal gold*. J. Chem. Phys., 98(5):4234–4245, 1993.

- [116] NISHI, N., D. HOBARA, M. YAMAMOTO und T. KAKIUCHI: *Chain-length-dependent change in the structure of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on Au (111) probed by broad-bandwidth sum frequency generation spectroscopy*. Journal of Chemical Physics, 118(4), 2003.
- [117] ULMAN, A.: *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*. Chem. Rev., 96:1533–1554, 1996.
- [118] SEO, E.K., J.W. LEE, H.M. SUNG-SUH und M.M. SUNG: *Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide on Self-Assembled-Monolayer-Coated Gold*. Chemistry of Materials, 16(10):1878–1883, 2004.
- [119] ARNOLD, R., M. WUEHN, A. TERFORT und C. WOELL: *Quantitative Orientierungsbestimmung von Molekülen in Self-Assembled Monolayers IR und NEXAFS im Vergleich*. Deutsche Physikalische Gesellschaft, 2000.
- [120] SCOUT: *software package for optical spectroscopy, including dielectric function database*. supplied by M. Theis Hard- and Software, Aachen, Germany.
- [121] PUCCI, A.: *IR spectroscopy of adsorbates on ultrathin metal films*. phys. stat. sol (b), 242(13):2704–2713, 2005.
- [122] LEHMANN, A.: *Theory of Infrared Transmission Spectra of Thin Insulating Films*. phys. stat. sol. b, 148(401-405), 1988.
- [123] LIU, J., S. KARIM und R. NEUMANN: *Synthesis of gold nanowires in nanoporous ion track membranes*.
- [124] LIU, J., S. KARIM, J.L DUAN, M.E TOIMIL-MOLARES, T.W CORNELIUS, D. DOBREV, H.J. YAO, Y.M SUN, M.D HOU, D. MO, Z.G. WANG und R. NEUMANN: *Electrochemical fabrication of single-crystalline and polycrystalline Au nanowires: the influence of deposition parameters*. Nanotechnology, 17:1922–1926, 2006.
- [125] KARIM, S., M.E. TOIMIL-MOLARES, A.G. BALOUGH, W. ENSINGER, J. LIU, T.W. CORNELIUS, E.U. KHAN und R. NEUMANN: *Morphological evolution of Au nanowires controlled by Rayleigh instability*. Nanotechnology, 17:5954–5959, 2006.
- [126] KARIM, S., M.E. TOIMIL-MOLARES, W. ENSINGER, A.G. BALOUGH, T.W. CORNELIUS, E.U. KHAN und R. NEUMANN: *Influence of crystallinity on the Rayleigh instability of gold nanowires*. Journal of Physics D, 40:3767–3770, 2007.
- [127] TOIMIL MOLARES, M.E., V. BUSCHMANN, D. DOBREV, R. SCHOLZ, I.U. SCHUCHERT, J. VETTER und R. NEUMANN: *Single-crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes*. Adv. Mater., 13:62–65, 2001.
- [128] KARIM, S.: *private Kommunikation*.
- [129] DAUMANN, W.: *InP-Kurzkanal-Heterostruktur-Feldeffekttransistoren mit elektronenstrahldefinierten Gate-Kontakten*. Doktorarbeit, Universität Duisburg, 2000.

- [130] WEBER, D. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Kirchhoff-Institut für Physik, 2008. in Vorbereitung.
- [131] SINGER, K.: *Infrarot-optische und statische Leitfähigkeitsuntersuchungen von ultradünnen Cu-Filmen auf Si(111)-7x7*. Diplomarbeit, Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg, 2000.
- [132] *Instrumentation Book*. ANKA Angstroemquelle Karlsruhe, ISS Institute for Synchrotron Radiation, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2007.
- [133] MATHIS, Y.-L. und GASHAROVA B.: *Synchrotron edge radiation properties in the infrared*. In: *Annual Report 2004*. ANKA.
- [134] MATHIS, Y.-L. und MUELLER A.-S.: *Coherent synchrotron edge radiation in the infrared at ANKA*. In: *Annual Report 2004*. ANKA.
- [135] CHUBAR, O.: *Theory of synchrotron infrared emission*. In: *ESRF userreport*.
- [136] MATHIES, Y.-L.: *private Kommunikation*.
- [137] KOST, F.: *Präparation von dünnen Filmen und Nanodrähten aus Blei und deren Analyse mittels IR- Spektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Kirchhoff-Institut für Physik, 2005.
- [138] LOVRINCIC, R.: *Quantensizeeffekte und Phasenübergänge in Bismuth Nanodrähten*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Kirchhoff-Institut für Physik, 2005.
- [139] FARJADPOUR, A., DAVID ROUNDY, ALEJANDRO RODRIGUEZ, M. IBANESCU, PETER BERMEL, J. D. JOANNOPOULOS, STEVEN G. JOHNSON und G. W. BURR: *Improving accuracy by subpixel smoothing in the finite-difference time domain*. *Opt. Lett.*, 31(20):2972–2974, 2006.
- [140] LOZOVSKI, V.: *Susceptibilities of nano-particles at the surface of a solid*. *Physica E*, 9:642, 2001.
- [141] SBURLAN, S.E., L.A BLANCO und M. NIETO-VESPERINAS: *Plasmon excitation in sets of nanoscale cylinders and spheres*. *Physical Review B*, 73(035403), 2006.
- [142] ZOU, S. und G. SCHATZ: *Silver nanoparticle array structures that produce giant enhancements in electromagnetic fields*. *Chemical Physics Letters*, 403:62–67, 2005.
- [143] ZOU, S. und G.C. SCHATZ: *Theoretical studies of plasmon resonances in one-dimensional nanoparticle chains: narrow lineshapes with tunable widths*. *Nanotechnology*, 17:2813–2820, 2006.
- [144] HUANG, J. und J.C. HEMMINGER: *Photooxidation of Thiols in Self-Assembled Monolayers on Gold*. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:3342–3343, 1993.
- [145] LEWIS, M., M. TARLOV und K. CARRON: *Study of the Photooxidation Process of Self-Assembled Alkanethiol Monolayers*. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:9574–9575, 1995.
- [146] LOPES, M.: *private Kommunikation*.
- [147] GRAND, J., S. KOSTCHEV, M. LAMY DE LA CHAPELLE und P ROYER: *Optimization of SERS-active substrates for near-field Raman spectroscopy*. *Synth. Metals*, 139:621–624, 2003.

- [148] *SDBS - Spectral Database for Organic Compounds*. National Institut of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan.

A Anhang

Elektronenstrahlithographie

Es folgt eine detaillierte Beschreibung der Elektronenstrahlithographie wie sie zur Herstellung der Gold-Nanostreifen durchgeführt wurde.

Zuerst wird auf das ausgewählte Substrat (ZnS) eine etwa 160 nm dicke Schicht Polymethylmethacrylat (PMMA), welche als Photolack dient, durch *spincoating*¹ aufgebracht. Das Verhältnis Schichtdicke zu Höhe der zu schreibenden Strukturen sollte circa 3 : 1 betragen.[146] Durch Heizen des beschichteten Substrats (170°C für 15 min) werden Rückstände des Lösungsmittels Methylisobutylketon (MIBK), in welchem PMMA gelöst war, entfernt.

Der eigentliche "Schreibenvorgang" der Nanostrukturen wird in einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Der Elektronenstrahl des REM (Hitachi 3500, siehe Abschnitt 5.3) wird mit einem *Nanometer Pattern Generation System* (NPGS, J.C. Nability Lithography System) kontrolliert. Die Strukturen werden zuvor mit einem CAD Programm (DesignCad LT 2000) vorbereitet, danach vom NPGS in eine Punktmatrix transformiert und anschließend in den Photolack (PMMA) geschrieben. Treffen Elektronen mit kinetischer Energie größer der Bindungsenergie der Elektronen im Photolack auf PMMA, erfolgt ein chemischer Umbildungsprozess. Bei der Ionisierung charakteristischer Bauteile entstehen Radikale des Polymers, welche im nachfolgenden Entwicklungsprozess herausgelöst werden. Um den Photolack nicht nach dem Schreiben versehentlich zu belichten wird eine Abschirmung in den Elektronenstrahlgang gebracht bevor die Probe aus dem REM transferiert wird.

Der Photolack kann nun entwickelt werden. Gewöhnlich verwendet man hierfür eine Mischung von MIBK und Isopropanol im Verhältnis 1 : 3 um das beschädigte Material zu lösen, das nicht bestrahlte PMMA bleibt unbeschädigt.

Nach der Entwicklung des Photolacks (~ 1 min) wird das gewünschte Material (Gold) in einer Vakuumkammer aufgedampft. Um eine bessere Fixierung des Goldes auf dem Substrat zu erzielen, wird zuerst eine 3 nm dicke Chromschicht auf das Substrat aufgebracht.[147] Die Chromschicht hat keinem Einfluss auf die optische Eigenschaften der Goldstrukturen.[44] Die Bedampfung der verschiedenen Materialien findet bei einem Druck von circa 1×10^{-5} mbar und mit einer typischen Aufdampftrate von circa 0,3 nm/s statt. Unter solchen Bedingungen aufgedampfte Filme/Nanostrukturen sind polykristallin.

Im letzten Präparationschritt, dem sogenannten *lift-off*, wird das sich unter der Goldschicht befindliche PMMA in Aceton gelöst (typische Zeiten: 2 bis 4 Stunden). Es bleiben

¹Rotationsbeschichtung ist ein Verfahren zum gleichmäßigen Aufbringen dünner Schichten

die aufgedampften Goldstrukturen zurück. Ein abschließendes Spülen der Probe mit Isopropanol und Aceton beendet die Präparation.

Lagerung der Proben

Die elektronenstrahlolithographisch präparierte Gold-Nanostreifen bedürfen keiner weiteren Behandlung für die IR-spektroskopischen Messungen. Sie wurden möglichst zeitnah zu den jeweiligen Messungen präpariert und unter Reinraumbedingungen gelagert.

IR-Spektren verwendeter Lösungsmittel

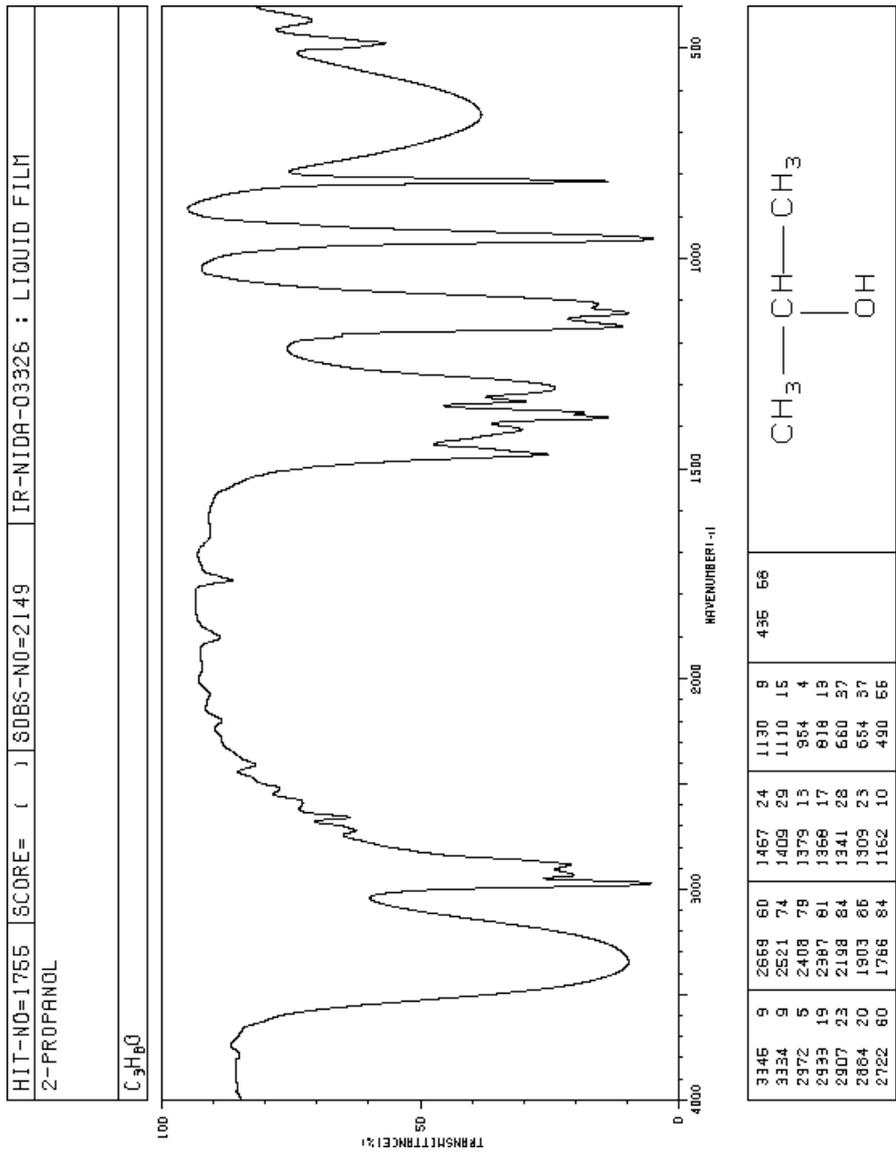


Abbildung A.1: Infrarot-Spektrum von Isopropanol. [148]

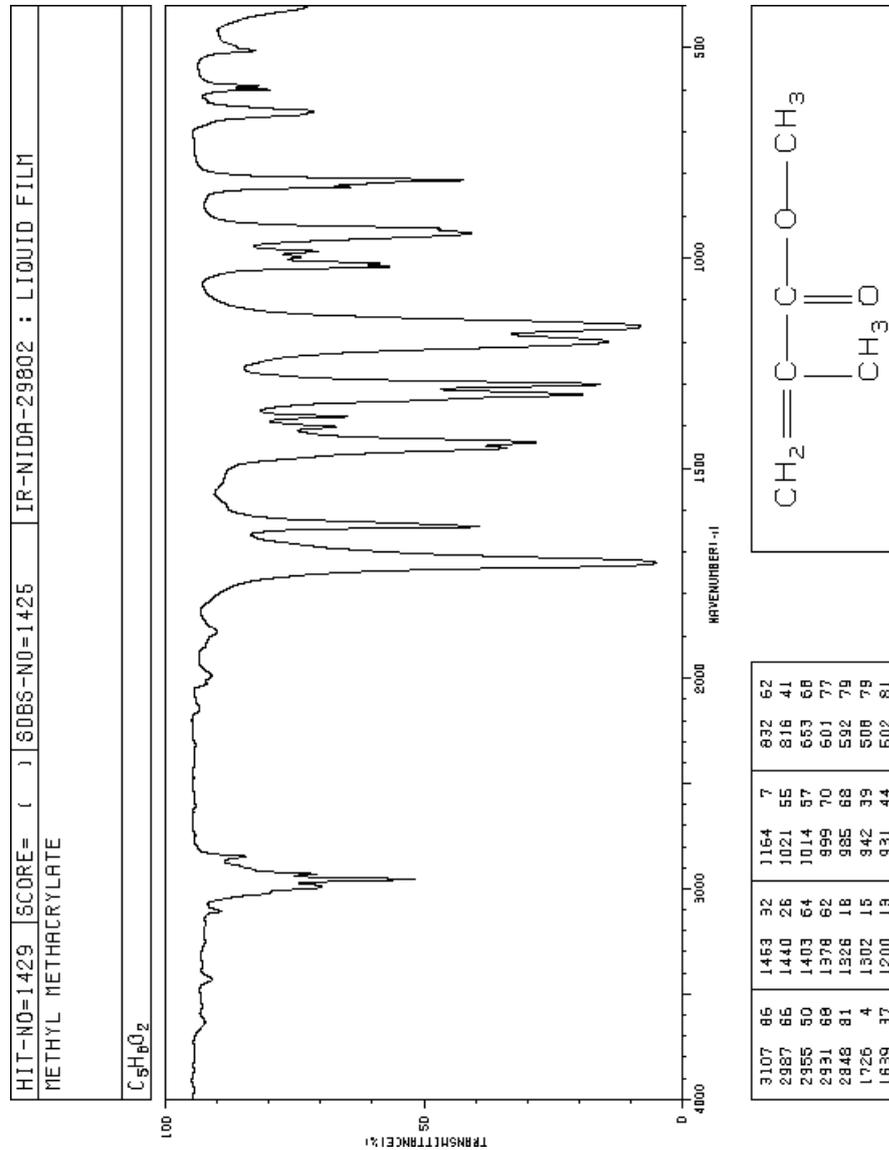


Abbildung A.2: Infrarot-Spektrum von Polymethylmethacrylat (PMMA). [148]

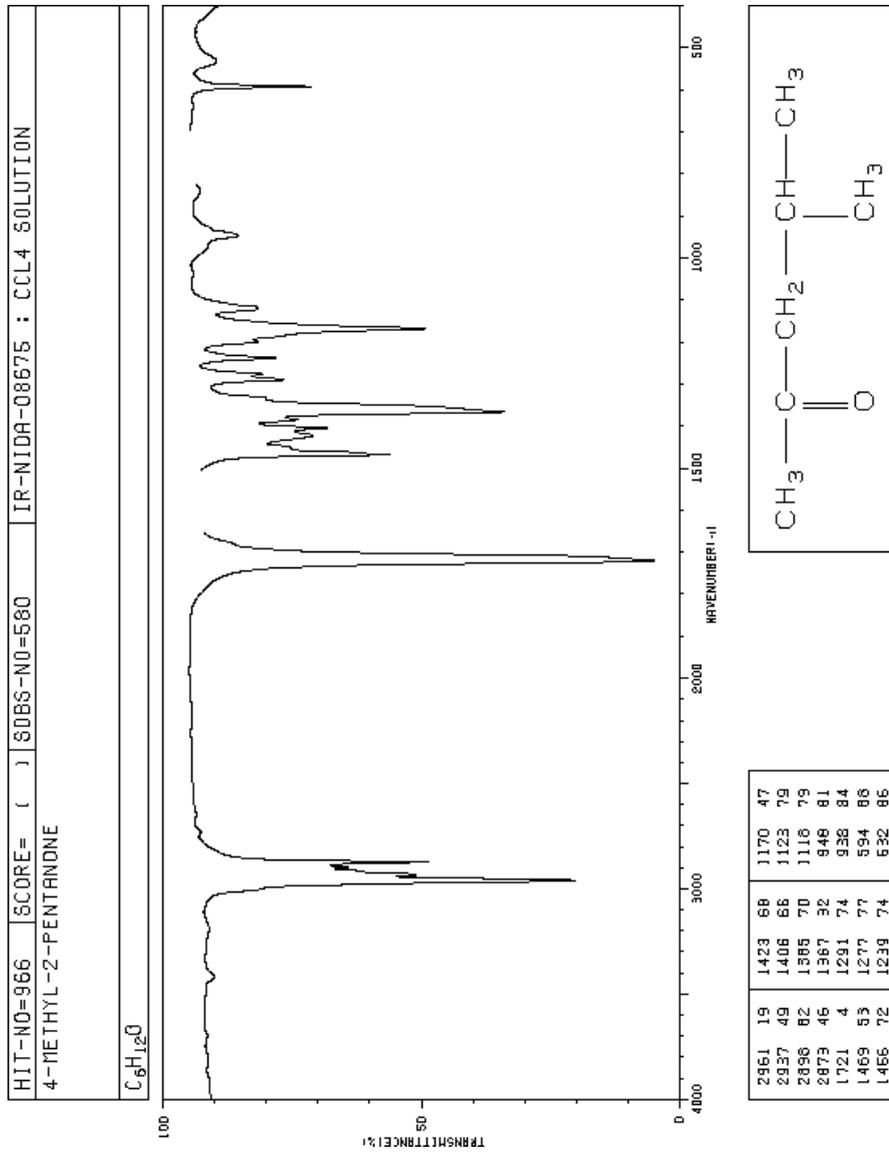
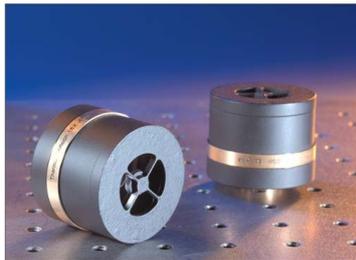


Abbildung A.3: Infrarot-Spektrum von Methylisobutylketon (MIBK). [148]

Schwarzschildobjektiv



13595 and 13596 Reflecting Microscope Objectives.

- Wide spectral band objectives
- Long working distances
- High numerical apertures
- Zero chromatic, negligible coma, spherical and astigmatic aberrations

Our reflecting microscope objectives are fabricated from polished, electroless nickel. They are reverse Cassegrains, following the Schwarzschild design. Accordingly, they have zero chromatic, negligible coma, spherical and astigmatic aberrations.

We offer a 15X and 36X objective, broadband coated with aluminum and MgF₂ overcoat. They are usable from 200 nm to 20 μm. Special coatings are available upon request, including MgF₂ optimized for the 157 to 195 nm region. We can also manufacture other magnifications of reflecting microscope objectives, in large quantities. Contact Spectra-Physics for a price quotation.

ADVANTAGES OVER CONVENTIONAL MICROSCOPE OBJECTIVES

These reflecting microscope objectives have significant advantages over conventional (refractive type) microscope objectives. As there are no refracting elements, nor optical cement, the useful bandwidth is much greater. This is particularly important if good UV or IR performance is needed. This design also offers longer working distances and larger numerical apertures than do conventional microscope objectives.

CONSTRUCTION

Our reflective objectives use all metal highly polished spherical mirrors. They are designed with two mirrors positioned to eliminate aberrations. The first mirror has a spherical concave surface with a center hole. The second mirror is small, with a spherical convex surface. The mirrors are coated with aluminum and magnesium fluoride. Reflection per surface of each mirror is 85% average in the UV-VIS, and 90% average in the IR, with a dip to 78% at 820 nm.

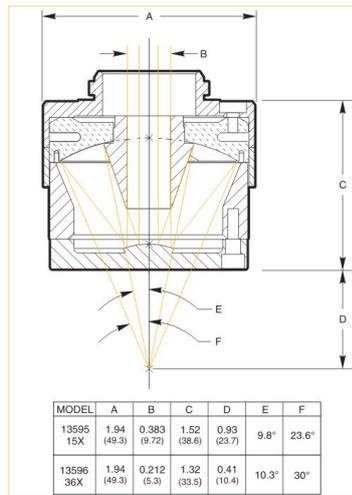


Fig. 1 Dimensional diagram of reflecting microscope objectives. Dimensions in inches (mm).

SPECIFICATIONS

Secondary mirror diameter:
 Model 13595: 0.450 inch (11.4 mm)
 Model 13596: 0.221 inch (5.6 mm)
 Optics material: Polished electroless, nickel
 Obscuration:
 Model 13595: 27% of full field area
 Model 13596: 17% of full field area
 Max collection (half angle):
 Model 13595: 23.6°
 Model 13596: 30°

ORDERING INFORMATION

Power	N.A.	Working Distance (mm)	Focal Length (mm)	Field of View (mm)	Model No.	Price (\$)
15X	0.4	23.7	13.0	1.2	13595	
36X	0.52	10.4	5.4	0.5	13596	

Also refer to our
Book of Photon Tools



We also carry refractive type microscope objectives in magnifications from 5X to 60X. Refer to page 9-33 of The Book of Photon Tools.

Abbildung A.4: Datenblatt des verwendeten Schwarzschildobjektives, welches bei der IR-spektroskopischen Mikroskopie an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA eingesetzt wurde.

Publikationsliste

Aus der vorliegenden Arbeit entstandene Publikationen (nur *peer-reviewed*).

Publikationen in Journals

F. Neubrech, D. Weber, R. Lovrincic, M. Lopes, T. Toury, M. Lamy de La Chapelle and A. Pucci, *Applied Physics Letters, Resonances of Individual Lithographic Gold Nanowires in the IR*, accepted.

F. Neubrech, T.W. Cornelius, S. Karim, Aitzol García-Etxarri, J. Aizpurua and A. Pucci, PRL, *Giant infrared signals from molecular vibrations by the action of a tailored nanoantenna*, Phys. Rev. Lett. 101, 157403 (2008).

F. Neubrech, T. Kolb, R. Lovrincic, G. Fahsold, J. Aizpurua, T. W. Cornelius, M. E. Toimil-Molares, R. Neumann, S. Karim and A. Pucci, *Resonances of Individual Metal Nanowires in the Infrared*, Applied Physics Letters 89 253104 (2006).

Eingeladene Buchkapitel

F. Neubrech, J. Aizpurua, S. Karim, T. W. Cornelius, and A. Pucci, in „*Electronic and Photonic Nanostructures*“, Pan Stanford publishers, World Scientific, Singapore, Seiten 209-222 (2008).

A. Pucci, F. Neubrech, J. Aizpurua, T. W. Cornelius, M. Lamy de la Chapelle in “*Nanoscale Science and Technology*”, Springer Book Series "*Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology (LNNST)*” ed. Z. Wang, Seiten 175-213 (2008).

Danksagung

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

Frau Prof. Dr. A. Pucci für die Bereitstellung des interessanten Themas und die ausgezeichnete Betreuung. Ihre konstruktiven und lehrreichen Ratschläge waren jederzeit sehr hilfreich. Weiterhin danke ich für ihre aufmunternden Worte nach abgelehnten Veröffentlichungen.

Herrn Prof. Dr. R. Neumann für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Betreuung innerhalb der Graduiertenschule.

alle derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Pucci für die große Hilfsbereitschaft und gute Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich meinen langjährigen Studienkollegen M. Klevenz und R. Lovrincic, die mich jederzeit bestmöglich unterstützten.

die Materialforschungsgruppe um Herrn Prof. Dr. R. Neumann an der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit und Probenpräparation. Hier sind Dr. T.W. Cornelius und Dr. K. Shafqat hervorzuheben.

unseren wissenschaftlichen Partnern (Dr. A. Vial, Dr. T. Toury und M. Lopes) in Troyes und Paris (Prof. Dr. M. Lamy de la Chapelle) für die Probenpräparation und ertragreiche Zusammenarbeit. Insbesondere möchte ich A. Vial für das Einweisen in die FDTD-Simulationen und M. Lopes für die äußerst freundliche Betreuung während meines Auslandsaufenthaltes in Troyes danken.

Herrn Dr. J. Aizpurua, welcher die BEM-Simulationen durchführte und stets ein offenes Ohr für Fragen hatte.

die wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter der *IR beamline* der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA. Sie verhalfen uns selbst bei abgelehnten Anträgen zu Messzeit an der Synchrotronstrahlungsquelle.

die geldgebenden Institutionen: DAAD (Austausch mit Frankreich), DFG (Finanzierung), *Heidelberg Graduate School of Fundamental Physics* (Finanzierung)

meine Eltern und meine Schwester für die vielfältige Unterstützung während meines Studiums und der Doktorarbeit.

Ganz besonderer Dank geht an meine Freundin N. Petersen, welche mich in jeder Phase der Doktorarbeit bestmöglich unterstützt hat und immer wieder aufmunternde Worte fand.