

Einzelne plasmonische Nanostrukturen, plasmonische Nanogitter und deren Hybridsysteme

Dissertation

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

vorgelegt von
Dominik A. Gollmer
aus Reutlingen

Tübingen
2016

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

01.07.2016

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatterin:

Prof. Dr. Monika Fleischer

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Frank Schreiber

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Optische Eigenschaften plasmonischer Nanostrukturen – Grundlagen	5
2.1	Maxwellgleichungen	6
2.2	Randbedingungen	7
2.3	Dipolstrahlung	9
2.4	Die dielektrische Funktion von Metallen	11
2.4.1	Das freie Elektronengas	11
2.4.2	Interbandübergänge und dielektrische Funktion	12
2.5	Oberflächenplasmonen	15
2.5.1	Oberflächenplasmon-Polaritonen an Metall/Dielektrikum-- Grenzflächen	15
2.5.2	Lokalisierte Oberflächenplasmonen	21
2.5.2.1	Optische Eigenschaften eines sphärischen Partikels	21
2.5.2.2	Finite-Elemente-Methode	26
2.6	Nichtlineare optische Effekte	28
2.6.1	Frequenzverdopplung	28
2.6.2	Zwei-Photonen-Photolumineszenz	29
2.7	Gitterresonanzen	30
3	Plasmonische Nanokegel	35
3.1	Herstellung plasmonischer Nanokegel	36
3.2	Passivierung von Silbernanokegeln	41
3.3	Lineare optische Eigenschaften plasmonischer Nanokegel	44
3.3.1	Methoden	45
3.3.1.1	Dunkelfeldspektroskopie an einzelnen Nanokegeln .	45
3.3.1.2	Simulation der Streuspektren der Nanokegel	47
3.3.2	Ergebnisse und Diskussion	49
3.4	Nichtlineare optische Eigenschaften von Goldnanokegeln	62
3.4.1	Konfokaler Aufbau und zylindrisch polarisierte Laserstrahlen	63
3.4.2	Ergebnisse und Diskussion der nichtlinearen optischen Mes- sungen	64
3.5	Zusammenfassung und Ausblick – plasmonische Nanokegel	71

4	Eindimensionale plasmonische Nanogitter	73
4.1	Eindimensionale plasmonische Nanogitter aus flachen Strukturen . .	77
4.1.1	Herstellungsprozesse planarer Nanogitter	77
4.1.2	Extinktionsspektroskopie	80
4.1.3	Simulation der optischen Eigenschaften	81
4.1.4	Ergebnisse und Diskussion	82
4.1.4.1	Geometrische Eigenschaften	82
4.1.4.2	Optische Eigenschaften	84
4.1.5	Zusammenfassung und Ausblick – Planare plasmonische Nanogitter	91
4.2	Hybridsystem aus plasmonischem Nanogitter und organischem Halbleiter	93
4.2.1	Methoden	93
4.2.2	Optische Eigenschaften des Hybridsystems – Ergebnisse und Diskussion	94
4.2.3	Zusammenfassung und Ausblick – Hybridsystem	101
4.3	Planare plasmonische Nanogitter in organischen Photovoltaikzellen	103
4.3.1	Methoden	103
4.3.1.1	Herstellung, Passivierung und Charakterisierung der plasmonischen Nanogitter	103
4.3.1.2	Herstellung und Charakterisierung der organischen Photovoltaikzellen	104
4.3.1.3	Simulation der optischen Eigenschaften von Nanogittern auf einem ITO-Wellenleiter und der optischen Eigenschaften von organischen Photovoltaikzellen mit plasmonischen Nanostrukturen	104
4.3.2	Au-Nanogitter in OPV-Zellen	105
4.3.3	Ag-Nanogitter in OPV-Zellen	110
4.3.4	Zusammenfassung und Ausblick – Planare plasmonische Nanogitter in organischen Photovoltaikzellen	116
4.4	Eindimensionale plasmonische Nanogitter aus Strukturen mit dreieckigem Querschnitt	118
4.4.1	Herstellung plasmonischer Nanogitter mit dreieckigem Querschnitt	119
4.4.2	Ergebnisse und Diskussion	120
4.4.3	Zusammenfassung und Ausblick – Eindimensionale plasmonische Nanogitter aus Strukturen mit dreieckigem Querschnitt	124
5	Zusammenfassung	127

A Anhang	133
A.1 Plasmonische Nanokegel	133
A.1.1 Herstellung plasmonischer Nanokegel	133
A.1.2 Passivierung von Silbernanokegeln	134
A.1.3 Lineare optische Eigenschaften von Goldnanokegeln	135
A.1.3.1 Vergleich der simulierten Spektren eines Goldnanokegels mit 77 nm Höhe für verschiedene Objektive .	135
A.1.3.2 Optische Eigenschaften eines rotationssymmetrischen Goldnanokegels mit 137 nm Höhe	135
A.1.3.3 Simulierte Nahfeldverteilung der Kegel mit 137 nm Höhe und elliptischer Basis	136
A.1.4 Nichtlineare optische Eigenschaften von Goldnanokegeln . .	138
A.1.4.1 Nichtlineare optische Eigenschaften von Goldnanokegeln mit 137 nm und 205 nm Höhe	138
A.2 Eindimensionale plasmonische Nanogitter	139
A.2.1 Herstellungsprozesse für plasmonische Nanogitter	139
A.2.1.1 Planare Strukturen auf Glas/ITO-Substrat hergestellt mittels Elektronenstrahlolithographie	139
A.2.1.2 Strukturen im Glassubstrat	139
A.2.1.3 Strukturen im ITO-Film	140
A.2.1.4 Herstellungsverfahren von Nanogittern mit einem dreieckigen Querschnitt der Linien und einer Linienhöhe von 120 nm	140
A.2.2 Optische Eigenschaften von planaren plasmonischen Nanogittern	142
A.2.2.1 Dispersion der Gitteranomalien planarer Gitter auf Glas/ITO-Substrat	142
A.2.3 Hybridsysteme aus eindimensionalen, planaren Nanogittern und Diindenoperylen	143
A.2.3.1 Schema der Simulationen der optischen Eigenschaften des Hybridsystems und Schema der Nahfeldberechnungen	143
A.2.4 Organische Photovoltaikzellen mit plasmonischen Nanogittern	143
A.2.4.1 Schema der Simulationen von optischen Eigenschaften organischer Solarzellen mit plasmonischen Nanogittern	143
A.2.4.2 Ag-Nanogitter in organischen Photovoltaikzellen . .	144
A.2.4.3 Simulierte Absorption in der aktiven Schicht (DIP/C ₆₀) einer organischen Photovoltaikzelle	145
A.3 Mitbetreute Bachelor- und Diplomarbeiten	146

A.4	Publikationen	146
A.4.1	Tagungsbeiträge	146
A.4.1.1	Posterbeiträge	146
A.4.1.2	Vortragsbeiträge	147
	Literaturverzeichnis	149

Abbildungsverzeichnis

2.1	Randbedingungen der Maxwellgleichungen (in Anlehnung an [Nov06]).	8
2.2	Permittivität von Gold: Drude-Modell, Drude-Lorentz-Modell und experimentelle Daten	13
2.3	Permittivität Lorentzoszillator-Modell (in Anlehnung an [Boh83]) . .	14
2.4	Schematische Darstellung der Grenzfläche Metall/Dielektrikum und einer ebenen Welle mit Einfallswinkel ϑ	16
2.5	Dispersionsrelationen von SPPs für eine Metall/Luft- und eine Metall/Glas-Grenzfläche	18
2.6	Anregung von SPPs mit der Kretschmann- und in der Otto-Konfiguration (in Anlehnung an [Nov06]).	20
2.7	Schematische Darstellung der Anregung von SPPs mit Hilfe eines Gitters.	20
2.8	Vergleich des Streuquerschnitts eines sphärischen Partikels, bestimmt mit der quasistatischen Näherung, der Mie-Theorie und Comsol Multiphysics	26
2.9	Schematische Darstellung eines 2D Nanogitters	30
2.10	Schematische Darstellung evaneszenter Beugungsordnungen	32
3.1	Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von Nanokegeln	37
3.2	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kegeln in Gitteranordnung.	38
3.3	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines Kegels aus Silber. . . .	38
3.4	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kegeln unterschiedlicher Größe.	39
3.5	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kegeln mit der nominalen Höhe von 200 nm	40
3.6	REM-Aufnahmen, Dunkelfeldbilder und EDX-Spektren von Ag-Kegeln, korrodierten Ag-Kegeln und passivierten Ag-Kegeln.	42
3.7	REM-Bild und Mikroskopbild bei Dunkelfeldbeleuchtung desselben passivierten Ag-Kegelfelds.	44
3.8	Schema Dunkelfeldspektroskopie	46
3.9	Schema Simulationen plasmonische Nanokegel	47
3.10	Dunkelfeldspektren und simulierte Spektren von Goldnanokegel mit einer Höhe von 77 nm.	51

3.11	Simulierte Nahfeldverstärkung eines Goldkegels mit einer Höhe von etwa 80 nm.	52
3.12	Dunkelfeldspektren und simulierte Spektren von Goldnanokegel mit einer Höhe von 137 nm.	53
3.13	Simulierte Streuspektren von Kegeln an Luft und in Öl mit einer Höhe von 137 nm und einer elliptischer Grundfläche bei Anregung mit ebenen Wellen unterschiedlicher Einfallswinkel.	54
3.14	Simulierte Streuspektren von Kegeln an Luft und in Öl mit 137 nm Höhe und elliptischer Grundfläche bei Anregung mit einer TM-polarisierten ebenen Welle und einem Einfallswinkel von 71,8° bzw. 72,4°.	55
3.15	Dunkelfeldspektren und simulierte Spektren von Goldnanokegel mit einer Höhe von 165 nm.	58
3.16	Simulierte Streuspektren von Kegeln in Öl mit 165 nm Höhe mit ebenen Welle verschiedener Polarisierung und unterschiedlicher Einfallswinkel.	59
3.17	Dunkelfeldspektren und simulierte Spektren von Goldnanokegel mit einer Höhe von 205 nm.	60
3.18	Schematische Darstellung der Orientierung der elektrischen Feldvektoren bei radialer und azimuthaler Polarisierung	64
3.19	Nichtlineares Signal der Scans mit dem Objektiv Aufbau an Luft und mit in Immersionsöl eingebetteten Strukturen (modifiziert aus [Rei14])	65
3.20	Schematische Darstellung der Anregung von Kegelspitze bzw. Kegelsbasis	66
3.21	Simulierte Spektren der in-plane und out-of-plane Resonanzen der Goldnanokegel an Luft und in Öl mit einer Höhe von 77 nm, 137 nm, 165 nm und 205 nm relativ zur Anregungswellenlänge bei den nichtlinearen Messungen von 790 nm.	68
4.1	Schematische Darstellung der Orientierung des anregenden elektrischen Feldes bei orthogonalen und parallelen Gitterresonanzen.	74
4.2	Schematische Darstellung der planaren Gittertypen auf ITO, in Glas unter ~20 nm ITO und in einem ITO-Film.	77
4.3	Schematische Darstellung der Herstellungsprozesse von Gittern auf ITO, in Glas unter ~20 nm ITO und in einem ITO-Film	78
4.4	Schematische Darstellung des Extinktionsaufbaus.	80
4.5	Schematische Darstellung des Simulationsmodells mit periodischen Randbedingungen.	82
4.6	Ergebnisse der REM- und AFM-Untersuchungen von Strukturen auf ITO, in Glas und in ITO (modifiziert aus [Gol14]).	83

4.7	Extinktionsspektren von planaren Goldliniengittern auf ITO mit unterschiedlichen Perioden bei TM-polarisierter Anregung.	85
4.8	Extinktionsspektren von planaren Goldliniengittern auf ITO mit unterschiedlichen Perioden bei TE-polarisierter Anregung.	86
4.9	Extinktionsspektren eines Goldnanogitters auf ITO mit einer Periode von $p=400$ nm bei unterschiedlichen Beleuchtungswinkeln und TM-polarisierter Beleuchtung.	87
4.10	Extinktionsspektren von planaren Goldnanogittern auf ITO mit einem 20 nm dicken DIP-Film für die Perioden $p=500$ nm und $p=700$ nm bei TM-polarisierter Anregung.	88
4.11	Extinktionsspektren von planaren Goldliniengittern unterhalb eines ITO-Films im Glassubstrat mit unterschiedlichen Perioden bei TM-polarisierter Anregung.	89
4.12	Extinktionsspektren von planaren Goldliniengittern in einem ITO-Film mit unterschiedlichen Perioden bei TM-polarisierter Anregung.	91
4.13	REM-Aufnahme des Nanogitters mit einer Periode von 394 ± 1 nm und einer Linienbreite von 101 ± 6 nm sowie Extinktionsspektrum eines nominell 20 nm dicken DIP-Films. (modifiziert aus [Gol16b])	95
4.14	Experimentelle und simulierte Extinktionsspektren eines Nanogitters ohne und mit einem nominell 20 nm dicken DIP-Film für TM- und TE-polarisierte Anregung (modifiziert aus [Gol16b]).	96
4.15	Extinktionsspektren des Hybridsystems mit DIP und desselben Gitters mit Aluminiumoxid, jeweils für TM- und TE-Polarisation (modifiziert aus [Gol16b]).	97
4.16	Simulierte relative Absorption im DIP-Film auf einem Nanogitter und einer Einzelstruktur für TM- und TE-Polarisation (modifiziert aus [Gol16b]).	98
4.17	Simulierte, räumlich aufgelöste relative Nahfeldstärke einer Struktur im Gitter und einer Einzelstruktur für verschiedene Anregungspolarisationen (modifiziert aus [Gol16b]).	100
4.18	I-U-Kennlinie und externe Quanteneffizienz einer OPV-Zelle mit einem Au-Film auf der ITO-Elektrode sowie einer Referenzzelle. (Gemessen von Theresa Linderl, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Wolfgang Brütting, Universität Augsburg)	106
4.19	Simulation der Absorption im DIP-Film einer OPV-Zelle mit und ohne Au-Film bzw. Au-Nanogitter.	107
4.20	Simulation der Absorption im C_{60} -Film einer OPV-Zelle mit und ohne Au-Nanogitter/Film.	109

4.21	I-U-Kennlinie und externe Quanteneffizienz einer OPV-Zelle mit Ag-Nanograting und einer Zelle ohne Gitter. (Gemessen von Dr. Mark Gruber, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Wolfgang Brütting, Universität Augsburg)	111
4.22	Simulation der Absorption im DIP-Film einer OPV-Zelle mit und ohne Ag-Nanogitter.	112
4.23	Simulation der Absorption im C ₆₀ -Film einer OPV-Zelle mit und ohne Ag-Nanogitter.	115
4.24	Herstellungsprozess von Gittern aus Strukturen mit einem keilförmigen Querschnitt und REM-Aufnahme eines solchen Nanogitter unter einem Winkel von 80°	119
4.25	Ergebnisse der Extinktionsmessungen und Simulationen der Gitter mit dreieckigem Querschnitt und Linienhöhe 120 nm (modifiziert aus [Gol16a])	120
4.26	Simulierte Nahfeldverteilung der Gitter mit Linienhöhe 120 nm, Basisbreite 100 nm und Periode 350 nm, bei verschiedenen Einfallswinkeln und Wellenlängen (modifiziert aus [Gol16a]).	121
4.27	Simuliertes Extinktionsspektrum und Nahfeldverteilung eines Gitters aus Strukturen mit dreieckigem Querschnitt, einer Periode von 430 nm, einer Linienhöhe von 120 nm und einer Basisbreite der Linien von 100 nm bei senkrechtem Einfall (modifiziert aus [Gol16a]).	122
4.28	Simulierte Extinktion eines Nanogitters mit einer Periode von 350 nm bzw. 300 nm in Abhängigkeit der Energie und des in-plane Wellenvektors senkrecht zu den Gitterlinien (modifiziert aus [Gol16a]).	123
A.1	Simulierte Spektren des gestreuten Lichts an einem Kegel mit 77 nm Höhe für verschiedene simulierte Objektive.	135
A.2	Simulierte Spektren des gestreuten Lichts an einem rotationssymmetrischen Kegel an Luft und in Öl mit 137 nm Höhe und einem rotationssymmetrischen Basisdurchmesser von 162 nm bzw. 248 nm.	135
A.3	Simuliertes Nahfeld der Kegel mit 137 nm Höhe in der Substratebene bei TE-polarisierter Anregung unter unterschiedlichen Einfallswinkeln.	136
A.4	Simuliertes Nahfeld der Kegel mit 137 nm Höhe in der Substratebene bei TM-polarisierter Anregung.	137
A.5	Simuliertes Nahfeld der Kegel mit 137 nm Höhe in der Substratebene bei TE- und TM-polarisierter Anregung unter verschiedenen Winkeln. Die Kegel befinden sich dabei in Öl.	137
A.6	Nichtlineare Spektren bei Beleuchtung eines Goldnanokegels mit 165 nm Höhe im Parabolspiegelaufbau (Anregungswellenlänge 774 nm) mit radialer und azimuthaler Polarisation (modifiziert aus [Rei14]).	138

A.7	Ergebnisse der Scans mit radialem und azimuthalem Fokus für die Kegelgröße von 205 nm und 137 nm mit dem Objektiv Aufbau (modifiziert aus [Rei14]).	138
A.8	Frequenzen der Gitteranomalien planarer Gitter auf Glas/ITO-Substrat in Abhängigkeit der in-plane Wellenvektoren k_x	142
A.9	Schema der Simulationen des Hybridsystems aus Nanogitter und DIP-Film sowie Schema der Simulationen zur Nahfeldbestimmung.	143
A.10	Schematische Darstellung des Simulationsmodells einer organischen Photovoltaikzelle.	143
A.11	Experimentelle Extinktionsspektren von Ag-Nanogittern auf einem ~ 140 nm dicken ITO-Film, welche zusätzlich mit einem nominell 9 nm dicken ITO-Film passiviert sind und simulierte Extinktionsspektren für ein Ag-Nanogitter auf einem 145 nm dicken ITO-Film.	144
A.12	Simulierte Absorption in der aktiven Schicht (DIP/C ₆₀) einer organischen Photovoltaikzelle mit Au-Film bzw. Au-Nanogitter und Ag-Nanogitter.	145

Tabellenverzeichnis

3.1 Mittlere gemessene Kegelabmessungen mit ihren Unsicherheiten für Goldkegel mit nominellen Höhen von 80 nm, 130 nm, 160 nm und 200 nm. 41

1 Einleitung

Plasmonische Nanostrukturen können ein resonantes Verhalten bei Wechselwirkung mit einem externen elektromagnetischen Feld aufweisen [Kre95, ES01, Kuw03]. Solche lokalisierten Plasmonenresonanzen (*engl.* Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) sind von einem starken und stark lokalisierten Nahfeld begleitet [Mai05, Müh05]. Diese „Hotspots“ befinden sich an der Oberfläche plasmonischer Nanostrukturen, wo elektromagnetische Energie in Volumen unterhalb des Beugungslimits konzentriert wird [Sch05, Mai05, Müh05, Sch10]. Für Strukturen aus bestimmten Metallen, wie Gold oder Silber, mit Größen im Bereich von 10-100 nm können lokalisierte Plasmonenresonanzen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen [Kre95, ES01, Kuw03]. Damit können solche Nanostrukturen als Antennen für elektromagnetische Wellen im sichtbaren Wellenlängenbereich eingesetzt werden [Müh05, Nov11]. Diese Eigenschaften bieten Anwendungsmöglichkeiten in der Nahfeldoptik oder auch Sensorik [Fis89, Stö00, Ang06, Nie97, Kne97, Mic99, Ank08]. Die Untersuchung von Oberflächen mit einer räumlichen Auflösung unterhalb des Beugungslimits ist mit Hilfe solcher Antennen ebenso möglich wie verstärkte Raman- oder Fluoreszenzspektroskopie [Fis89, Ang06, Nie97, Kne97]. Selbst einzelne Moleküle können mit Hilfe solcher Strukturen detektiert werden [Nie97, Kne97, Ang06].

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine für die oben genannten Anwendungen prädestinierte plasmonische Nanostruktur betrachtet. An der Spitze der hier untersuchten konischen plasmonischen Nanostrukturen kann bei geeigneter Anregung eine starke Feldüberhöhung erreicht werden [Sta07a, Fre07, Fle08, Kon09]. Das bisherige Herstellungsverfahren für Strukturen auf planaren Substraten [Sta07a, Fle09, Fle10] wurde erfolgreich weiterentwickelt und damit auch die Zuverlässigkeit des Verfahrens erhöht [Rei14]. Es wurden Nanokegel aus Gold und Silber hergestellt. Da die Silbernanokegel an Luft nicht stabil sind, musste ein geeignetes Passivierungsverfahren genutzt werden. So konnte erreicht werden, dass die Silbernanostrukturen über mehrere Monate nicht korrodierten.

Für eine Nutzung der Strukturen in nahfeldoptischen Anwendungen ist eine Analyse ihrer optischen Eigenschaften notwendig. Die linearen optischen Eigenschaften einzelner Goldnanokegel wurden mit Hilfe von Einzelpartikelweißlichtspektroskopie untersucht. Diese Untersuchungen wurden durch Simulationen ergänzt, wobei die

Kegelgeometrie mit ihrer Abweichung von der Rotationssymmetrie, die Anregungs- und die Detektionsgeometrie in die Simulationen einbezogen wurden. Dies stellt eine wichtige Neuerung gegenüber bisherigen Untersuchungen an diesem System dar [Sch13a], da hiermit der Einfluss der Beleuchtungsgeometrie und der Detektionsgeometrie auf das experimentelle Spektrum durch die Simulationen nachvollzogen werden konnte.

Neben den linearen optischen Eigenschaften wurden auch die nichtlinearen optischen Eigenschaften der Strukturen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Lukas Eng, Technische Universität Dresden, sowie der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Alfred J. Meixner und PD Dr. Dai Zhang, Universität Tübingen, untersucht. Dort wurden jeweils nichtlineare optische Untersuchungen vorgenommen. Es konnte gezeigt werden, dass für eine geeignete Kegelgeometrie und Beleuchtung sowie in Abhängigkeit des Mediums ein dominantes nichtlineares Signal von der Kegelspitze, bei gleichzeitig schwachem nichtlinearem Basissignal, erreicht werden kann [Rei14]. Dies ist eine Voraussetzung für die Verwendung dieser Strukturen als optische Rastersonde, bei welcher das Hintergrundsignal minimiert werden muss [Hö09]. Entsprechende Herstellungsverfahren für plasmonische Nanokegel als optische Rastersonden wurden bereits demonstriert [Zee10b, Fle11]. Mit den hier gezeigten Ergebnissen können Nanokegel mit den entsprechenden optischen Eigenschaften für einen Einsatz als nichtlineare Rastersonden hergestellt werden [Rei14].

Neben einzelnen Partikeln werden in dieser Arbeit auch Gitter aus plasmonischen Nanostrukturen betrachtet. Der Abstand der Nanostrukturen in diesen Gittern beträgt einige 100 nm. In solchen Gittern können kollektive Gitterresonanzen angeregt werden [Mei85, Car86, Mar93, Lam00, Zou04a, Zou04b, Zou05, Fél05, Aba07, Aug08, Kra08, Vec09b, Rod11], sodass Nanogitter z. B. zur Verstärkung der Fluoreszenzemission von Molekülen nahe der Gitter oder auch zur Absorptionsverstärkung eingesetzt werden können [Vec09a, Pel11, Rod13, Vä14]. In dieser Arbeit werden, im Gegensatz zu den bisher genannten Arbeiten, nur Gitterresonanzen in eindimensionalen Gittern betrachtet, bei welchen der Feldvektor des anregenden elektrischen Feldes in der Ebene liegt, welche durch den Wellenvektor des einfallenden Lichts und der Kopplungsrichtung der einzelnen Strukturen im Gitter definiert ist [Nik14, Vit14]. Diese Resonanzen können auf evaneszente Moden, welche parallel zur Gitterebene propagieren, zurückgeführt werden [Nik14, Vit14, Lin15a, Lin15b]. Zunächst werden eindimensionale Gitter aus flachen Strukturen untersucht. Es wird ein Herstellungsverfahren für Gitter auf einem Substrat, das aus Glas und einem dünnen ITO-Film besteht, gezeigt. Zusätzlich werden Herstellungsverfahren vorgestellt, um Strukturen in das Glassubstrat unter den ITO-Film und in den ITO-Film zu versenken, wobei die Strukturen plan zur Oberfläche vorliegen [Gol14]. Die Gitterresonanz dieser Systeme wurde in Abhängigkeit der Gitterperiode und Beleuchtungsgeometrie untersucht. Weiter wurden planare Gitter auf

einem Glas/ITO-Substrat mit einem etwa 20 nm dicken Film aus einem organischen Halbleiter kombiniert. Als Halbleitermaterial wurde Diindenoperylen verwendet, welches in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Schreiber, Universität Tübingen, aufgebracht wurde. Es wurde das Absorptionsverhalten des Hybridsystems untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass eine verstärkte Absorption im organischen Halbleiter auftreten kann, deren Ursache in Abhängigkeit von der Polarisation des einfallenden Lichts auf Einzelstruktureigenschaften oder kollektive Eigenschaften des Nanogitters zurückzuführen ist [Gol16b].

Über diese Untersuchungen hinausgehend wurden planare Nanogitter in vollständige organische Photovoltaikzellen integriert. Diese Untersuchungen fanden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfgang Brütting, Universität Augsburg und der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Schreiber, Universität Tübingen, statt. In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfgang Brütting wurden die organischen Dünnschichten aufgebracht und die Messungen der I-U-Kennlinien und der externen Quanteneffizienz der Zellen durchgeführt. Es konnte für Zellen mit Nanogittern und für eine Zelle mit einem Metallfilm als halbdurchlässigen Spiegel eine Steigerung der externen Quanteneffizienz im Wellenlängenbereich des HOMO-LUMO-Übergangs des Diindenoperylens erreicht werden. Weiter traten durch das zusätzliche Metall in den Zellen jedoch auch Verluste auf. Die optischen Eigenschaften der Zellen wurden durch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Simulationen untersucht. Die Strukturierung und das Material für die Nanogitter konnten so optimiert werden.

Neben den planaren Gittern werden in dieser Arbeit auch eindimensionale Gitter mit einer Linienhöhe von 120 nm und dreieckigem Querschnitt vorgestellt [Gol16a]. Die Breite der Linien an der Basis beträgt etwa 100 nm. In diesen Gittern kann bei schräger Beleuchtung neben dem oben beschriebenen Kopplungsmechanismus mit evaneszenten Moden auch eine Kopplung von out-of-plane dipolaren Anregungen (senkrecht zur Substratoberfläche) der einzelnen Strukturen stattfinden [Zho11, Zho12]. Außerdem ist neben der Anregung einer lokalisierten in-plane Plasmonenresonanz (parallel zur Substratoberfläche) auch die Anregung einer lokalisierten out-of-plane Plasmonenresonanz möglich. Die Ergebnisse der Untersuchung der beiden möglichen Kopplungsarten werden hier vorgestellt, genauso wie die Untersuchung der Kopplung der Gitterresonanz und der out-of-plane lokalisierten Plasmonenresonanz. Die gezeigten Ergebnisse legen nahe, dass diese beiden Resonanzen ein „avoided-crossing“-Verhalten besitzen. Ein solches Verhalten wurde bisher für out-of-plane Plasmonenresonanzen und Gitterresonanzen in eindimensionalen Gittern nicht beobachtet.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Zunächst werden die theoretischen Grundlagen für die Arbeit im nachfolgenden Kapitel 2 eingeführt. In Kapitel 3 werden die Ergebnisse der Herstellung, der Passivierung, der Charakterisierung der Geometrie

sowie der optischen Charakterisierung der plasmonischen Nanokegel vorgestellt. Kapitel 4 beschäftigt sich zunächst mit der Herstellung und optischen Charakterisierung planarer, eindimensionaler plasmonischer Nanogitter. Im Weiteren wird in diesem Kapitel auf das Hybridsystem aus solchen Nanogittern und dem organischen Halbleiter Diindenoperylen und auf die Integration der Strukturen in vollständige organische Photovoltaikzellen mit dem Ziel der Effizienzsteigerung eingegangen. Zusätzlich werden die Herstellung und die optischen Eigenschaften der Liniengitter mit einer Linienhöhe von etwa 120 nm und einem dreieckigen Querschnitt behandelt.

Abschließend wird in Kapitel 5 eine Zusammenfassung über die vorliegende Arbeit gegeben. Im Anhang sind detaillierte Angaben zu einzelnen Herstellungsprozessen und Simulationen sowie zusätzliche Simulationsergebnisse gezeigt. Außerdem befindet sich dort eine Auflistung der im Rahmen dieser Arbeit mitbetreuten Bachelor- und Diplomarbeiten und von Publikationen, welche im Zusammenhang mit dieser Arbeit entstanden sind.

2 Optische Eigenschaften plasmonischer Nanostrukturen – Grundlagen

In diesem einführenden Kapitel sollen die physikalischen Grundlagen für die Beschreibung optischer Eigenschaften von plasmonischen Nanostrukturen behandelt werden. Dabei gilt eine Beschränkung auf allgemeine optische Eigenschaften von Metallen, speziell der Edelmetalle, welche für die Plasmonik von besonderem Interesse sind, und auf analytisch lösbare Problemstellungen, wie die Lösung des Streuproblems elektromagnetischer Wellen an sphärischen Partikeln, welche viel kleiner als die Wellenlänge der elektromagnetischen Welle sind, um daran die optischen Eigenschaften metallischer, nanoskopischer Partikel und die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von unterschiedlichen Parametern zu zeigen. In Kapitel 3 werden neben den linearen optischen Eigenschaften auch nichtlineare optische Eigenschaften konischer plasmonischer Nanostrukturen behandelt. Die Grundlagen dieser nichtlinearen optischen Effekte der Frequenzverdopplung und der Zwei-Photonen-Photolumineszenz werden in Abschnitt 2.6 eingeführt. Abgeschlossen wird dieses einführende Kapitel durch die Grundlagen von Kopplungseffekten in Gittern aus plasmonischen Nanostrukturen, welche für die in Kapitel 4 gezeigten Untersuchungen relevant sind. Im Folgenden werden die Maxwellgleichungen, die elektromagnetische Wellengleichung, die Erzeugung elektromagnetischer Wellen, optische Eigenschaften von Metallen, sowie darauf aufbauend, plasmonische Eigenschaften von Metallfilmen und sphärischen Metallnanopartikeln gezeigt. Abschließend wird das numerische Verfahren der Finiten-Elemente-Methode vorgestellt. Dieses einleitende Kapitel stellt nur eine kurze Zusammenfassung der physikalischen Grundlagen dar und ist dabei in Abschnitt 2.1 bis einschließlich Abschnitt 2.5 an verschiedene Standardwerke der klassischen Elektrodynamik [Str41, Bor70, Jac75], der Festkörperphysik [Ash76] und der Plasmonik und Nanooptik [Boh83, Kre95, Nov06, Mai07] angelehnt, welche eine ausführliche Beschreibung der physikalischen Grundlagen bieten.

2.1 Maxwellgleichungen

Als Ausgangspunkt für die Beschreibung der optischen Eigenschaften von Metallen und Metallnanostrukturen sollen die makroskopischen Maxwellgleichungen eingeführt werden. Für die Maxwellgleichungen in differentieller Form gilt [Nov06]:

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.4)$$

Hier sind die dielektrische Verschiebung \vec{D} , die magnetische Flussdichte \vec{B} , das elektrische Feld \vec{E} und das magnetische Feld \vec{H} die vier makroskopischen Felder und die Ladungsdichte ρ sowie die elektrische Stromdichte \vec{j} die Quellen, wobei \vec{r} den Ortsvektor und t die Zeit bezeichnet. Weiter zeigen die Materialgleichungen [Nov06]

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (2.5)$$

und

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\mu_0} \vec{B}(\vec{r}, t) - \vec{M}(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

die Verbindung der dielektrischen Verschiebung \vec{D} mit dem elektrischen Feld \vec{E} und der makroskopischen Polarisation \vec{P} sowie den Zusammenhang von magnetischer Feldstärke \vec{H} , der magnetischen Flußdichte \vec{B} und der Magnetisierung \vec{M} , wobei ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und μ_0 die magnetische Feldkonstante sind. Durch ein äußeres elektrisches Feld werden in einem Medium Dipole ausgerichtet, deren mittleres Dipolmoment je Volumeneinheit als die makroskopische Größe der Polarisation \vec{P} definiert ist [Mai07], analog dazu ist die Magnetisierung \vec{M} als mittleres magnetisches Moment je Volumeneinheit definiert. Für nicht magnetische Materialien, wie z. B. Edelmetalle, ist \vec{M} vernachlässigbar [Mai07]. Bei isotropen, linearen Medien kann die Verbindung von \vec{D} und \vec{E} über den Materialparameter ϵ beschrieben werden, welcher im Allgemeinen orts- und frequenzabhängig ist. Es

gilt [Nov06]:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}. \quad (2.7)$$

Dieser Parameter wird als elektrische Permittivität bezeichnet und soll im Abschnitt 2.4 ausführlicher behandelt werden. Für die Polarisation folgt in diesem Fall aus Gleichung (2.5) und (2.7)

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E} \quad (2.8)$$

und mit der Einführung der elektrischen Suszeptibilität $\chi = \epsilon - 1$

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}. \quad (2.9)$$

Wie bereits erwähnt, stellen die Gleichungen (2.7)–(2.9) Bedingungen an das Medium betreffend Isotropie und Linearität, dagegen ist Gleichung (2.5) allgemeingültig. Für anisotrope, homogene Medien muss ϵ bzw. χ durch eine tensorielle Beschreibung ersetzt werden, für inhomogene Medien muss zusätzlich die Ortsabhängigkeit berücksichtigt werden. Weiter kann für eine Beschreibung nichtlinearer Zusammenhänge von Polarisation und äußerem elektrischen Feld die rechte Seite von Gleichung (2.9) mit Termen höherer Ordnung erweitert werden [Bha96]. Dies wird in Abschnitt 2.6 näher behandelt.

2.2 Randbedingungen

Die Maxwellgleichungen müssen auch bei Unstetigkeiten von Materialeigenschaften an Grenzflächen erfüllt sein [Nov06]. Zur Behandlung der Randbedingungen ist es vorteilhaft, von der differentiellen in die integrale Darstellung der Maxwellgleichungen überzugehen. Mit Hilfe des Gaußschen und Stokesschen Integralsatzes lassen sich die vier Maxwellgleichungen (2.1)–(2.4) wie folgt in integraler Form

ausdrücken [Jac75, Nov06]:

$$\int_{\partial V} \vec{D}(\vec{r}, t) \cdot \vec{n}' da = \int_V \rho(\vec{r}, t) dV \quad (2.10)$$

$$\int_{\partial V} \vec{B}(\vec{r}, t) \cdot \vec{n}' da = 0 \quad (2.11)$$

$$\int_{\partial S} \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{s} = - \int_S \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t) \cdot \vec{n}' da \quad (2.12)$$

$$\int_{\partial S} \vec{H}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{s} = \int_S \left[\vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}, t) \right] \cdot \vec{n}' da. \quad (2.13)$$

Hierbei ist ∂V die Oberfläche von Volumen V , \vec{n}' der Normaleneinheitsvektor der Oberfläche, da ein Oberflächenelement, ∂S der Rand der Fläche S und $d\vec{s}$ ein Linienelement (siehe Abbildung 2.1). Aus diesen Gleichungen lässt sich, bei Betrachtung eines genügend kleinen Ausschnitts der Grenze, das Verhältnis von Normal- und Tangentialkomponenten an Grenzflächen bestimmen [Jac75].

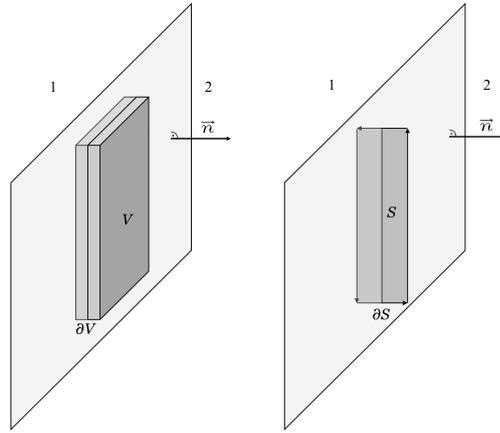


Abbildung 2.1: Volumen V mit Oberfläche ∂V und Fläche S mit Rand ∂S an der Grenzfläche von Medium 1 und 2 zur Bestimmung der Randbedingungen (in Anlehnung an [Nov06]).

Für die Normalkomponenten der dielektrischen Verschiebung \vec{D} und der magnetischen Flussdichte \vec{B} ergeben sich bei Betrachtung eines infinitesimalen Volumens V mit Oberfläche ∂V [Jac75]

$$\vec{n} \cdot (\vec{D}_2 - \vec{D}_1) = \sigma, \quad (2.14)$$

$$\vec{n} \cdot (\vec{B}_2 - \vec{B}_1) = 0, \quad (2.15)$$

wobei \vec{n} der Normalenvektor der Grenzfläche ist. Die Unstetigkeit der Normalkomponente von \vec{D} entspricht demnach der Oberflächenladungsdichte σ , wohingegen die Normalkomponente von \vec{B} stetig ist. Analog dazu lassen sich, bei Betrachtung einer infinitesimalen Fläche S , welche durch ∂S eingeschlossen ist, die Beziehungen der Tangentialkomponenten des elektrischen Feldes \vec{E} und des magnetischen Feldes \vec{H} bestimmen [Jac75]:

$$\vec{n} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = \vec{0} \quad (2.16)$$

$$\vec{n} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = \vec{K}. \quad (2.17)$$

Aus den Gleichungen folgen die Stetigkeit der Tangentialkomponente des elektrischen Feldes und die Unstetigkeit dieser Komponente des magnetischen Feldes, welche der Oberflächenstromdichte \vec{K} parallel zur Oberfläche entspricht.

2.3 Dipolstrahlung

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Erzeugung elektromagnetischer Wellen. Es wird eine zeitharmonische Ladungssoszillation entlang einer Geraden betrachtet, welche eine Ausdehnung besitzt, die deutlich kleiner als die Wellenlänge der erzeugten elektromagnetischen Strahlung ist. Für das elektrische Feld eines solchen, mit der Kreisfrequenz ω oszillierenden elektrischen Dipols mit dem Dipolmoment \vec{p} , gilt [Str41]:

$$\vec{E}(r \cdot \vec{r}_n, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} e^{-i\omega t + ikr} \left[\underbrace{\frac{1}{r^3} (3\vec{r}_n (\vec{r}_n \cdot \vec{p}) - \vec{p})}_{\text{statisch}} - \frac{ik}{r^2} (3\vec{r}_n (\vec{r}_n \cdot \vec{p}) - \vec{p}) - \underbrace{\frac{k^2}{r} (\vec{r}_n \times (\vec{r}_n \times \vec{p}))}_{\text{abstrahlend}} \right], \quad (2.18)$$

wobei r der Abstand zum Aufpunkt, \vec{r}_n der Einheitsvektor vom Dipol in Richtung des Aufpunktes und k der Betrag des Wellenvektors ist. Im Nahfeld dominiert der $\frac{1}{r^3}$ -Term, welcher dem Feld eines elektrostatischen Dipols entspricht, wohingegen das Fernfeld vom $\frac{1}{r}$ -Term bestimmt ist [Str41]. Für das magnetische Feld gilt [Str41]:

$$\vec{H}(r \cdot \vec{r}_n, t) = -\frac{i\omega}{4\pi} e^{-i\omega t + ikr} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{ik}{r} \right) \vec{p} \times \vec{r}_n. \quad (2.19)$$

Ausgedrückt mit Kugelkoordinaten gilt für das elektrische und das magnetische Feld [Str41, Oka01]:

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} |\vec{p}| e^{-i\omega t + ikr} \left[\left(\frac{2}{r^3} - \frac{2ik}{r^2} \right) \cos\theta \vec{n}_r + \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} - \frac{k^2}{r} \right) \sin\theta \vec{n}_\theta \right], \quad (2.20)$$

$$\vec{H} = -\frac{i\omega}{4\pi} |\vec{p}| e^{-i\omega t + ikr} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{ik}{r} \right) \sin\theta \vec{n}_\phi, \quad (2.21)$$

wobei \vec{n}_r , \vec{n}_θ und \vec{n}_ϕ Einheitsvektoren sind. Der Energiefluss durch das abgestrahlte Feld lässt sich als Realteil des zeitlich gemittelten Poynting-Vektors ausdrücken [Str41, Oka01]:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left(\vec{E} \times \vec{H}^* \right) = \frac{1}{2} \text{Re} \left(E_\theta H_\phi^* \vec{n}_r - E_r H_\phi^* \vec{n}_\theta \right). \quad (2.22)$$

Daraus ist die abgestrahlte Leistung als Integral der Normalkomponenten von \vec{S} über eine geschlossene Kugeloberfläche bestimmbar [Str41, Nov06]:

$$P = \int_{\partial V} \langle \vec{S} \rangle \cdot \vec{n}' da = \frac{|\vec{p}|^2 \omega^4}{12\pi\epsilon_0\epsilon c^3}, \quad (2.23)$$

wobei \vec{n}' der Normaleneinheitsvektor der Kugeloberfläche ist. Aus Gleichung (2.23)

ist die Abhängigkeit der abgestrahlten Leistung von der vierten Potenz der Frequenz ersichtlich.

2.4 Die dielektrische Funktion von Metallen

Bisher wurden materialspezifische elektrische Eigenschaften durch den Parameter ϵ behandelt, ohne näher auf diesen einzugehen. In diesem Abschnitt soll, ausgehend vom Modell des freien Elektronengases, die dielektrische Funktion von Metallen hergeleitet werden. Der Abschnitt orientiert sich an den Beschreibungen in [Boh83, Nov06] und [Mai07]. Neben den quasifreien Elektronen im Leitungsband beeinflussen auch Interbandübergänge die optischen Eigenschaften von Metallen, speziell bei Edelmetallen auch im sichtbaren Wellenlängenbereich, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben wird. Die Beschreibung der Übergänge beschränkt sich dort auf ein klassisches Bild. Eine quantenmechanische Beschreibung ist z. B. in [Mar00] zu finden.

2.4.1 Das freie Elektronengas

Durch die Bandstruktur von Metallen mit einem nur teilweise gefüllten Leitungsband oder einem Leitungsband, welches energetisch mit einem leeren Band überlappt, können Elektronen dort durch ein äußeres elektrisches Feld in benachbarte Zustände angeregt werden und sind damit quasifrei [Boh83]. Dieses freie Elektronengas kann zu Ladungsdichteoszillationen bei optischen Frequenzen angeregt werden, deren Quantisierung durch Plasmonen beschrieben werden [Nov06]. Die Beschreibung des freien Elektronengases, auch Drude- oder Drude-Sommerfeld-Modell ([Dru00, Som67]) genannt, erfolgt durch die Bewegungsgleichung der Verschiebung des Elektronengases gegenüber den Ionenrümpfen [Nov06]:

$$m_e^* \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e^* \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e \vec{E}. \quad (2.24)$$

Hierbei ist m_e^* die effektive Masse eines Elektrons, welche auch Eigenschaften der Bandstruktur beschreibt (dazu z. B. [Iba02]), \vec{r} die Verschiebung gegenüber der Ruhelage, Γ die Dämpfungskonstante, e die Elementarladung und \vec{E} das äußere elektrische Feld. Für ein zeitharmonisches äußeres Feld, welches hier angenommen wird, gilt $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, mit der Amplitude E_0 . Mit dem Ansatz $\vec{r}(t) = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$ und der makroskopischen Polarisation $\vec{P} = ne\vec{r}$ (siehe Abschnitt 2.1) folgt [Mai07]:

$$\vec{P} = -\frac{ne^2}{m_e^* (\omega^2 + i\Gamma\omega)} \vec{E}. \quad (2.25)$$

Hierbei bezeichnet n die Dichte der freien Elektronen. Mit Gleichung (2.8) ergibt sich für die komplexe Permittivität des freien Elektronengases [Nov06, Mai07]

$$\epsilon_F(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}. \quad (2.26)$$

Umgeformt in Real- und Imaginärteil kann nun die Dielektrizitätsfunktion des freien Elektronengases als [Nov06]

$$\epsilon_F(\omega) = 1 - \epsilon'_F(\omega) + i\epsilon''_F(\omega) \quad (2.27)$$

$$= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (2.28)$$

beschrieben werden, wobei $\omega_p = (\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e^*})^{1/2}$ die Volumenplasmafrequenz ist. Für ein Edelmetall muss jedoch für $\omega \gg \omega_p$ das Modell um den Beitrag einer Restpolarisation erweitert werden, so dass bei $\omega \gg \omega_p$ für die Polarisation $\vec{P}_\infty = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)\vec{E}$ gilt [Mai07, Mar00]. Für ϵ_F folgt nun

$$\epsilon_F = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}. \quad (2.29)$$

Abbildung 2.2 zeigt den Verlauf des Real- und Imaginärteils der Permittivität des freien Elektronengases für Gold mit Werten für ω_p , Γ und ϵ_∞ aus [Via05]. Das einfache Modell des freien Elektronengases beschreibt demnach die optischen Eigenschaften von Gold für Wellenlängen größer 650 nm in guter Näherung zu den experimentellen Daten von Johnson und Christy [Joh72]. Für höhere Photonenenergien muss die Beschreibung jedoch um den Beitrag gebundener Elektronen erweitert werden, was im Folgenden behandelt wird.

2.4.2 Interbandübergänge und dielektrische Funktion

Soweit die optischen Eigenschaften von Metallen durch die Eigenschaften des freien Elektronengases bestimmt sind, bietet das im vorangegangenen Abschnitt ein-

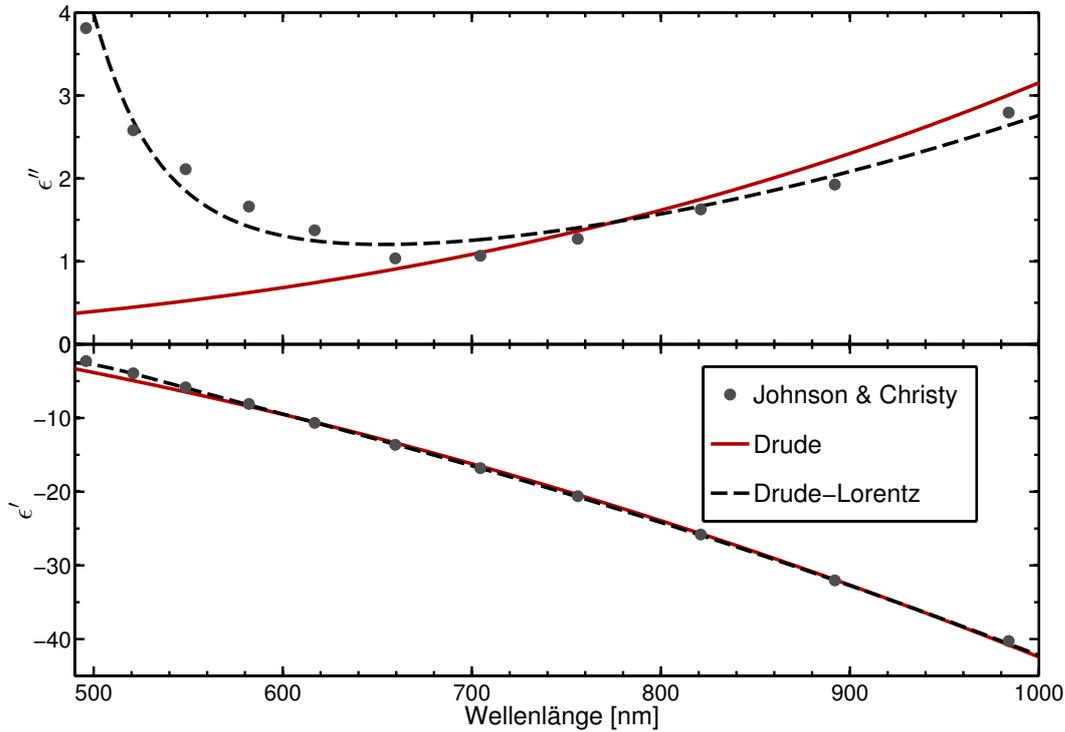


Abbildung 2.2: Vergleich experimenteller Daten des Realteils der Permittivität ϵ' und des Imaginärteils ϵ'' für Gold aus [Joh72] mit dem Modell des freien Elektronengases (Drude) und dem um einen Lorentz-Oszillator erweiterten Modell (Drude-Lorentz). Die Werte $\epsilon_\infty = 9,0685$, $\omega_p = 2\pi \cdot 2155,6$ THz und $\Gamma = 2\pi \cdot 18,36$ THz für das Drude-Modell und $\epsilon_\infty = 5,9673$, $\omega_p = 2\pi \cdot 2113,6$ THz, $\Gamma = 2\pi \cdot 15,92$ THz, $\omega_0 = 2\pi \cdot 650,07$ THz, $\tilde{\omega}_p = 2\pi \cdot \sqrt{1,09} \cdot 650,07$ THz und $\gamma = 2\pi \cdot 104,86$ THz für das Drude-Lorentz-Modell stammen aus [Via05].¹

geführte Modell eine Beschreibung optischer Eigenschaften von Metallen in guter Näherung. Neben den Elektronen im Leitungsband können aber auch Elektronen aus energetisch tieferliegenden Bändern zu den optischen Eigenschaften von Metallen beitragen, da durch Photonen entsprechender Energie Interbandübergänge angeregt werden können. Oberhalb dieser Absorptionskante weichen die optischen Eigenschaften von Metallen vom reinen Drude-Sommerfeld-Modell ab. Klassisch kann diese Anregung durch ein Oszillator-Modell, das Modell des Lorentz-Oszillators, beschrieben werden [Boh83]. Für die Bewegungsgleichung des Lorentz-Oszillators gilt [Boh83, Nov06]:

$$m_B^* \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_B^* \gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \alpha \vec{r} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.30)$$

¹siehe [Woo16].

wobei m_B^* der effektiven Masse der gebundenen Elektronen, γ der Dämpfungskonstante für gebundene Elektronen und α der Federkonstante entspricht, für welche $\alpha = m_B^* \omega_0^2$ gilt. Mit $\vec{r}(t) = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$ und $\vec{P} = \tilde{n} e \vec{r}$ folgt analog zum Ergebnis des vorhergehenden Abschnitts [Nov06]:

$$\epsilon_{IB}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (2.31)$$

$$= 1 + \underbrace{\frac{\tilde{\omega}_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}}_{\epsilon'_{IB}} + i \underbrace{\frac{\gamma \tilde{\omega}_p^2 \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}}_{\epsilon''_{IB}}. \quad (2.32)$$

Wobei \tilde{n} die Dichte der gebundenen Elektronen ist und $\tilde{\omega}_p = \sqrt{\frac{\tilde{n} \epsilon^2}{m_B^* \epsilon_0}}$ gilt.

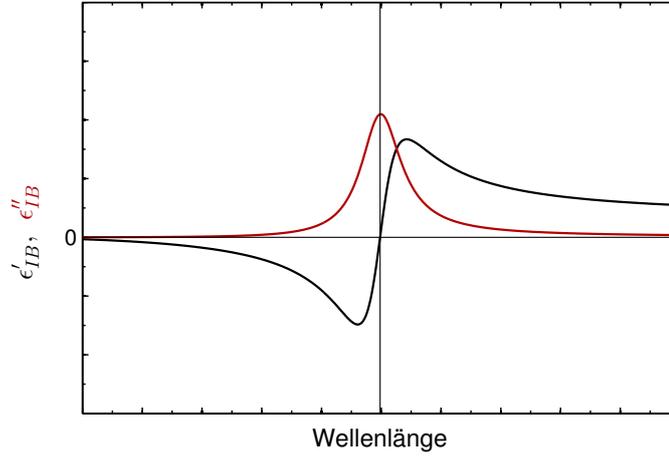


Abbildung 2.3: Prinzipieller Verlauf von ϵ'_{IB} und ϵ''_{IB} nach dem Lorentz-Modell in Abhängigkeit der Wellenlänge (in Anlehnung an [Boh83]).

Der charakteristische Verlauf des Real- und des Imaginärteils der Permittivität, beschrieben durch einen Lorentz-Oszillator, ist in Abbildung 2.3 als Funktion der Wellenlänge zu sehen. Dieser Beitrag der gebundenen Elektronen kann zum Beitrag des freien Elektronengases addiert werden [Boh83], sodass folgt:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \epsilon'_F + i\epsilon''_F + \epsilon'_{IB} + i\epsilon''_{IB}. \quad (2.33)$$

Wie in Abbildung 2.2 gezeigt, lässt sich mit diesem Modell die Permittivität von Gold auch für Wellenlängen kleiner 650 nm beschreiben (mit Werten für

ϵ_∞ , ω_p , Γ , ω_0 und $\tilde{\omega}_p$ aus [Via05]). Bei noch höheren Photonenenergien können weitere Anregungszustände auftreten, wobei jeder dieser Übergänge durch einen weiteren Lorentzoszillator beschrieben werden kann, um dadurch ϵ durch i -Terme von $\epsilon_{IB}^{(i)}$ auch für höhere Photonenenergien an experimentelle Daten anzupassen [Via05, Mai07].

Im Folgenden wird zur Beschreibung von Materialeigenschaften neben der komplexen Permittivität $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ auch der komplexwertige Brechungsindex $n^* = n + i\kappa$ verwendet. Für nichtmagnetische Materialien gilt für den Zusammenhang von Permittivität und Brechungsindex $n^* = \sqrt{\epsilon}$, woraus folgt [Mai07]:

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2, \quad (2.34)$$

$$\epsilon'' = 2n\kappa, \quad (2.35)$$

$$n^2 = \frac{1}{2}\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \frac{\epsilon'}{2}, \quad (2.36)$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{2}\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \frac{\epsilon'}{2}. \quad (2.37)$$

2.5 Oberflächenplasmonen

Im vorhergehenden Abschnitt wurden kollektive Ladungsdichteoszillationen behandelt, deren Quantum Plasmon oder Volumenplasmon genannt wird. Entsprechend werden kollektive Ladungszosillationen an Metall/Dielektrikum-Grenzflächen als Oberflächenplasmonen bezeichnet. Da Oberflächenplasmonen an elektromagnetische Wellen koppeln, handelt es sich um Plasmon-Polaritonen (*engl.* Surface Plasmon Polariton, SPP) [Nov06]. Die Beschreibung von Oberflächenplasmon-Polaritonen an planaren Grenzflächen soll im folgenden Abschnitt behandelt werden, welcher auf [Nov06] und [Mai07] basiert. In nanoskopischen Metallpartikeln können auch lokalisierte Plasmonen angeregt werden. Diese Anregungen können für Edelmetalle wie Gold und Silber im sichtbaren Wellenlängenbereich ein resonantes Verhalten zeigen (*engl.* Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) [Kre95]. Die Beschreibung der optischen Eigenschaften plasmonischer Nanopartikel folgt in Abschnitt 2.5.2.

2.5.1 Oberflächenplasmon-Polaritonen an Metall/Dielektrikum-Grenzflächen

Oberflächenplasmon-Polaritonen sind longitudinale, propagierende, elektromagnetische Anregungen, welche an die Grenzfläche Metall/Dielektrikum gebunden sind

[Mai07]. Das Problem kann durch die Wellengleichung ohne äußere Ladungen oder Ströme beschrieben werden. Die Wellengleichung folgt durch Einsetzen von Gleichung (2.6) in (2.3) und der Kombination der daraus resultierenden Gleichung und Gleichung (2.4). Bei Vernachlässigung der Magnetisierung und ohne äußere Ströme folgt für die Wellengleichung [Mai07]:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.38)$$

Diese lässt sich ohne äußere Ladungen für homogene Medien umformen in [Mai07]

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.39)$$

Mit einem zeitharmonischen Ansatz $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\omega t}$ folgt weiter [Mai07]:

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega_0^2}{c^2} \epsilon \vec{E} = 0. \quad (2.40)$$

Im Folgenden ist das Koordinatensystem so gewählt, dass $\text{Re}(\epsilon(\vec{r}, \omega)) = \epsilon_1'(\omega) < 0$ für $z < 0$ (Metall, $i = 1$) und $\epsilon(\vec{r}, \omega) = \epsilon_2(\omega) > 0$ für $z > 0$ (Dielektrikum, $i = 2$) gilt, die Ebene $z = 0$ also identisch mit der Grenzfläche ist (siehe Abb. 2.4). Es kann gezeigt werden, dass für TE-Polarisation keine Moden existieren [Mai07]. Für TM-polarisierte ebene Wellen lautet eine Lösung von Gleichung (2.40) in den Medien $i = 1$ und $i = 2$ [Nov06]:

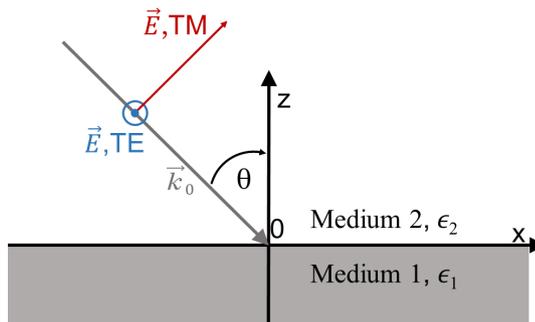


Abbildung 2.4: Grenzfläche bei $z = 0$ zwischen einem Dielektrikum (Medium 2) und einem Metall (Medium 1). Gezeigt ist außerdem der elektrische Feldvektor bei TM-Polarisation und TE-Polarisation. θ bezeichnet den Winkel zwischen k -Vektor \vec{k}_0 und der Oberflächennormalen.

$$\vec{E}_i = \begin{pmatrix} E_{i,x} \\ 0 \\ E_{i,z} \end{pmatrix} e^{ik_x x - i\omega_0 t} e^{ik_{i,z} z}. \quad (2.41)$$

k_x und $k_{i,z}$ sind die x- und z-Komponente des Wellenvektors, für welchen im Vakuum $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ gilt, mit der Vakuumwellenlänge λ_0 . Für den Wellenvektor gilt mit k_x und $k_{i,z}$ [Nov06]:²

$$\epsilon_i k_0^2 = k_x^2 + k_{i,z}^2. \quad (2.42)$$

Da keine äußeren Ladungen vorhanden sind folgt mit $\nabla \cdot \vec{D} = 0$ aus Gleichung (2.41) [Nov06]:

$$k_x E_{i,x} + k_{i,z} E_{i,z} = 0. \quad (2.43)$$

Wendet man die Randbedingungen bei der Geometrie wie in Abbildung 2.4 an (Gleichung (2.14) und (2.16)), gilt außerdem [Nov06]:

$$\epsilon_1 E_{1,z} - \epsilon_2 E_{2,z} = 0, \quad (2.44)$$

$$E_{1,x} - E_{2,x} = 0. \quad (2.45)$$

Die Gleichungen, welche mit $i=1$ und $i=2$ aus Gleichung (2.43) folgen, sowie die Gleichungen (2.44) und (2.45) bilden ein Gleichungssystem [Nov06]. Dieses Gleichungssystem besitzt eine triviale Lösung für $k_x = 0$ und eine Lösung für [Nov06]

$$\epsilon_1 k_{2,z} - \epsilon_2 k_{1,z} = 0. \quad (2.46)$$

Mit den zwei Gleichungen für $i=1$ und $i=2$ aus Gleichung (2.42) und Gleichung (2.46) folgt für den k -Vektor parallel zur Oberfläche [Nov06]

²Hier wird der Vorzeichenkonvention aus [Nov06] gefolgt. Nach [Mai07] lautet die Gleichung $\epsilon_i k_0^2 = k_x^2 - k_{i,z}^2$.

$$k_x^2 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} k_0^2 \quad (2.47)$$

und daraus mit Gleichung (2.42) für die k -Vektoren senkrecht zur Grenzfläche [Nov06]

$$k_{i,z}^2 = \frac{\epsilon_i^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} k_0^2. \quad (2.48)$$

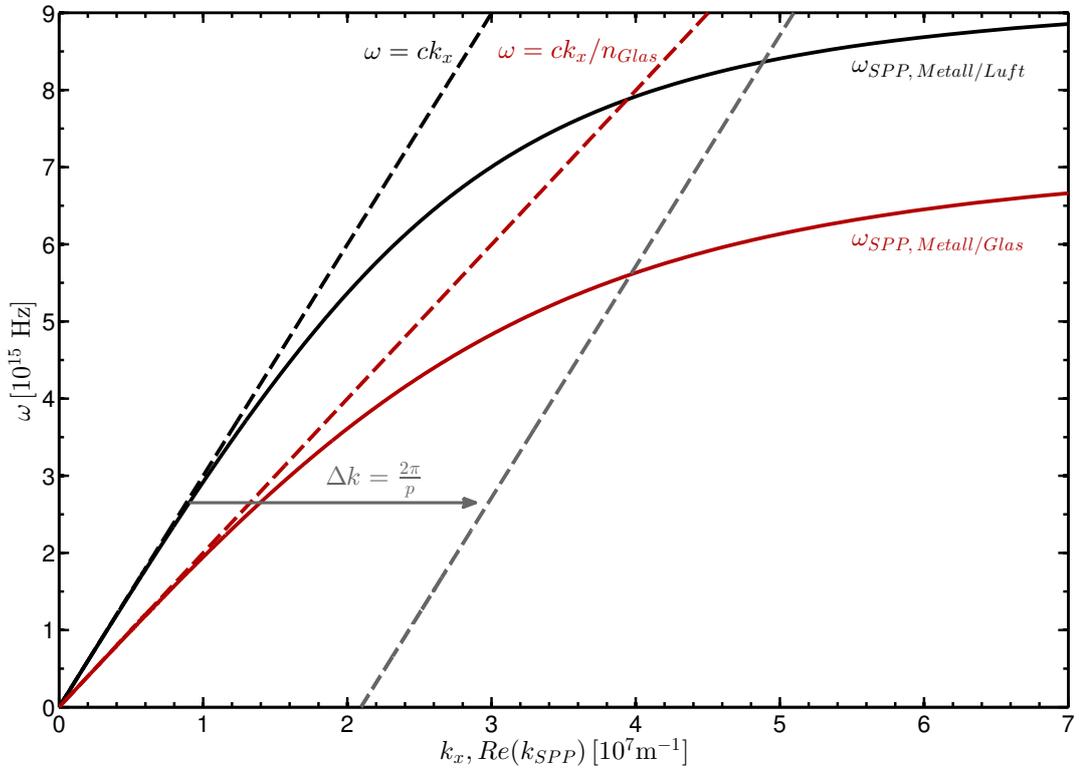


Abbildung 2.5: Dispersionsrelationen von Oberflächenplasmon-Polaritonen für eine Metall/Luft- und eine Metall/Glas-Grenzfläche zusammen mit der Lichtlinie im Vakuum $\omega = ck_x$ und in Glas mit Brechungsindex $n = 1,5$. Außerdem eine um den reziproken Gittervektor $g = 2\pi/p$ verschobene Lichtlinie, wobei für die gezeigte Verschiebung $p = 300 \text{ nm}$ gilt. Das Metall wird als reines Drude-Metall angenommen, wobei die Werte für ω_p und Γ für Silber gelten und aus [Hoo02] stammen ($\omega_p = 1,32 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$, $\Gamma = 0,69 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$).

Im Folgenden soll die Dispersionsrelation von Oberflächenplasmon-Polaritonen aus Gleichung (2.47) für den Fall einer Metall/Dielektrikum-Grenzfläche disku-

tiert werden, wobei das Metall eine komplexe Permittivität $\epsilon_1 = \epsilon'_1 + i\epsilon''_1$ und das Dielektrikum eine rein reelle Permittivität ϵ_2 besitzt. Wie in Abschnitt 2.4 für Gold zu sehen, kann dieses eine gegenüber dem Imaginärteil betragsmäßig große reelle Permittivität in einem bestimmten Wellenlängenbereich annehmen (siehe Abbildung 2.2). Die Permittivitäten von Silber oder Kupfer verhalten sich nach [Joh72] ähnlich. Daher wird in der folgenden Diskussion, zur näherungsweisen Behandlung, nur der Realteil ϵ'_1 der dielektrischen Funktion des Metalls betrachtet [Nov06]. In diesem Fall erhält man einen an der Oberfläche gebundenen Zustand für ein reelles k_x und imaginäre $k_{i,z}$, sodass

$$\epsilon_1(\omega) \epsilon_2(\omega) < 0 \quad (2.49)$$

und

$$\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) < 0 \quad (2.50)$$

gelten muss [Nov06]. Setzt man $k_{i,z}$ in Gleichung (2.41) ein, wird der exponentielle Abfall des elektrischen Feldes senkrecht zur Grenzfläche deutlich.

Bei Erfüllung der oben genannten Bedingungen für eine an der Oberfläche lokalisierte elektromagnetische Anregung folgt für die Dispersionsrelation von Oberflächenplasmon-Polaritonen näherungsweise [Nov06]:

$$k_{SPP} = k_x = \sqrt{\frac{\epsilon'_1 \epsilon_2}{\epsilon'_1 + \epsilon_2}} k_0 = \sqrt{\frac{\epsilon'_1 \epsilon_2}{\epsilon'_1 + \epsilon_2}} \frac{\omega}{c}. \quad (2.51)$$

In Abbildung 2.5 ist diese Dispersionsrelation für eine Silber/Luft-Grenzfläche zusammen mit der Lichtlinie gezeigt. Für die Anregung von Oberflächenplasmonen muss sowohl Energie-, als auch Impulserhaltung gelten [Nov06]. Der Impuls von Oberflächenplasmonen ist jedoch deutlich größer als der einer im Dielektrikum propagierenden elektromagnetischen Welle. Dies drückt sich in Abbildung 2.5 dadurch aus, dass die Lichtlinie sich immer links der Kurve der SPP-Dispersionsrelation befindet. Daher kann aus dem Fernfeld keine direkte Anregung von Oberflächenplasmon-Polaritonen erfolgen. Um einen Schnittpunkt der Lichtlinie mit der Dispersionsrelation von SPPs zu erreichen, kann die Steigung der Lichtlinie verändert oder die Lichtlinie parallel zur x-Achse verschoben werden.

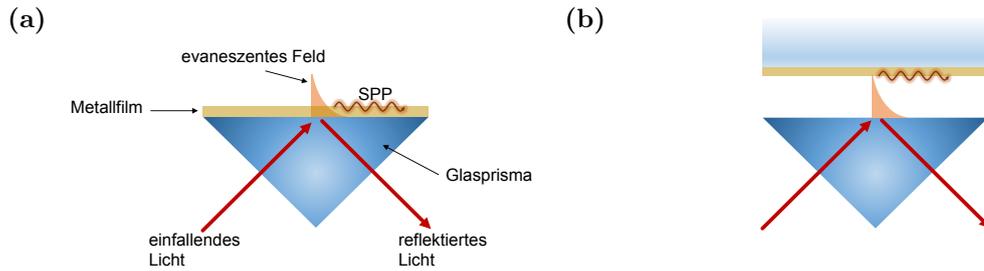


Abbildung 2.6: Anregung von SPPs mit der Kretschmann- (a) und in der Otto-Konfiguration (b). (in Anlehnung an [Nov06])

Die Veränderung der Steigung der Lichtlinie und damit die Anregung von Oberflächenplasmonen kann in der Kretschmann- oder Otto-Konfiguration erreicht werden (siehe Abb. 2.6). In der Kretschmann-Konfiguration wird durch Totalreflektion an der Glas/Metall-Grenzfläche ein evaneszentes Feld erzeugt, welches innerhalb eines direkt darüberliegenden Metallfilms nicht vollständig abfällt, sodass an der Metall/Luft-Grenzfläche Oberflächenplasmonen angeregt werden können [Kre68]. Das Konzept der Otto-Konfiguration ist dazu ähnlich, jedoch ist hier die Metalloberfläche nicht direkt auf dem Prisma, sondern in einem kleinen Abstand zur Oberfläche des Prismas positioniert, sodass die evaneszente Welle an Oberflächenplasmonen an der Metall/Luft-Grenzfläche koppeln kann [Ott68].

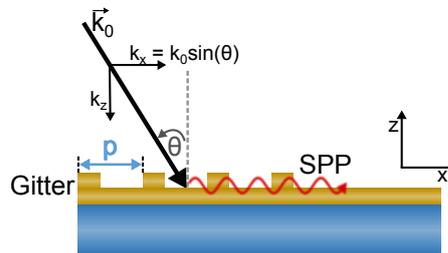


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Anregung von SPPs mit Hilfe eines Gitters.

Die Anpassung der Komponente des k -Vektors parallel zur Oberfläche $k_x = k_0 \sin(\theta)$ der einfallenden elektromagnetischen Welle an den k -Vektor k_{SPP} von Oberflächenplasmonen kann auch durch die Nutzung eines Gitters erreicht werden [Rae88, Mai07]. Dieses Gitter kann z. B. als Modulation der Topographie in den Metallfilm eingepreßt sein, wie in Abbildung 2.7 schematisch gezeigt. Die Lichtlinie wird hierbei, wie in Abbildung 2.5 zu sehen, parallel verschoben. Für die Bedingung der Kopplung des Fernfeldes an Oberflächenplasmon-Polaritonen gilt [Mai07]:

$$k_{SPP} = k_0 \sin(\theta) \pm m g, \quad (2.52)$$

wobei θ der Winkel zwischen \vec{k}_0 und der Oberflächennormalen ist, m die Beugungsordnung bezeichnet ($m = 1, 2, 3, \dots$) und für den reziproken Gittervektor $g = \frac{2\pi}{p}$ gilt, mit der Periode p des Gitters (siehe auch Abb. 2.7).

In [Nov06, Mai07] sind weitere Methoden zur lokalen Anregung von Oberflächenplasmon-Polaritonen genannt. Dies kann mit Hilfe eines optischen Nahfeldmikroskopes oder durch Nanostrukturen auf Metallfilmen erreicht werden [Hec96, Nov97, Dit02], wobei jeweils im Nahfeld entsprechende Wellenvektoren parallel zur Oberfläche auftreten, welche die Anregung von Oberflächenplasmon-Polaritonen ermöglichen. Abschließend bleibt zu erwähnen, dass reziprok zur Phasenanpassung einer elektromagnetischen Welle aus dem Fernfeld auch ein Zerfall von Plasmonen durch Anpassung des Wellenvektors von SPPs an den von Photonen erfolgen kann [Mai07].

2.5.2 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Gegenstand der bisherigen Betrachtung waren an ausgedehnten Oberflächen propagierende Oberflächenplasmonen. Das elektrische Feld fällt dabei wie gezeigt senkrecht zu den Grenzflächen exponentiell ab. Durch eine weitere Einschränkung der Geometrie, wie in Nanostrukturen (siehe Kapitel 3) oder Nanodrähten (siehe Kapitel 4), können sich in solchen Geometrien lokalisierte Oberflächenplasmonen ausbilden. Im folgenden Abschnitt soll die Beschreibung optischer Eigenschaften solcher Nanopartikel für das Beispiel eines sphärischen Partikels behandelt werden.

2.5.2.1 Optische Eigenschaften eines sphärischen Partikels

Eines der wenigen analytisch lösbaren Streuprobleme elektromagnetischer Wellen ist die Streuung an sphärischen Objekten. Die exakte Lösung der Maxwellgleichungen für dieses Streuproblem wurde 1908 von Gustav Mie veröffentlicht [Mie08]. Anhand der Lösung dieses Streuproblems lassen sich optische Eigenschaften nanoskopischer Metallpartikel in Abhängigkeit verschiedener Parameter beschreiben. Zunächst soll aber eine näherungsweise gültige Behandlung durch die quasistatische Näherung erfolgen.

Quasistatische Näherung

Der folgende Abschnitt orientiert sich auch an [Oka01], zusätzlich zu den eingangs erwähnten Werken. Näherungsweise lässt sich das Streuproblem elektromagnetischer Wellen an sphärischen Partikeln für Partikel mit einem Durchmesser, welcher viel kleiner als die Wellenlänge λ ist, auf ein elektrostatisches Problem reduzieren, da für ein anregendes harmonisches elektrisches Feld Retardierungseffekte vernachlässigbar sind [Oka01, Nov06]. Die Helmholtzgleichung reduziert sich in diesem Fall auf die

Laplace Gleichung [Nov06]:

$$\nabla^2 \Phi = 0. \quad (2.53)$$

Aus dem Potential Φ lässt sich das elektrische Feld \vec{E} bestimmen [Nov06]:

$$\vec{E} = -\nabla \Phi. \quad (2.54)$$

Drückt man die Laplace Gleichung in Kugelkoordinaten aus, ergibt sich [Oka01]:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = 0. \quad (2.55)$$

Nach [Oka01] ist die allgemeine Lösung dieser Gleichung:

$$\Phi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \left(a_{nm} r^n + \frac{b_{nm}}{r^{n+1}} \right) P_n^m(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (2.56)$$

Hier bezeichnet P_n^m assoziierte Legendrepolynome und a_{nm} bzw. b_{nm} Koeffizienten, welche durch die Randbedingungen festgelegt werden können [Jac75]. Das Potential außerhalb der Kugel Φ_2 setzt sich aus dem Potential Φ_0 des äußeren elektrischen Feldes und dem Potential Φ_{sca} des gestreuten elektrischen Feldes zusammen [Oka01]. Für das äußere elektrische Feld wird angenommen, dass es homogen und entlang der z-Achse ausgerichtet ist. Es gilt daher für Φ_0 [Oka01]

$$\Phi_0 = -E_0 z = -E_0 r P_1^0(\cos \theta). \quad (2.57)$$

Mit Hilfe der Randbedingungen (Gleichungen (2.14) und (2.16)) bei $r = a$ [Oka01]

$$\left. \frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} \right|_{r=a} = \left. \frac{\partial \Phi_2}{\partial \theta} \right|_{r=a} \quad (2.58)$$

und

$$\epsilon_1 \left. \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \right|_{r=a} = \epsilon_2 \left. \frac{\partial \Phi_2}{\partial r} \right|_{r=a}, \quad (2.59)$$

wobei a den Radius des Partikels bezeichnet, und den Bedingungen an das Potential für $r \rightarrow \infty$ und $r = 0$ (siehe [Mai07]), folgt für das Potential Φ_1 innerhalb der

Kugel und das Potential Φ_2 außerhalb der Kugel [Oka01, Mai07]

$$\Phi_1 = -\frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} E_0 r \cos \theta, \quad (2.60)$$

$$\Phi_2 = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} r_1^3 E_0 \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (2.61)$$

Für die elektrischen Felder \vec{E}_1 und \vec{E}_2 folgen nun mit $\vec{E} = -\nabla\Phi$ [Oka01]:

$$\vec{E}_1 = \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} (E_0 \cos \theta \vec{n}_r - E_0 \sin \theta \vec{n}_\theta) = \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} E_0 \vec{n}_z, \quad (2.62)$$

$$\vec{E}_2 = E_0 \cos \theta \vec{n}_r - E_0 \sin \theta \vec{n}_\theta + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \frac{a^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta \vec{n}_r + \sin \theta \vec{n}_\theta) \quad (2.63)$$

$$= E_0 \vec{n}_z + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \frac{a^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta \vec{n}_r + \sin \theta \vec{n}_\theta). \quad (2.64)$$

\vec{n}_r , \vec{n}_θ und \vec{n}_z bezeichnen jeweils Einheitsvektoren. Wird der zweite Term der Gleichung (2.64), welche das Feld außerhalb der Kugel beschreibt, mit Gleichung (2.18) bzw. Gleichung (2.20) verglichen, so entspricht dieser Term dem statischen Feld eines Dipols in der Mitte der Kugel mit dem Dipolmoment $\vec{p} = \epsilon_0 \epsilon_2 \alpha(\omega) \vec{E}_0$ [Oka01]. Mit α ist hier die Polarisierbarkeit bezeichnet, für welche [Oka01]

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2} \quad (2.65)$$

gilt. Der Streuquerschnitt lässt sich bestimmen als das Verhältnis der abgestrahlten Leistung zur Intensität der einfallenden Strahlung [Boh83]. Nach [Oka01] ergibt sich für den Streuquerschnitt

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha(\omega)|^2, \quad (2.66)$$

wobei k der Betrag des Wellenvektors im umliegenden Medium ist. Für das Verhältnis der absorbierten Leistung und der Intensität der anregenden Strahlung gilt [Oka01]:

$$C_{abs} = k \operatorname{Im} [\alpha(\omega)]. \quad (2.67)$$

Dies bezeichnet den Absorptionsquerschnitt. Als Extinktion wird die Summe aus Streuung und Absorption bezeichnet [Boh83]. Für den Extinktionsquerschnitt gilt

daher:

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}. \quad (2.68)$$

Für die Abhängigkeit des Streuquerschnittes und des Absorptionsquerschnittes von der Größe des Partikels (Radius a) gilt a^6 bzw. a^3 . Daraus ist ersichtlich, dass die Streuung für große Partikel stärker zur Extinktion beiträgt als die Absorption, während für kleinere Partikel der Beitrag der Absorption zur Extinktion nicht vernachlässigbar ist. Die Resonanzbedingung für Partikel im Vakuum lautet nach Gleichung (2.65): $\epsilon_1(\omega) + 2 = 0$. Mit der Permittivität von Gold (siehe Abb. 2.2) lässt sich daraus für Goldpartikel eine Verschiebung der Resonanzbedingung zu größeren Wellenlängen für Medien mit einer größeren Permittivität als Luft ableiten.

Das Ergebnis der hier gezeigten Näherung zeigt für Partikel, welche klein gegenüber der Wellenlänge sind, eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Mie-Theorie (Abb. 2.8). Für die Streuung elektromagnetischer Wellen an sphärischen Partikeln mit einer Ausdehnung in der Größenordnung der Wellenlänge oder größer muss die Beschreibung jedoch erweitert werden, um auch Retardierungseffekte und höhere Multipolordnungen zu berücksichtigen, was innerhalb der Mie-Theorie erfolgt [Mie08, Boh83]. Es können dann auch spektrale Verschiebungen der Resonanzen durch Größenänderungen des Partikels beschrieben werden.

Mie Theorie

Die Mie-Theorie [Mie08] bietet die exakte Lösung der Streuung einer ebenen elektromagnetischen Welle an einem sphärischen Partikel beliebiger Permittivität. Im Folgenden wird nur die Lösung dieses Problems skizziert und das Ergebnis dargestellt. In [Boh83] ist eine ausführliche Darstellung zu finden, welche hier zugrunde gelegt wird.

Zur Lösung des Streuproblems werden die Maxwell-Gleichungen für entsprechende Randbedingungen gelöst. Dazu werden die Vektorfunktionen \vec{M} und \vec{N} eingeführt, welche die vektorielle Wellengleichung erfüllen und für welche gelten [Boh83]:

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k}, \quad (2.69)$$

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{r}\psi). \quad (2.70)$$

ψ ist eine skalare Funktion, welche die skalare Wellengleichung erfüllt. Durch Bestimmung der Lösung der skalaren Wellengleichung lassen sich aus \vec{M} und \vec{N} Lösungen für \vec{E} und \vec{B} bestimmen.

Die Berechnung des elektromagnetischen Feldes innerhalb des Partikels und des gestreuten Feldes ermöglicht nun, wie im vorhergehenden Unterabschnitt beschrieben, mit Hilfe des Poynting-Vektors die Wirkungsquerschnitte zu bestimmen. Für den Streu- und Extinktionsquerschnitt ergibt sich nach [Boh83]:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.71)$$

und

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n), \quad (2.72)$$

mit der Multipolordnung n , wobei $n = 1$ Dipolfelder, $n = 2$ Quadrupolfelder und $n = 3$ Oktupolfelder entsprechen [Kre95]. Der Absorptionsquerschnitt lässt sich durch $C_{abs} = C_{ext} - C_{sca}$ bestimmen [Kre95]. Für die Streukoeffizienten a_n und b_n , welche aus den Randbedingungen folgen, gelten für den Fall, dass die magnetische Permeabilität innerhalb und außerhalb der Kugel gleich ist [Boh83]:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)}, \quad (2.73)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}. \quad (2.74)$$

Hierbei handelt es sich bei ψ_n und ξ_n um Riccati-Bessel Funktionen n -ter Ordnung bzw. bei ψ'_n und ξ'_n um ihre Ableitungen [Boh83]. Weiter gilt $m = \frac{k_1}{k_2}$, mit dem Betrag des Wellenvektors im Partikel k_1 und dem Betrag des Wellenvektors im umliegenden Medium k_2 , sowie für den Größenparameter $x = k_2 a$. Mit a wird hier, wie im vorhergehenden Abschnitt, der Radius des Partikels bezeichnet.

Die hier gezeigten Lösungen lassen sich auch auf sphärische Partikel bestehend aus Kern und Schale, Ellipsoide und Zylinder erweitern [Boh83]. Für Strukturen beliebiger Form gibt es jedoch keine analytische Lösung, sodass hier zu numerischen Lösungsverfahren übergegangen werden muss. Ein numerisches Verfahren zur Lösung partieller Differentialgleichungen ist die Finite-Elemente-Methode (FEM), welche im Folgenden vorgestellt wird.

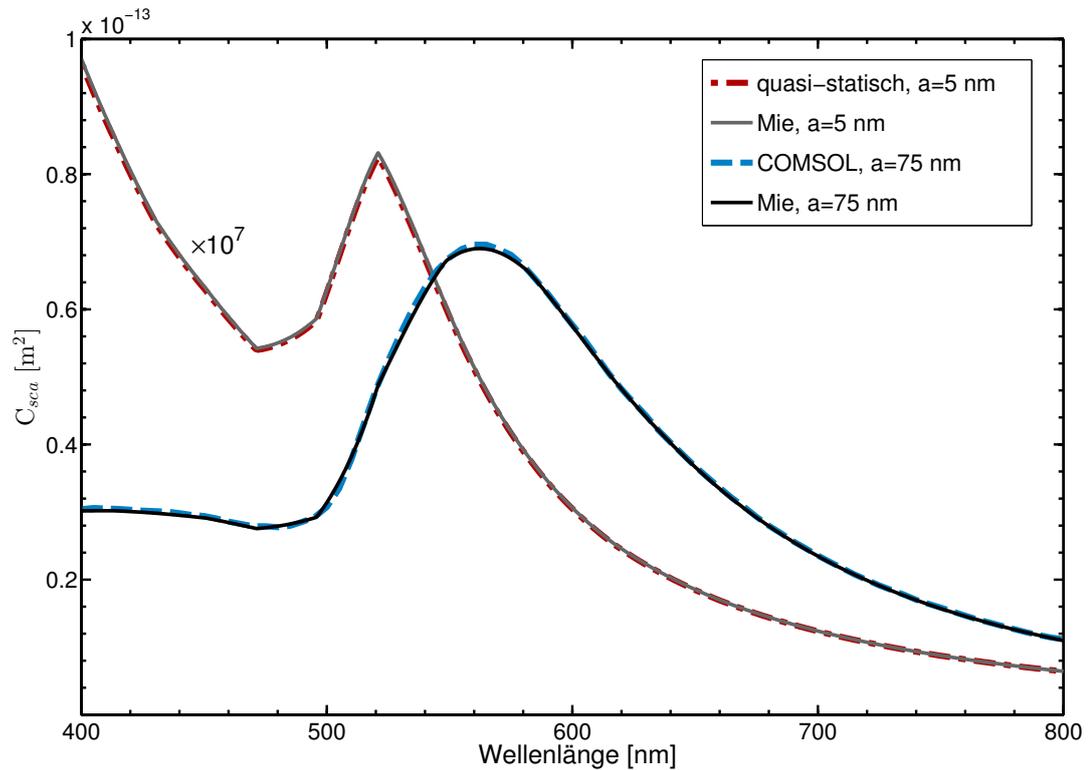


Abbildung 2.8: Vergleich der Ergebnisse aus der Mie-Theorie [Lav14] und der quasistatischen Näherung für ein Partikel mit Radius $a = 5$ nm, sowie der Mie-Theorie [Lav14] und Simulationen mit Comsol Multiphysics [Com15, Yus13] für ein Partikel mit Radius $a = 75$ nm. Die Daten der Permittivität von Gold stammen aus [Joh72]. Der scharfe Peak für das Partikel mit Radius $a = 5$ nm kommt durch die lineare Interpolation dieser experimentellen Daten zustande.

2.5.2.2 Finite-Elemente-Methode

Im Folgenden soll das Prinzip der Finite-Elemente-Methode (FEM) kurz beschrieben werden, wobei sich an [Jin14] und [Jin10] angelehnt wird. In diesen Werken, speziell in [Jin14], ist eine ausführliche Einführung in die Grundlagen dieser Methode zu finden.

Mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode können Randwertprobleme näherungsweise gelöst werden [Jin10, Jin14]. Ausgangspunkt ist allgemein eine partielle Differentialgleichung im Gebiet Ω

$$L\phi = f, \tag{2.75}$$

mit dem Differentialoperator L , der Funktion f und der unbekanntten Lösung ϕ , wel-

che zusammen mit den Randbedingungen auf dem Rand $\partial\Omega$ das Randwertproblem bilden [Jin14].

Für die Lösung des Problems kann ein System von Basisfunktionen gesucht werden, deren Linearkombination eine Lösung des Problems bildet [Jin10]:

$$\phi = \sum_{i=1}^N c_i \nu_i, \quad (2.76)$$

wobei hier $i = 1, 2 \dots N$ gilt, c_i Entwicklungskoeffizienten und ν_i die Basisfunktionen darstellen.

Für realistische, komplexe Geometrien ist es schwierig, ein System von Basisfunktionen zur Lösung des Problems zu finden [Jin10]. Bei der Finite-Elemente-Methode werden daher diese Geometrien in eine endliche Anzahl von Teilgebieten Ω_j aufgeteilt [Jin10]. Im Folgenden können dann in den jeweiligen kleinen Teilgebieten einfache Basisfunktionen, z. B. lineare Funktionen, verwendet werden, um eine Näherung der Lösung zu finden [Jin10]. Das Problem lässt sich nach Auswahl der Basisfunktionen durch verschiedene Methoden, z. B. die Ritz-Methode (auch Rayleigh-Ritz-Methode) oder die Galerkin-Methode, in ein algebraisches Gleichungssystem überführen, das nun nach Anwendung der Randbedingungen gelöst werden kann [Jin14].

Bei den in dieser Arbeit gezeigten Simulationen handelt es sich um Simulationen im Frequenzbereich. Die zu lösende Differentialgleichung ist hier die Wellengleichung [Jin10]

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu} \nabla \times \vec{E} \right) - k_0 \epsilon \vec{E} = 0, \quad (2.77)$$

welche zusammen mit den jeweiligen Randbedingungen (siehe auch Abschnitt 2.2) hier das zu lösende Randwertproblem bildet.

Für die Simulationen wurde die kommerzielle Software COMSOL Multiphysics in den Versionen 4.3 b, 5.1 und 5.2 verwendet [Com16, Com15]. In Abbildung 2.8 ist ein mit dieser Software berechneter Streuquerschnitt eines sphärischen Goldpartikels mit einem Durchmesser von 150 nm in guter Übereinstimmung mit der exakten Lösung aus der Mie Theorie gezeigt [Lav14, Com15, Kni09, Yus13]. Diese Simulation wird in Abschnitt 3.3.1.2 erneut aufgegriffen.

Mit COMSOL Multiphysics wurden auch die Spektren des an plasmonischen Nano-

kegeln ins Fernfeld gestreuten Lichts berechnet (siehe Kapitel 3) [Com15, Kni09, Kni10, Yus13]. Diese Simulationen sind prinzipiell vergleichbar mit der Simulation des oben genannten Streuquerschnitts. Weiter sind in Kapitel 4 Simulationsergebnisse von Extinktionsspektren plasmonischer Nanogitter, die simulierten optischen Eigenschaften von Hybridsystemen aus plasmonischen Nanogittern und organischen Dünnschichten und Ergebnisse von Simulationen optischer Eigenschaften organischer Dünnschichtzellen ohne und mit plasmonischen Nanogittern gezeigt [Com15]. Die Simulationen werden in den jeweiligen Kapiteln detailliert vorgestellt.

2.6 Nichtlineare optische Effekte

In dieser Arbeit werden auch Ergebnisse von Messungen nichtlinearer optischer Eigenschaften einzelner plasmonischer Nanostrukturen gezeigt. Dieses Unterkapitel behandelt die Grundlagen nichtlinearer optischer Prozesse, speziell der Frequenzverdopplung (*engl.* Second Harmonic Generation, SHG) und der Zwei-Photonen-Photolumineszenz (*engl.* Two-Photon Photoluminescence, TPPL), welche für diese Arbeit relevant sind.

Nichtlineare optische Prozesse lassen sich in parametrische und nichtparametrische Prozesse unterteilen, wobei SHG zu den ersteren zählt und ein kohärenter, nichtlinearer optischer Effekt zweiter Ordnung ist [Boy08]. Hier bleibt die Photonenenergie erhalten, wohingegen die TPPL ein dissipativer Effekt ist und es sich somit um einen nichtparametrischen Prozess handelt [Boy08]. Die Zwei-Photonen-Photolumineszenz ist Teil nichtlinearer Prozesse dritter Ordnung [Bha96]. Im Folgenden werden beide Prozesse zusammenfassend vorgestellt. Eine Übersicht zu nichtlinearen optischen Eigenschaften von Nanostrukturen, sowohl SHG als auch TPPL, bietet z. B. [Har13], dissipative nichtlineare Prozesse werden in [Bha96] ausführlich behandelt. An beiden Werken sowie an [Boy08] orientiert sich die folgende einführende Darstellung.

2.6.1 Frequenzverdopplung

Für kleine äußere elektrische Felder kann der Zusammenhang von Polarisation und elektrischem Feld linear angenähert werden, wie in Abschnitt 2.1 durch die Gleichung $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ beschrieben. Für entsprechend große Feldstärken muss die Darstellung jedoch erweitert werden. Die Beschreibung des nichtlinearen Zusammenhangs von äußerem elektrischem Feld und Polarisation lässt sich durch eine Reihe ausdrücken [Har13]:

$$\vec{P} = \epsilon_0[\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots]. \quad (2.78)$$

Die elektrische Suszeptibilität $\chi^{(n)}$ ist hier ein Tensor der Stufe $n+1$, wobei n die Ordnung bezeichnet. Der zweite Term, welcher unter anderem die Frequenzverdopplung beschreibt, lässt sich für ein zeitharmonisches äußeres Feld $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ in

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0\chi^{(2)}E^2(t) = \frac{1}{2}\epsilon_0\chi^{(2)}E_0^2 + \frac{1}{2}\epsilon_0\chi^{(2)}E_0^2 \cos(2\omega t) \quad (2.79)$$

umformen [Boy08, Har13]. Der erste Term beschreibt ein erzeugtes statisches Feld, während der zweite Term die Frequenzverdopplung darstellt. Frequenzverdopplung ist in zentrosymmetrischen Materialien nicht möglich [Boy08]. Da eine Grenzfläche jedoch einen Symmetriebruch darstellt, kann dort SHG auch für zentrosymmetrische Materialien auftreten [Boy08]. Die Intensität des frequenzverdoppelten Lichts kann dabei durch Nahfeldeffekte verstärkt werden [Che81].

2.6.2 Zwei-Photonen-Photolumineszenz

Beiträge dissipativer optischer Prozesse sind Teil der ungeraden Ordnungen der Suszeptibilität $\chi^{(n)}$ [Bha96]. Der Imaginärteil von $\chi^{(3)}$ enthält unter anderem die Zwei-Photonen-Photolumineszenz [Bha96]. Um den Vorgang zu beschreiben, muss die vom Medium zeitlich gemittelt absorbierte Leistung P_{diss} bestimmt werden, für welche mit Hilfe des Satzes von Poynting folgt [Bha96, Har13]:

$$P_{diss} = - \int_V \left\langle \frac{d\vec{P}}{dt}(\vec{r}, t) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \right\rangle dV. \quad (2.80)$$

Dieser Term lässt sich für zeitharmonische Felder weiter umformen, und \vec{P} kann durch den dritten Term aus Gleichung (2.78) ersetzt werden, sodass

$$P_{diss}^{(3)} = \frac{\omega}{2} \int_V \text{Im}(\chi^{(3)}) \vec{E}\vec{E}^* \vec{E}\vec{E}^* dV \quad (2.81)$$

folgt [Har13]. Daraus ergibt sich für ebene Wellen in isotropen Materialien [Bha96,

Har13]:

$$P_{diss}^{(3)} \sim \text{Im}(\chi^{(3)}) I^2. \quad (2.82)$$

Hieraus ist die charakteristische quadratische Abhängigkeit der Zwei-Photonen-Photolumineszenz von der Ausgangsintensität I ersichtlich.

2.7 Gitterresonanzen

In regelmäßigen Gittern aus plasmonischen Nanostrukturen, mit einer Gitterperiode in der Größenordnung der Wellenlänge im sichtbaren Spektrum, können kollektive Moden auftreten [Mei85]. Diese kollektiven Resonanzen in Nanogittern sind mit dem Übergang der Beugungsordnungen von abstrahlenden (Beugungswinkel $< 90^\circ$) nach evaneszenten Ordnungen verbunden (Beugungswinkel 90°) [Mei85, Lam00, Chr04, Fél05, Kra08, Vit14]. Solche Gitteranomalien wurden bereits Anfang des 20. Jahrhunderts untersucht und werden auch Wood- oder Rayleigh-Anomalien genannt [Woo02, Ray07a, Ray07b]. Im weiteren Verlauf wird der Übergang einer Beugungsordnung von abstrahlend nach evaneszent, wie auch des Öffneren in der Literatur im Zusammenhang mit plasmonischen Nanogittern, Rayleigh-Anomalie genannt [Chr04, Kra08, Vit14]. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Beschreibung der Bedingungen für das Auftreten solcher Übergänge.

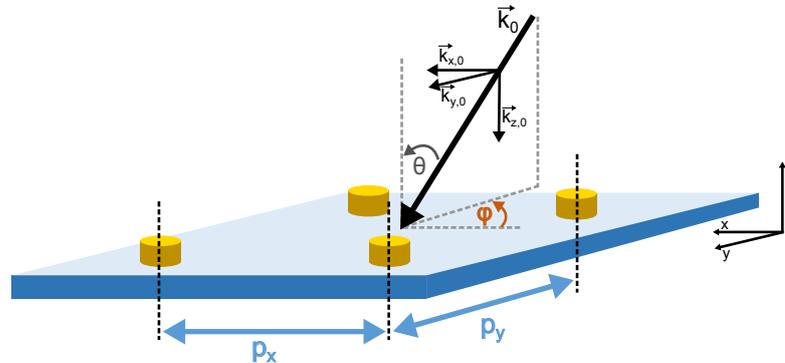


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines zweidimensionalen, planaren Nanogitters in der x-y-Ebene mit den Perioden p_x und p_y . $k_{x,0}$, $k_{y,0}$ und $k_{z,0}$ bezeichnen die Komponenten des \vec{k}_0 -Vektors in der Gitterebene (k_{0x} , k_{0y}) und senkrecht zur Gitterebene (k_{0z}), welche vom Polarwinkel (θ) und Azimutwinkel (φ) abhängen.

Geht man von einem rechtwinkligen, zweidimensionalen Gitter aus, welches sich in der x-y-Ebene befindet und eine Periode von p_x in x-Richtung und p_y in y-

Richtung aufweist (siehe auch Abb. 2.9), so gilt für den k -Vektor des gebeugten Lichts bei Auftreten der Beugungsmaxima m_x -ter bzw. m_y -ter Ordnung ($m_x, m_y = \pm 1, \pm 2, \dots$) [Chr04, Vec09a]

$$\begin{aligned} \vec{k}_{m_x, m_y} &= (k_{x, m_x}, k_{y, m_y}, k_{z, m_x, m_y}) \\ &= \left(k_{x,0} + m_x \frac{2\pi}{p_x}, k_{y,0} + m_y \frac{2\pi}{p_y}, \sqrt{k_0^2 - \left(k_{x,0} + m_x \frac{2\pi}{p_x} \right)^2 - \left(k_{y,0} + m_y \frac{2\pi}{p_y} \right)^2} \right), \end{aligned} \quad (2.83)$$

wobei k_0 den Betrag des k -Vektors $\vec{k}_0 = k_0 (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$ und θ bzw. φ den Polar- bzw. Azimutwinkel bezeichnen (siehe Abbildung 2.9) [Chr04]. Handelt es sich um ein System mit Symmetriebruch entlang der z -Achse bezüglich der optischen Eigenschaften des Mediums, wie in Figur 2.10 gezeigt ($n_1 < n_2$), so gelten je Medium verschiedene \vec{k}_{m_x, m_y} für die Beugungsmaxima, da k_0 durch $n_1 k_0$ bzw. $n_2 k_0$ ersetzt werden muss [Chr04]. Für evaneszente Beugungsordnungen gibt es keinen reellen k -Vektor parallel zur z -Achse. Daher muss als Bedingung für den Grenzfall des Übergangs einer Beugungsordnung von abstrahlend nach evaneszent der Term unter der Wurzel in Gleichung (2.83) verschwinden [Chr04]:

$$0 = k_0^2 - \left(k_{x,0} + m_x \frac{2\pi}{p_x} \right)^2 - \left(k_{y,0} + m_y \frac{2\pi}{p_y} \right)^2. \quad (2.84)$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden nur eindimensionale Gitter betrachtet, sodass Gleichung (2.84) entsprechend vereinfacht werden kann. Die Orientierung des Gitters ist in Abbildung 2.10 gezeigt, woraus folgt, dass $m_y \frac{2\pi}{p_y}$ verschwindet. Weiter wird in der folgenden Behandlung stets $\varphi = 0$ angenommen, sodass $k_{y,0} = 0$ folgt. Für Gleichung (2.84) gilt nun:

$$0 = k_0^2 - k_{x, m_x}^2 = k_0^2 - \left(k_{x,0} + m_x \frac{2\pi}{p_x} \right)^2. \quad (2.85)$$

Berücksichtigt man die unterschiedlichen Brechungsindizes oberhalb bzw. unterhalb des Gitters, wie oben beschrieben, so wird diese Bedingung jeweils für Beugungsordnungen in Reflexion und Beugungsordnungen in Transmission erfüllt (siehe

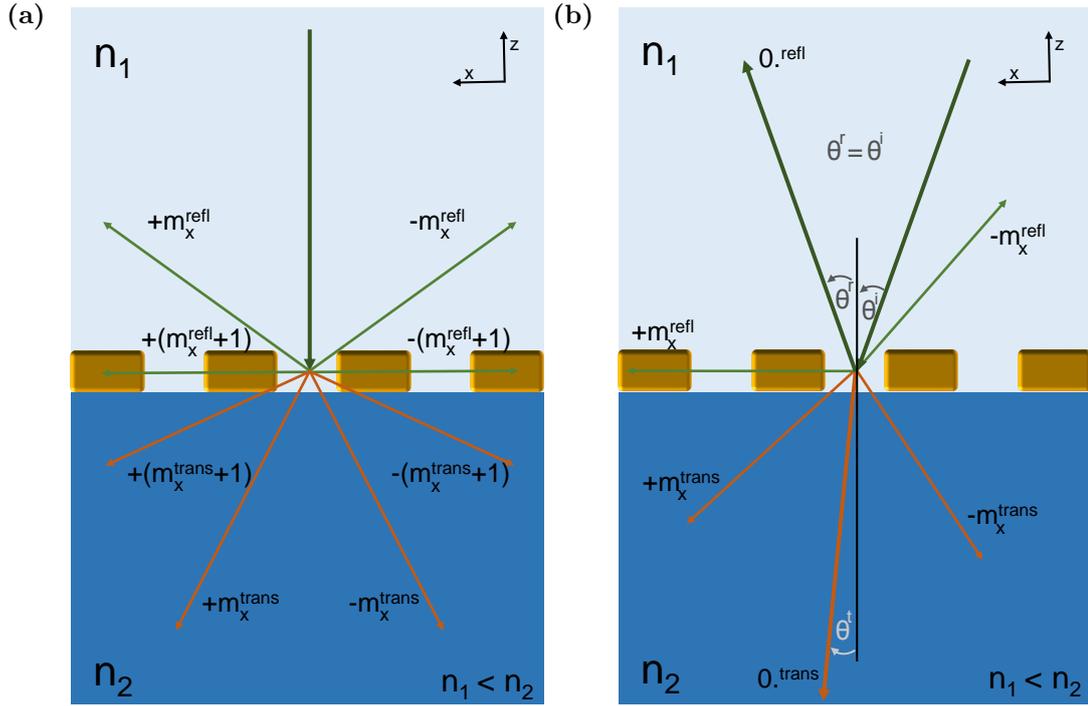


Abbildung 2.10: Kollektive Resonanzen in plasmonischen Nanogittern sind mit dem Übergang der Beugungsordnung m_x von abstrahlend nach evaneszent verbunden [Mei85, Lam00, Chr04, Fél05, Kra08, Vit14]. Bei einem nichtsymmetrischen System ($n_1 \neq n_2$) kann dies im jeweiligen Medium für unterschiedliche Wellenlängen auftreten [Ray07a, Chr04]. Solche Gitteranomalien können, wie in (a) dargestellt, bei senkrechter Beleuchtung für bestimmte Gitterperioden auftreten oder (b) bei einer festen Gitterperiode für einen bestimmten Einfallswinkel θ [Ray07a, Chr04].

auch Abbildung 2.10) [Chr04]. Mit der Kreisfrequenz im Vakuum $\omega_0 = ck_0$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bezeichnet, folgt für die Kreisfrequenz, bei welcher der oben beschriebene Übergang von abstrahlend nach evaneszent auftritt, in Reflexion bzw. Transmission aus Gleichung (2.85)

$$\omega_{m_x}^{refl} = \frac{c}{n_1} \sqrt{k_{x,m_x}^2} = \frac{c}{n_1} \sqrt{\left(k_{x,0} + m_x \frac{2\pi}{p_x}\right)^2} \quad (2.86)$$

$$\omega_{m_x}^{trans} = \frac{c}{n_2} \sqrt{k_{x,m_x}^2} = \frac{c}{n_2} \sqrt{\left(k_{x,0} + m_x \frac{2\pi}{p_x}\right)^2}. \quad (2.87)$$

Dieses Ergebnis lässt sich in Abhängigkeit der Wellenlänge auch anschaulich aus der Gleichung bestimmen, welche das Auftreten der Hauptmaxima in Abhängigkeit

des Beugungswinkels in Reflexion oder Transmission $\theta_{m_x}^{r,t}$ beschreibt [Ray07b]:

$$p_x (\sin (\theta_{m_x}^{r,t}) \pm \sin (\theta^{r,t})) = |m_x| \frac{\lambda_0}{n_{1,2}}. \quad (2.88)$$

Hier wird wiederum von einem eindimensionalen Gitter mit einer Gitterperiode von p_x ausgegangen. $\theta_{m_x}^{r,t}$ bezeichnet hier den Beugungswinkel, unter dem das m_x -te Hauptmaximum in Reflexion oder Transmission auftritt, $\theta^{r,t}$ den Einfallswinkel im jeweiligen Medium, λ_0 die Vakuumwellenlänge und $n_{1,2}$ den Brechungsindex in Medium 1 bzw. Medium 2 (siehe auch Abbildung 2.10). Mit der Bedingung für den Übergang von abstrahlenden nach evaneszenten Ordnungen ($\theta_{m_x}^{r,t} = 90^\circ$) und dem snelliusschem Brechungsgesetz $\sin (\theta) = n_1 \sin (\theta^r) = n_2 \sin (\theta^t)$, mit dem Einfallswinkel im Vakuum θ , folgt für die Wellenlänge, bei der dieser Übergang auftritt [Ray07a, Ray07b]:

$$\lambda_{m_x} = \frac{p_x}{|m_x|} (n_{1,2} \pm \sin (\theta)), \quad (2.89)$$

wobei in der Klammer $+$ für $m_x < 1$ und $-$ für $m_x > 1$ gilt (siehe auch Abbildung 2.10). Die Wellenlänge λ_{m_x} entspricht hier der Wellenlänge im Vakuum. Für die erste Beugungsordnung ergibt sich aus Gleichung (2.89):

$$\lambda_{\mp 1} = p_x (n_{1,2} \pm \sin (\theta)). \quad (2.90)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass bei einem System mit unterschiedlichen Brechungsindizes oberhalb und unterhalb des Gitters, bei senkrechtem Einfall ($\theta = 0$) der Übergang der ersten Beugungsordnung von abstrahlend nach evaneszent gerade dann auftritt, wenn die Wellenlänge im jeweiligen Medium der Gitterperiode entspricht. Weiter wird mit Gleichung (2.90) deutlich, dass bei einem Einfallswinkel $\theta \neq 0$, im Vergleich zum senkrechten Einfall, eine spektral blauverschobene und eine rotverschobene Wellenlänge vorhanden ist, bei der die positive bzw. negative Beugungsordnung evaneszent wird [Ray07a]. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 4 erneut aufgegriffen.

3 Plasmonische Nanokegel

Gegenstand des folgenden Kapitels ist die Herstellung plasmonischer Nanokegel, die Passivierung chemisch instabiler plasmonischer Nanokegel und die Bestimmung linearer und nichtlinearer optischer Eigenschaften einzelner Goldnanokegel, wobei die Untersuchungen nichtlinearer optischer Eigenschaften an zwei unterschiedlichen Setups durch Dr. Philipp Reichenbach aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. L. M. Eng an der Technischen Universität Dresden und durch Dr. Anke Horneber aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. J. Meixner und PD Dr. Dai Zhang an der Universität Tübingen durchgeführt wurden.

Zur Herstellung plasmonischer Nanokegel wurde ein bereits vorhandener Prozess [Sta07a, Fle09, Fle10] im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich weiterentwickelt [Rei14]. Durch die Modifikation konnte die Zuverlässigkeit des Prozesses erhöht werden. Mit diesem Prozess wurden Gold- und Silbernanokegel hergestellt, wobei Goldkegel unterschiedlicher Größe mit einer Höhe von 77 nm bis 205 nm realisiert wurden. Die Geometrie der hergestellten Strukturen wurde jeweils mit dem Rasterelektronenmikroskop kontrolliert. Die Silberkegel erwiesen sich an Luft als chemisch instabil, sodass eine Passivierung dieser Strukturen notwendig war. Ein etabliertes Material zur Passivierung von Silbernanostrukturen ist Aluminiumoxid [Bar09]. Die Passivierung von Silbernanokegeln mit Aluminiumoxid wurde erfolgreich umgesetzt. Das Ergebnis wurde mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen, EDX-Messungen und Dunkelfeldmikroskopaufnahmen überprüft.

Die optischen Eigenschaften von Nanokegeln, speziell der Goldnanokegel unterschiedlicher Größe, wurden mit Hilfe der Methode der Dunkelfeldspektroskopie untersucht. Neben der Variation der Größe der Strukturen wurde auch der Brechungsindex des Mediums, welches die Strukturen umgibt, variiert. So werden Ergebnisse der Messungen von Strukturen an Luft (Brechungsindex $n \approx 1$) und in Immersionsöl (Brechungsindex $n \approx 1,5$) gezeigt und diskutiert. Dies stellt eine Erweiterung zu bisher gezeigten Ergebnissen für solche Nanostrukturen dar [Sch13a]. Die Aufnahme von Dunkelfeldspektren an Nanokegeln wurde teilweise von Christian Schäfer an der Molecular Foundry in Berkeley vorgenommen, was im entsprechenden Abschnitt für die jeweiligen Strukturen nochmals erwähnt ist. Zusätzlich zu den experimentellen Untersuchungen der linearen optischen Eigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Untersuchungen dieser Eigenschaften durch Simu-

lationen durchgeführt. In diesen Simulationen sind die spezielle Beleuchtung im Experiment durch einen Dunkelfeldkondensor sowie die durch das Objektiv vorgegebenen Detektionswinkel berücksichtigt. Diese Simulationen stellen eine deutliche Erweiterung zu den Simulationen optischer Eigenschaften metallischer Nanokegel aus [Sch13a] dar. Insbesondere kann aus den hier gezeigten Simulationsergebnissen die Form der experimentell bestimmten Spektren nachvollzogen werden, in welche durch die Detektion eine Gewichtung der Intensität des im Zusammenhang mit den jeweiligen Plasmonmoden gestreuten Lichts einfließt. Zusätzlich bieten die hier gezeigten Simulationsergebnisse aber auch die Möglichkeit, die tatsächliche Anregung der dreidimensionalen Strukturen bei einer Beleuchtung wie im Experiment zu untersuchen, unabhängig von Einschränkungen durch die Detektion.

Abschließend wird in diesem Kapitel auf die Ergebnisse der nichtlinearen optischen Untersuchungen eingegangen, welche in Kooperation mit den oben genannten Gruppen entstanden sind.

3.1 Herstellung plasmonischer Nanokegel

In diesem Abschnitt wird die Herstellung plasmonischer Nanokegel behandelt. Dieser Prozess besteht aus Dünnschichtmetallisierung, Elektronenstrahlolithographie, Aufbringen des Maskenmaterials und Ionenstrahlätzen. In der Literatur sind weitere alternative Herstellungsprozesse für Nanokegel ohne Ionenstrahlätzprozess beschrieben, welche auf Nanokugel-Lithographie oder Nanoimprint-Lithographie basieren [Fre07, Kim08, Kon09, Kon10, Isa10].

In Abbildung 3.1 ist der Herstellungsprozess der in diesem Kapitel präsentierten Strukturen gezeigt, welcher, wie bereits erwähnt, eine modifizierte Variante eines etablierten Prozesses ist [Sta07a, Sta07b, Fle09, Fle10]. Die Modifikation fand im Rahmen dieser Arbeit statt und hat sich bewährt, sodass sich der hier gezeigte Prozess zum Standardprozess für die Herstellung von Nanokegeln mittels Ionenstrahlätzen entwickelt hat.

Als Maskenmaterial wurde Aluminiumoxid anstelle des Negativ-Elektronenstrahl-lackes Wasserstoff-Silsesquioxan (*engl.* hydrogen silsesquioxane, HSQ) verwendet. Durch die Nutzung von Aluminiumoxid als Ätzmaske ergeben sich mehrere Vorteile. Es kann auf den Haftvermittler zwischen dem Metallfilm, aus welchem die Kegel entstehen, und dem Maskenmaterial verzichtet werden, da Aluminiumoxid eine ausreichende Haftung auf den Metallfilmen zeigt. Im ursprünglichen Prozess wurde Chrom als Haftvermittler verwendet, was durch thermisches Verdampfen aufgebracht wurde [Sta07b]. Weiter besitzt Aluminiumoxid eine deutlich geringere Ätzrate im Ionenstrahlätzschritt. Daher kann die Höhe der Ätzmaske deutlich

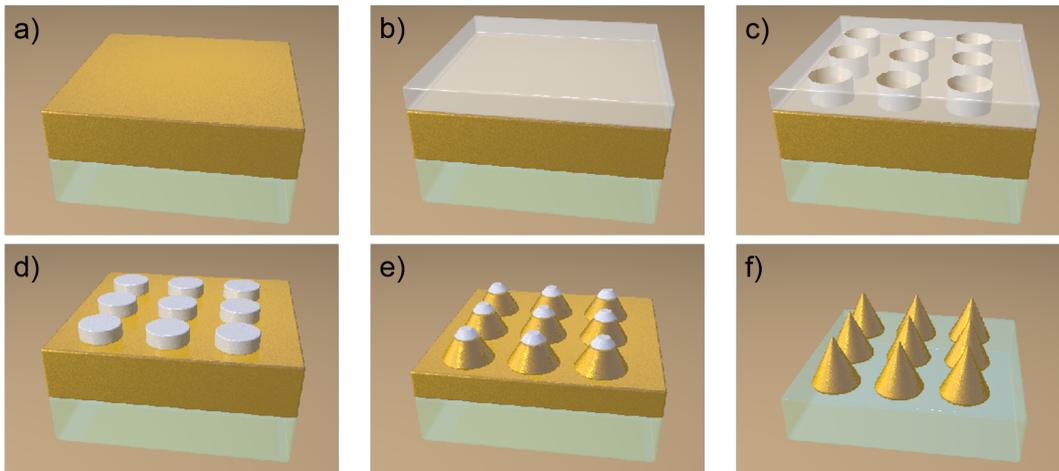


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von Nanokegeln: (a) Metalisiertes Glas/ITO-Substrat, (b) PMMA-Elektronenstrahllack auf dem Metallfilm, (c) Strukturierung des Lackes durch Elektronenstrahlolithographie, (d) Aufbringen von Aluminiumoxid als Maskenmaterial und Lift-off, (e) Kegelstümpfe mit restlichem Maskenmaterial nach erstem Argon-Ionenstrahlätzschritt, (f) durch weiteres Ätzen mit einem Argon-Ionenstrahl können kegelförmige Strukturen hergestellt werden (von Poster DPG-Frühjahrstagung 2012, siehe Tagungsbeiträge S. 146).

kleiner gewählt werden (etwa $1/4$ der späteren Kegelgröße bei Kegeln aus Gold oder Silber) im Gegensatz zu HSQ-Ätzmasken, welche eine ähnliche Höhe wie die späteren Kegel aufweisen müssen [Sta07b]. Vermutlich auch aufgrund des kleineren Aspektverhältnisses (Höhe:Durchmesser) konnte kein Umkippen der Aluminiumoxidätzmasken beobachtet werden. Für die HSQ-Masken wird im Gegensatz dazu von einem solchen Verhalten berichtet [Sta07a]. Weiter können bei HSQ-Ätzmasken Haftungsprobleme auftreten [Sta07b], wohingegen bei den Aluminiumoxidätzmasken wie oben erwähnt keine Haftungsprobleme beobachtet wurden.

Insgesamt konnte die Zuverlässigkeit des Prozesses durch die Modifikation erhöht werden. Eine Modifikation des Herstellungsprozesses durch die Nutzung von Metallmasken ist auch in [Zee10a] zu finden, wobei dort auch auf die Möglichkeit anderer Maskenmaterialien, wie z. B. Aluminiumoxid, hingewiesen wird.

Im Folgenden wird der Herstellungsprozess detailliert beschrieben. Zunächst wird ein Substrat, Deckglas der Stärke 1 (Dicke $130\text{-}160\ \mu\text{m}$), mit einem dünnen Indiumzinnoxid-Film (*engl.* indium tin oxide, ITO) beschichtet, welcher etwa eine Dicke von $50\ \text{nm}$ besitzt. Dieser Film wird aufgesputtert und weist neben einer hohen Transparenz eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit auf, die eine elektrostatische Aufladung der Probe im Rasterelektronenmikroskop (REM) verhindert. Anschließend wird der Metallfilm, in welchen die Ätzmasken später übertragen werden, mittels thermischen Verdampfens oder in einem Sputtervorgang auf das Glas/ITO-Substrat

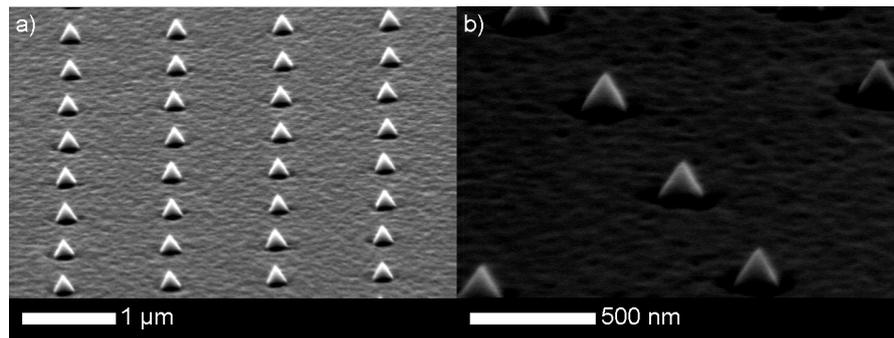


Abbildung 3.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kegeln in Gitteranordnung mit einer nominellen Höhe von (a) 160 nm und (b) 130 nm, jeweils in seitlicher Ansicht (70°).

aufgebracht. Die Dicke des Metallfilms bestimmt die spätere Höhe der Struktur (Abbildung 3.1 a). Auf die metallisierte Probe wird der Positiv-Elektronenstrahllack PMMA aufgebracht und mit Hilfe der Elektronenstrahllithographie strukturiert (Abb. 3.1 b und c). Nach dem Aufdampfen des Maskenmaterials Aluminiumoxid und dem darauf folgenden Lift-off-Prozess bleiben Nanodisks als Ätzmasken zurück (Abb. 3.1 d), welche im Ionenstrahlätzprozess in den darunterliegenden Metallfilm übertragen werden (Abb. 3.1 e und f). Die Höhen der Ätzmasken werden entsprechend der Metallfilmdicke gewählt (siehe oben). Ebenfalls müssen die Durchmesser der Ätzmasken mit der Metallfilmdicke angepasst werden, da während des Ätzprozesses auch lateral geätzt wird (Kegelhöhe: ~ 80 - 210 nm, Maskendurchmesser: ~ 60 - 120 nm).

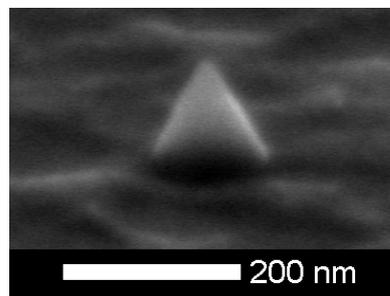


Abbildung 3.3: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines Kegels aus Silber mit einer Höhe von 105 nm und einem Basisdurchmesser von 113 nm in seitlicher Ansicht (70°).

Die Untersuchung von konischen Strukturen durch Ionenstrahlätzen und Mechanismen, welche zur konischen Form der Nanostrukturen führen, sind in [Lin65, Ste69, Wil71, Fle10] beschrieben. Danach ist die Form der Strukturen unter anderem auf eine winkelabhängige Sputterausbeute, welche nach einem einfachen Modell auch mit der Ordnungszahl des Kegelmaterials zusammenhängt, zurückzuführen. Weitere Effekte, die schräge Flanken bei Nanostrukturen zur Folge haben, sind in

[Vos79] beschrieben. Die einzelnen Schritte und genauen Parameter des verwendeten Kegelherstellungsprozesses sind im Anhang in Abschnitt A.1.1 gezeigt.

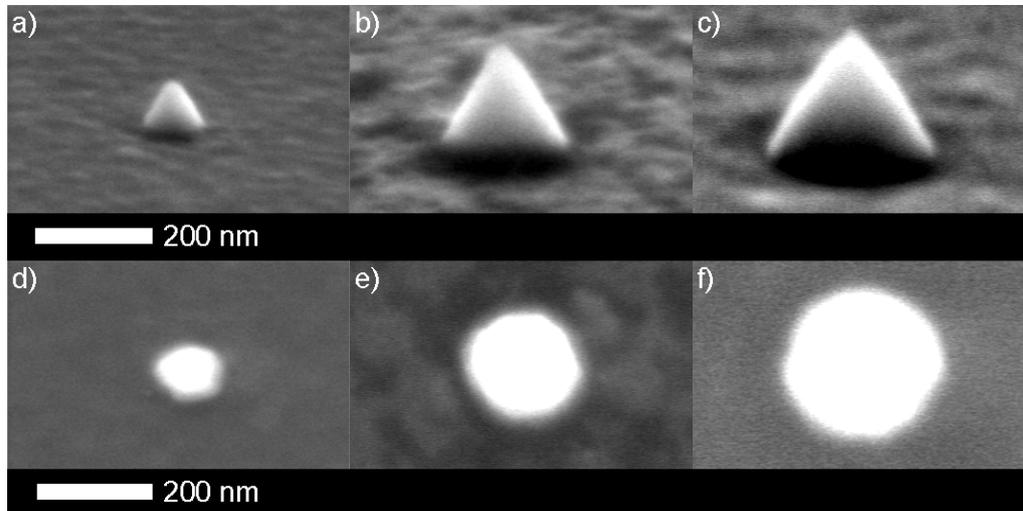


Abbildung 3.4: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kegeln unterschiedlicher Größe. In der oberen Reihe (a-c) sind die Kegel in seitlicher Ansicht (70°) gezeigt, in der unteren Reihe (d-f) ist jeweils die zugehörige Draufsicht zu sehen. Die Kegel stammen von Proben mit nominellen Kegelhöhen von 80 nm (a, d), 160 nm (b, e) und 200 nm (c, f).

Aufnahmen der Ergebnisse der modifizierten Kegelherstellung mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) sind in den Abbildungen 3.2–3.5 gezeigt. In Abbildung 3.2 sind in Gittern angeordnete Goldkegel unterschiedlicher Höhe zu sehen. Die Aufnahmen zeigen die geringe Variation der Geometrie der einzelnen Kegel. Neben Kegeln aus Gold wurden auch Silberkegel hergestellt, die ebenfalls einen kleinen Spitzenradius von etwa 10 nm aufweisen, wie in Abbildung 3.3 zu erkennen ist. Die Passivierung solcher Silberstrukturen wird im folgenden Abschnitt 3.2 behandelt.

Der Fokus der Herstellung und Charakterisierung von Nanokegeln in dieser Arbeit lag auf Kegeln aus Gold. Es wurden Goldkegel verschiedener Größen mit den nominellen Höhen von 80 nm, 130 nm, 160 nm und 200 nm hergestellt. Abbildung 3.4 zeigt Rasterelektronenmikroskopbilder von Kegeln mit den nominellen Höhen von 80 nm (Abb. 3.4 a, d), 160 nm (Abb. 3.4 b, e) und 200 nm (Abb. 3.4 c, f). Die Kegel sind jeweils in seitlicher Ansicht (a-c) und von oben zu sehen (d-f). In Abbildung 3.5 sind zusätzlich REM-Aufnahmen von vier verschiedenen Kegeln mit der nominellen Höhe von 200 nm gezeigt, jeweils in seitlicher Ansicht (70°) in der oberen Reihe und dieselben Kegel in Draufsicht in der unteren Reihe. Hier kann nochmals die geringe Variation der Geometrie zwischen den einzelnen Kegeln beobachtet werden.

Die Geometrien der Goldkegel mit den nominellen Kegelhöhen von 80 nm, 130 nm,

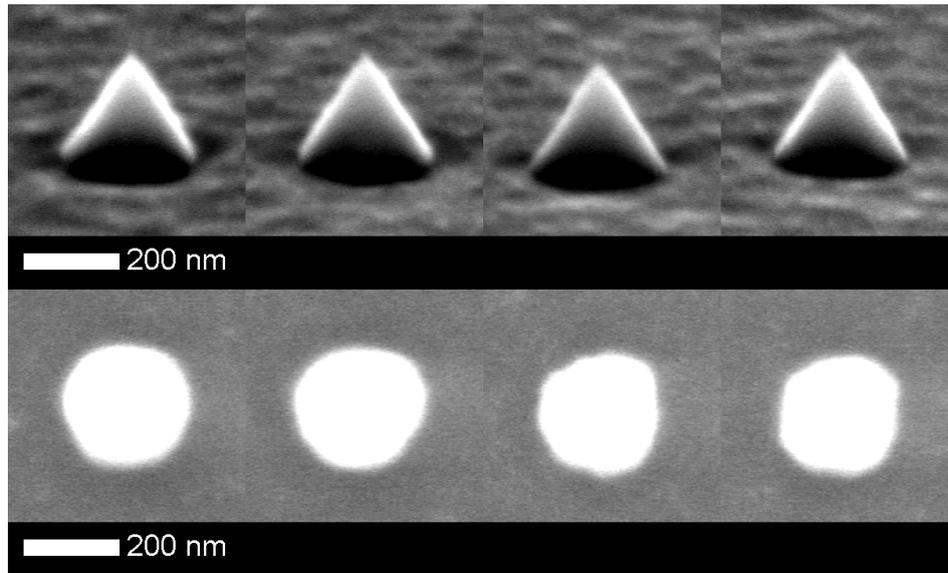


Abbildung 3.5: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kegeln mit der nominellen Höhe von 200 nm. Obere Reihe in seitlicher Ansicht (70°), untere Reihe in Draufsicht. Die Größe und die Form zeigen nur geringe Variationen.

160 nm und 200 nm wurden genauer untersucht, um diese Informationen bei der Interpretation der Ergebnisse der linearen und nichtlinearen Messungen in Abschnitt 3.3 und 3.4 nutzen zu können. Dazu wurden von Kegeln dieser Größen in seitlicher Ansicht und von oben REM-Aufnahmen erstellt. Die REM-Aufnahmen der Draufsicht von Kegeln mit nominell 130 nm Höhe wurden an der TU Dresden gemacht. Alle weiteren Untersuchungen der Kegelgeometrie wurden innerhalb dieser Arbeit durchgeführt. Mit Hilfe der Aufnahmen von oben und der Seitenansicht ist es möglich, neben dem Durchmesser und der Höhe der Kegel auch Asymmetrien in der Kegelgrundfläche zu bestimmen. Diese Asymmetrien können durch asymmetrische Aluminiumoxidätzmasken verursacht werden, welche z. B. Astigmatismus beim Elektronenstrahlolithographie-Prozess als Ursache haben.

Für alle Kegelgrößen wurden durch Messungen an mehreren Kegeln jeweils die mittlere Höhe h und der mittlere minimale Durchmesser d_{\min} bzw. maximale Durchmesser d_{\max} bestimmt. Für die Kegel mit 77 nm Höhe (nominell 80 nm) basieren die Mittelwerte auf 48 Messwerten, bei den Kegeln mit 137 nm Höhe (nominell 130 nm) auf 22 Werten für die Höhe und auf 51 bzw. 52 Werten für den maximalen bzw. minimalen Durchmesser. Für die Kegel mit einer mittleren Höhe 165 nm (nominell 160 nm) und 205 nm (nominell 200 nm) wurden jeweils 12 Kegel untersucht. Die Ergebnisse mit den jeweiligen Standardabweichungen sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Eine starke Asymmetrie der Kegelgrundfläche wurde bei den Kegeln mit einer Höhe von 137 nm beobachtet, für die weiteren Kegelgrößen beträgt die

Differenz aus d_{\max} und d_{\min} nach den Messungen maximal 15 nm. Die Kenntnisse über die genaue Geometrie der Kegel und über die Abweichung dieser von der Rotationssymmetrie wurden auch in den innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Simulationen der optischen Eigenschaften der Nanokegel berücksichtigt (siehe Abschnitt 3.3.1.2). In [Rei14] werden die hier gezeigten Kegel nach ihrer nominellen Höhe mit NC80, NC130, NC160 und NC200 bezeichnet. Im Gegensatz dazu wird in den folgenden Abschnitten die mittlere gemessene Kegelhöhe zur Bezeichnung der Kegel verwendet.

nom. Höhe	h [nm]	d_{\min} [nm]	d_{\max} [nm]
80 nm	77 ± 3	87 ± 10	98 ± 8
130 nm	137 ± 9	162 ± 12	248 ± 13
160 nm	165 ± 3	159 ± 5	174 ± 6
200 nm	205 ± 3	245 ± 6	249 ± 10

Tabelle 3.1: Mittlere gemessene Kegelabmessungen mit ihren Unsicherheiten für Goldkegel mit nominellen Höhen von 80 nm, 130 nm, 160 nm und 200 nm.

3.2 Passivierung von Silbernanokegeln

Wie bereits erwähnt, sind Ag-Kegel an Luft chemisch nicht stabil. In Umgebungsluft mit spurenweise vorhandenen schwefelhaltigen Gasen¹, wie Schwefelwasserstoff H_2S , Schwefeldioxid SO_2 oder Carbonylsulfid COS , kann sich Silbersulfid Ag_2S bilden [Ben69, Fra85]. Nach [Ele05] scheint die Korrosion von Silbernanopartikeln an Luft der Korrosion von Bulkmaterial ähnlich zu sein. In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Stabilität von Silbernanokegeln und eine Passivierungsmethode für diese Strukturen vorgestellt. Für mit Silber beschichtete AFM cantilever wurde gezeigt, dass sich diese mit einem Aluminiumoxidfilm passivieren lassen [Bar09]. Dort wurde ein Aluminiumfilm durch thermisches Verdampfen aufgebracht, welcher an Luft oxidiert und eine passivierende Schicht bildet [Ver27, Bar09]. Die so präparierten Spitzen sind nach [Bar09] nicht nur chemisch stabil, sondern auch mechanisch robuster als Spitzen ohne Aluminiumoxid-Passivierung.

Im Folgenden wird eine ähnliche Methode zur Passivierung von Silbernanokegelfeldern vorgestellt. Hierbei wird das Aluminium jedoch in einem Sputterverfahren aufgebracht, mit welchem im Allgemeinen gegenüber einem Aufdampfprozess eine bessere Flankenbedeckung erreicht werden kann [Zia07]. Ziel ist es, eine möglichst

¹Weiteres zu Konzentrationen schwefelhaltiger Gase in der Erdatmosphäre siehe z. B. [Gra81] und Referenzen dort.

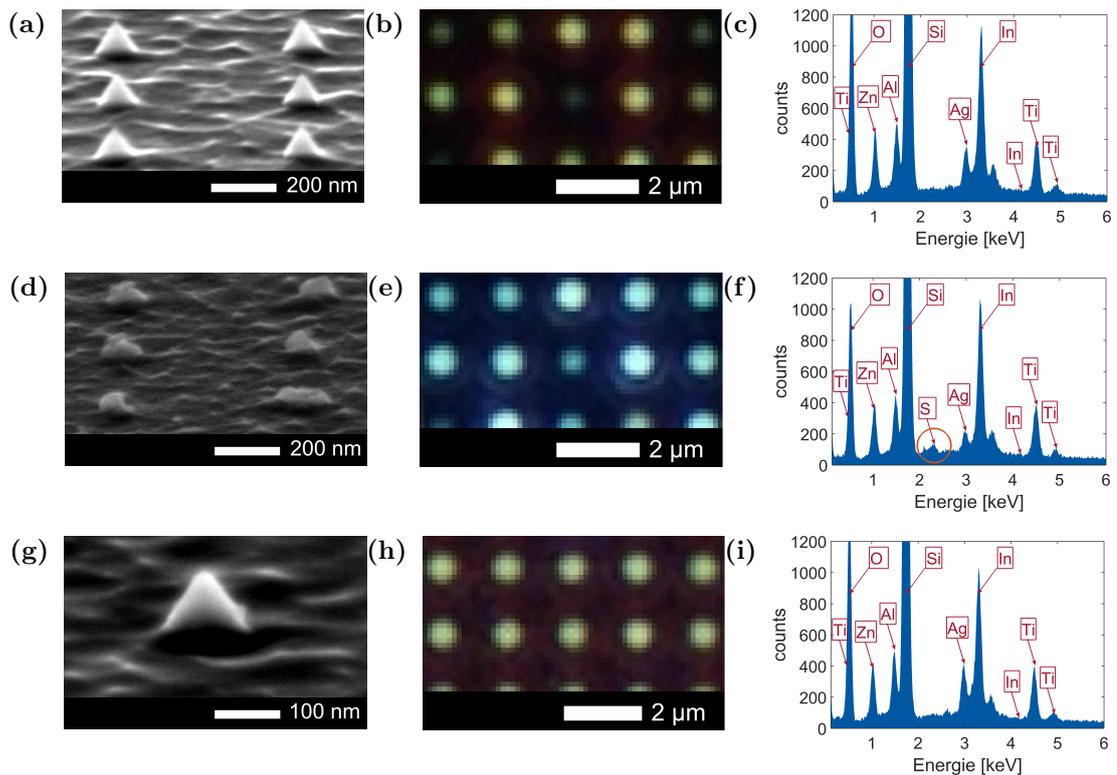


Abbildung 3.6: REM-Aufnahmen (seitliche Ansicht, 70°), Dunkelfeldbilder und EDX-Spektren von Ag-Kegeln (a-c), korrodierten Ag-Kegeln (d-f) und passivierten Ag-Kegeln (g-i). Die Bilder und die dazugehörige Messung in der zweiten Reihe (d-f) stammen von einer Probe. Ebenso wurden die Bilder und das EDX-Spektrum in der dritten Reihe (g-i) auf einer passivierten Probe aufgenommen. In der ersten Reihe (a-c) stammt das REM-Bild und das EDX-Spektrum von einer Probe. Das Dunkelfeldbild (b) wurde aber von der gleichen Probe wie in (d-f) aufgenommen, jedoch direkt nach Fertigstellung der Strukturen. Die Aufnahme in (e) stammt von derselben Stelle wie in (b).

zuverlässige Passivierung zu realisieren. Dieses Verfahren eignet sich auch sehr gut zur großflächigen Passivierung von Nanostrukturen.

In Abbildung 3.6 (a) sind unpassivierte Silbernanokegel mit einer Höhe von etwa 115 nm in einem Rasterelektronenmikroskopbild zu sehen. Die Strukturen besitzen eine definierte Struktur und einen Spitzenradius von ungefähr 10 nm. Das REM-Bild in Abbildung 3.6 (d) zeigt korrodierte Ag-Kegel, welche ursprünglich eine ähnliche Geometrie wie die Kegel in Abbildung 3.6 (a) hatten. Diese Strukturen sind deutlich deformiert und unterscheiden sich auch in ihrer jeweiligen Geometrie stark. Die Deformation von Silberstrukturen bei Bildung von Ag_2S kann unter anderem auf die Änderung der Kristallstruktur und der damit verbundenen Änderung der Atomabstände in den Gittern zurückgeführt werden, welche zu mechanischen Spannungen in der Struktur führen kann [Hua12]. Neben den Rasterelektronen-

mikroskopaufnahmen sind Dunkelfeldbilder in 3.6 (b) und 3.6 (e) gezeigt. Bei der Dunkelfeldbeleuchtung wird nur Licht, welches an der Probe gestreut wird, durch das Objektiv eingesammelt, wie im Abschnitt 3.3.1.1 im Rahmen der Vorstellung der Dunkelfeldspektroskopie ausführlicher dargestellt wird. Die Echtfarbenbilder zeigen einen dunklen Hintergrund mit hellen Stellen, dort wo Licht gestreut wird, wie z. B. an den Nanostrukturen. Die Beleuchtung erfolgt mit weißem Licht. Die Bilder in 3.6 (b) und (e) wurden an derselben Stelle einer Probe aufgenommen. Die Aufnahme von Abbildung 3.6 (b) erfolgte direkt nach der Fertigstellung der Strukturen, Abbildung 3.6 (e) wurde etwa 24 Stunden später aufgenommen. Es ist eine deutliche Farbänderung in den Dunkelfeldbildern zu erkennen, welche auf die Korrosion der Strukturen zurückzuführen ist. Ähnliche Untersuchungen sind in [Hua12] gezeigt, wo planare Silbernanostrukturen unter anderem mit Hilfe von Dunkelfeldmikroskopie untersucht wurden. Nach den Dunkelfeldaufnahmen hier sind bereits innerhalb eines Tages für Strukturen an Luft Korrosionserscheinungen zu beobachten.

Die Korrosion der Strukturen an Luft innerhalb eines Tages könnte auf die Beschaffenheit der Strukturen zurückgeführt werden. Für den verwendeten Herstellungsprozess (Abschnitt 3.1) sind als Ergebnis multikristalline Strukturen mit einer amorphen Schicht an der Oberfläche zu erwarten [Fle11]. Eine gegenüber einkristallinen Strukturen verstärkte Korrosion von Silbernanopartikeln an Luft wurde im Zusammenhang mit Defekten und Versetzungen beobachtet [Ele05]. In der rechten Spalte von Abbildung 3.6 sind jeweils EDX-Spektren (*engl.* EDX, energy dispersive X-ray spectroscopy) der Proben gezeigt, welche auch in den REM-Bildern 3.6 (a), 3.6 (d) und 3.6 (g) zu sehen sind. Mit dieser Röntgenspektroskopiemethode können vorhandene Elemente in der Probe nachgewiesen werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Technik ist z. B. in [Brü80] zu finden. Im Spektrum von Abbildung 3.6 (f) ist im Vergleich zum Spektrum in 3.6 (c) Schwefel als zusätzliches Element zu erkennen, was auf die Korrosion der Strukturen auf dieser Probe zurückgeführt werden kann. EDX-Spektren wurden auf Feldern mit einer Periode der Strukturen von maximal 500 nm aufgenommen, sodass die Spektren von der Zusammensetzung mehrerer Strukturen abhängen.

Um die Korrosion der Strukturen zu vermeiden wurden diese wie beschrieben mit Aluminiumoxid passiviert. Die Filmdicke des passivierenden Films beträgt etwa 5 nm. Genaue Parameter zu diesem Prozess sind im Anhang in Abschnitt A.1.2 zu finden. Die Abbildungen 3.6 (g-i) zeigen die Ergebnisse für die passivierten Strukturen. Es kann keine Deformation der gezeigten Struktur im REM-Bild festgestellt werden (Abb. 3.6 g). Weiter erscheinen die Streuzentren im Dunkelfeldbild (Abb. 3.6 h) gleichmäßig und das EDX-Spektrum in Abbildung 3.6 (i), welches ca. 5 Monate nach Herstellung und Passivierung der Strukturen aufgenommen wurde, zeigt keinen Schwefelpeak. Insgesamt kann mit den verwendeten Methoden kein

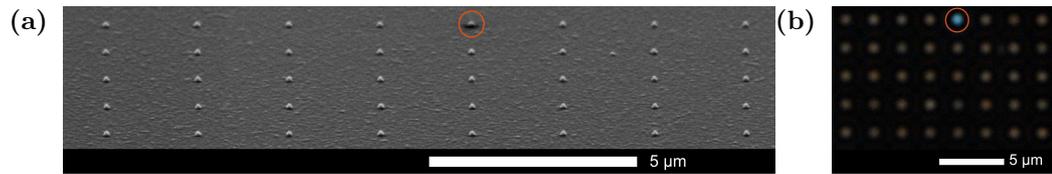


Abbildung 3.7: (a) REM-Bild eines Kegelfelds mit passivierten Silberkegeln in seitlicher Ansicht (70°), (b) dasselbe Feld bei Dunkelfeldbeleuchtung. Die Struktur, welche nicht erfolgreich passiviert wurde, ist in beiden Aufnahmen markiert.

Hinweis auf eine Korrosion der Strukturen festgestellt werden.

Diese Methoden sind sehr gut geeignet, um die Stabilität der Strukturen zu untersuchen. In Abbildung 3.7 sind die REM-Aufnahme und das Dunkelfeldbild eines weiteren Kegelfelds mit passivierten Strukturen zu sehen. Im REM-Bild ist eine Struktur zu erkennen, bei welcher die dauerhafte Passivierung nicht erfolgreich war (markierte Struktur in Abb. 3.7). Im gezeigten Dunkelfeldbild von derselben Stelle ist deutlich zu sehen, dass eine Korrosion von Strukturen in einem solchen Dunkelfeldbild klar durch eine Farbänderung zu erkennen ist.

Insgesamt kann mit dem hier vorgestellten Verfahren eine Passivierung der Silbernanokegel erreicht werden. Es wurden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen, Dunkelfeldbilder und EDX-Spektren aufgenommen, um die Korrosion und die Passivierung der Strukturen zu untersuchen bzw. zu kontrollieren. Die hergestellten Silbernanokegel zeigen an Luft innerhalb eines Tages Auswirkungen der Korrosion. Durch die Passivierung der Strukturen sind diese an Luft über einen Zeitraum von wenigstens mehreren Monaten stabil. Die hier gezeigten Ergebnisse konnten auch bei der Passivierung von Silberkegeln, welche mit einem parallelen Herstellungsprozess mittels Nanokugellithographie hergestellt wurden, genutzt werden [Hor13].

3.3 Lineare optische Eigenschaften plasmonischer Nanokegel

Der folgende Abschnitt behandelt die Untersuchung der linearen optischen Eigenschaften von Metallnanokegeln.

3.3.1 Methoden

Die linearen optischen Eigenschaften von Metallnanokegeln wurden mit Hilfe der Dunkelfeldspektroskopie untersucht. Dieses Experiment wurde auch näherungsweise in Simulationen abgebildet. Die experimentelle Vorgehensweise sowie die Simulationen werden in den zwei nachfolgenden Abschnitten vorgestellt.

3.3.1.1 Dunkelfeldspektroskopie an einzelnen Nanokegeln

Für die Untersuchung der linearen optischen Eigenschaften der Goldnanokegel können Streuspektren mit Hilfe einer im sichtbaren Wellenlängenbereich möglichst breitbandigen Lichtquelle und eines Mikroskopes mit Dunkelfeldkondensator aufgenommen werden. Eine schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus zur Dunkelfeldspektroskopie ist in Abbildung 3.8 zu finden. Die Probe wird unter großen Winkeln relativ zur Oberflächennormalen beleuchtet, wie in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Beleuchtung ist rotationssymmetrisch. Dies kann durch einen speziellen Dunkelfeldkondensator erreicht werden. Direkt transmittiertes Licht wird vom Objektiv mit entsprechender numerischer Apertur nicht erfasst, nur das an der Probe gestreute Licht wird detektiert. Für die Spektroskopie einzelner plasmonischer Nanostrukturen muss das Hintergrundsignal, welches durch Streuung am Substrat entsteht, möglichst klein sein. Für den Fall eines kleinen Hintergrundsignals kann erreicht werden, dass hauptsächlich an der Nanostruktur gestreutes Licht detektiert wird. Dieses Licht kann mit Hilfe eines Spektrometers spektral analysiert werden. Die Nanokegel wurden sowohl an Luft als auch in Öl eingebettet spektroskopiert. Für die Messungen wurden zwei unterschiedliche Setups verwendet, worauf im Folgenden im Detail eingegangen wird.

Die Spektren für die Kegelgrößen von 77 nm und 137 nm wurden an einem invertierten Mikroskop (Nikon Eclipse TE2000-U) an der Molecular Foundry in Berkeley von Christian Schäfer aufgenommen. Für die Beleuchtung an Luft wurde hier ein Dunkelfeldkondensator mit einer numerischen Apertur von 0,8-0,95 eingesetzt und das gestreute Licht durch ein 60-fach Objektiv (N. A. 0,7) detektiert. Die räumliche Filterung in der Bildebene erfolgte durch eine Lochblende, sodass Spektren einzelner Strukturen aufgenommen werden konnten. Die Spektren des gefilterten Lichts wurden durch ein Spektrometer vom Typ Acton Spectra Pro 2300i, Princeton Instruments, aufgenommen. Für die Messungen der in Öl eingebetteten Strukturen wurde ein Ölimmersionskondensator (N. A. 1,2-1,43) eingesetzt.

Die Spektren der Kegel mit 165 nm und 205 nm Höhe wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einem ähnlichen Setup aufgenommen. Hier wurde ebenfalls ein invertiertes Mikroskop verwendet (Nikon Eclipse Ti-U). Die Beleuchtung erfolgte mit

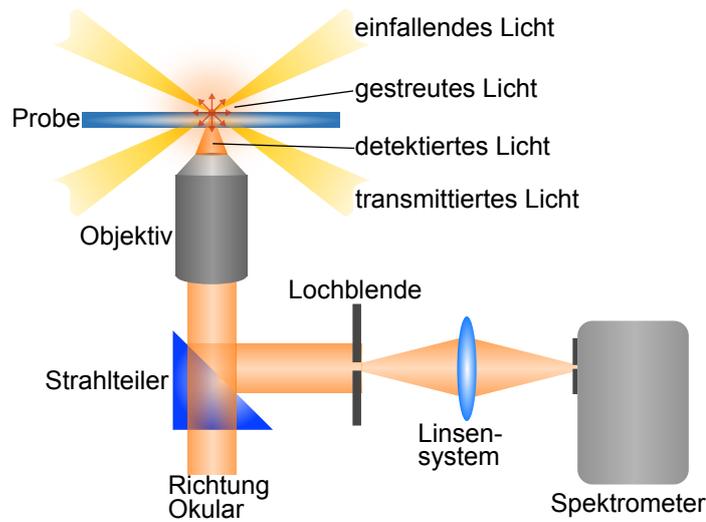


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Aufbaus für die Dunkelfeldspektroskopie. Die Probe wird unter möglichst großen Winkeln relativ zur Oberflächennormalen der Probe beleuchtet, wobei der minimale Beleuchtungswinkel und die numerische Apertur des Objektivs so gewählt sind, dass kein direkt von der Lichtquelle stammendes Licht detektiert werden kann. Nur das an der Probe gestreute Licht wird (teilweise) durch das Objektiv detektiert. In der Bildebene wird mit Hilfe einer Lochblende ein bestimmter Bereich ausgewählt, sodass nur das an einer speziellen Nanostruktur gestreute Licht in das Spektrometer eingekoppelt wird.

Hilfe eines Trockenkondensors (N. A. 0,80-0,95) und die Detektion durch ein 100x Ölimmersionsobjektiv (N. A. 0,5). Für die Messungen an Luft wurde die Probe mit den Strukturen in Richtung Kondensor eingebaut, wobei zwischen Objektiv und Substratunterseite Immersionsöl eingesetzt wurde. Für Einzelpartikelspektroskopie der Strukturen in Öl wurde die Probe so eingebaut, dass die Kegelspitzen in Richtung des Objektivs zeigten und die Kegel damit in Öl eingebettet waren. Hieraus ergibt sich durch die Verwendung des Trockenkondensors die effektive numerische Apertur der Beleuchtung von 0,53-0,63. Für Einzelpartikelspektroskopie wurde, wie oben, in der Bildebene räumlich gefiltert und das gefilterte Licht in ein Spektrometer eingekoppelt (Ocean Optics QE6500). Die Spektren beider Setups wurden jeweils um den Hintergrund und das Lampenspektrum korrigiert. Für das korrigierte Spektrum gilt:

$$S_{\text{korrigiert}} = \frac{S_{\text{Struktur}} - S_{\text{Hintergrund}}}{S_{\text{Lampe}}}, \quad (3.1)$$

wobei S_{Struktur} des Spektrum an der Position der Nanostruktur ist, $S_{\text{Hintergrund}}$ das Spektrum des am Substrat gestreuten Lichts ist und S_{Lampe} das Lampenspektrum bezeichnet.

3.3.1.2 Simulation der Streuspektren der Nanokegel

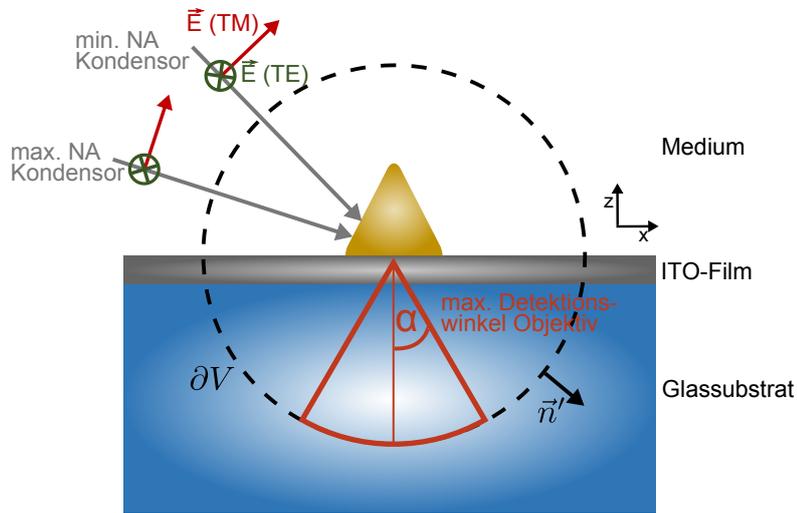


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der einfallenden ebenen Wellen unter verschiedenen Winkeln und mit unterschiedlicher Polarisation in den Simulationen. Nur bei TM-Polarisation tritt eine elektrische Feldkomponente entlang der Kegelachse auf. Die Leistung der gestreuten elektromagnetischen Wellen P_{sca} kann durch Integration der Normalkomponente des Realteils des zeitlich gemittelten Poynting-Vektors $\langle \vec{S}_{sca} \rangle$ über eine Kugeloberfläche ∂V bestimmt werden [Yus13].

Die linearen optischen Eigenschaften der hergestellten Kegel unterschiedlicher Größe wurden mit Hilfe der in Abschnitt 2.5.2.2 vorgestellten Simulationemethode untersucht. Das verwendete Modell ist schematisch in Abbildung 3.9 gezeigt. Der experimentelle Aufbau mit Dunkelfeldbeleuchtung und entsprechender Detektion des gestreuten Lichts wird näherungsweise in diesem Modell abgebildet. Es wurden für den maximalen und minimalen Einfallswinkel, welche durch die numerische Apertur des Kondensators vorgegeben sind, Simulationen durchgeführt. In den Simulationen werden auch die verschiedenen Beleuchtungssituationen im Experiment durch den Trocken- und den Ölimmersionskondensator berücksichtigt sowie die Orientierung der Strukturen relativ zum Kondensator für die verschiedenen Setups, wie sie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben sind. Außerdem wird der Brechungsindex des Mediums, Luft ($n = 1$) oder Öl ($n = 1,5$), des Glassubstrats ($n = 1,5$) und des etwa 50 nm dicken ITO-Films [Sop13] berücksichtigt². Zunächst wird das anregende Feld berechnet [Kni09, Com15], welches aus der einfallenden ebenen Welle und dem am Glas/ITO-Substrat reflektierten Anteil in der Halbebene des Mediums besteht. In der unteren Halbebene, im ITO-Film bzw. Glas, setzt sich dieses Feld

²Die Daten für den Brechungsindex von ITO decken das Wellenlängenintervall von 250-850 nm ab. Für Werte oberhalb von 850 nm wurde als Näherung der Wert von 850 nm verwendet ($\sim 1,76$).

aus dem transmittierten sowie mehrfach an Grenzflächen reflektierten Anteilen zusammen. Ausgehend von diesem anregenden Feld wird das an der Nanostruktur gestreute Feld bestimmt [Kni09, Com15]. Der Einfallswinkel der ebenen Welle ist, wie erwähnt und in Abbildung 3.9 zu sehen, entsprechend den Eigenschaften des Kondensors gewählt. Die Leistung der gestreuten elektromagnetischen Wellen im Fernfeld wird durch die Integration der Normalkomponente des Realteils des zeitlich gemittelten Poynting-Vektors $\langle \vec{S}_{sca} \rangle$ über eine Kugeloberfläche bestimmt [Yus13]:

$$P_{sca} = \int_{\partial V} \langle \vec{S}_{sca} \rangle \cdot \vec{n}' da, \quad (3.2)$$

wobei \vec{n}' der Oberflächennormaleneinheitsvektor ist. Das Vorgehen ist vergleichbar mit der Bestimmung der abgestrahlten Leistung eines Dipols in Abschnitt 2.3. Bei Integration über die geschlossene Kugeloberfläche wird die gesamte ins Fernfeld abgestrahlte Leistung der Nanostruktur bestimmt. Es lässt sich durch Bestimmung des Verhältnisses von abgestrahlter Leistung zur Ausgangsintensität der Streuquerschnitt einer Struktur bestimmen [Str41, Oka01, Yus13] (vergleiche auch Abschnitt 2.5.2).

Um den durch die numerische Apertur des Objektivs begrenzten Detektionswinkel im Experiment zu berücksichtigen, kann über einen bestimmten Flächenausschnitt der Kugeloberfläche integriert werden, wie in Abbildung 3.9 dargestellt [Kni09, Kni10]. Die verschiedenen numerischen Aperturen der im Experiment verwendeten Objektive (siehe vorhergehender Abschnitt 3.3.1.1) können so berücksichtigt werden. Je Beleuchtungssituation im Experiment wurden vier Simulationen durchgeführt, um die beiden Polarisierungen sowie den maximalen und minimalen Beleuchtungswinkel zu berücksichtigen.

Die Asymmetrien der in Tabelle 3.1 aufgelisteten Strukturen sind in den Simulationen ebenfalls näherungsweise berücksichtigt. Dazu wurden, entsprechend der gemessenen minimalen und maximalen Durchmesser der Kegelbasis, Strukturen mit elliptischer Basis im Modell erstellt. Zunächst werden dafür symmetrische Strukturen mit den minimalen Basisdurchmessern aus Tabelle 3.1 modelliert, welche anschließend senkrecht zur Kegelachse entlang der x-Achse um den Faktor d_{max}/d_{min} gestreckt werden. Um in den Simulationen beide Halbachsen anzuregen, ist der k-Vektor der einfallenden ebenen Welle in der Ebene der Kegelbasis um 45° gegenüber den Hauptachsen der Basisellipse gedreht. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind zusammen mit den experimentellen Ergebnissen im folgenden Abschnitt 3.3.2 gezeigt.

Neben den Simulationen, welche die experimentellen Parameter der Beleuchtung

und Detektion berücksichtigen, wurden auch weitere Simulationen durchgeführt, z. B. mit einem anregenden elektrischen Feld, welches entlang einer der beiden Basisachsen polarisiert ist, oder Simulationen mit anderen Einfallswinkeln als den vom Experiment vorgegebenen. Hierdurch können einzelne plasmonische Moden bei den nicht rotationssymmetrischen, dreidimensionalen Strukturen weiter untersucht werden.

Um die Ergebnisse des hier beschriebenen Simulationsmodells mit dem Ergebnis einer analytischen Lösung zu vergleichen, wurde dieses auch zur Berechnung des Spektrums des Streuquerschnitts eines sphärischen Goldpartikels mit einem Durchmesser von 150 nm eingesetzt, welches in Abbildung 2.8 im Vergleich zum Ergebnis der Mie-Theorie gezeigt ist. In dieser Simulation befindet sich das Goldpartikel in einem homogenen Medium mit dem Brechungsindex $n = 1$. Das Simulationsergebnis und das Ergebnis der Mie-Theorie zeigen eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Abb. 2.8).

3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen der linearen optischen Eigenschaften von Goldnanokegeln vorgestellt und diskutiert. Neben den Goldnanokegeln wurden auch die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Silbernanokegel optisch charakterisiert. Diese Spektren wurden von Christian Schäfer an der Molecular Foundry in Berkeley aufgenommen und sind teilweise bereits in [Sch13a] gezeigt und diskutiert. Daher und da wesentliche Eigenschaften der plasmonischen Anregungen von Silbernanokegeln sich nicht von denen der Goldnanokegel unterscheiden, abgesehen von einer Verschiebung der plasmonischen Resonanzen zu größeren Energien, sollen an dieser Stelle nur die Ergebnisse für die erwähnten Goldnanokegel behandelt werden. Die hier gezeigten experimentellen Ergebnisse sind teilweise bereits Gegenstand von Publikationen [Sch13a, Rei14]. Diese werden hier um zusätzliche Ergebnisse erweitert und durch die im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Simulationen ergänzt. Die Ergebnisse der Dunkelfeldspektroskopie der Goldnanokegel, deren geometrische Eigenschaften in Abschnitt 3.1 ausführlich beschrieben sind, und der dazugehörigen Simulationen sind in Abbildung 3.10, 3.12, 3.15 und 3.17 jeweils (a) an Luft und (b) in Öl zu sehen. Die experimentellen Ergebnisse in den genannten Abbildungen wurden für die jeweilige Kegelgröße, wie in Abschnitt 3.3.1.1 vorgestellt, aufgenommen und korrigiert. Die gezeigten Simulationsergebnisse sind entsprechend der in Abschnitt 3.3.1.2 beschriebenen Vorgehensweise für realistische Detektionswinkel bestimmt. Je Kegelgröße und Medium sind drei simulierte Spektren gezeigt: mit „TM“ sind die Mittelwerte der Ergebnisse bei TM-polarisierter Anregung unter minimalem und maximalem Beleuchtungswinkel bezeichnet (jeweils blaue Datenpunkte). Entsprechendes gilt für

„TE“ (rote Datenpunkte). „TM+TE“ ist der Mittelwert aus diesen vier Spektren (gelbe Datenpunkte), welcher die experimentellen Ergebnisse mit unpolarisierter Anregung annähern soll. In (c) und (d) der Abbildungen 3.10, 3.12, 3.15 und 3.17 sind Ergebnisse aus denselben Simulationen wie jeweils in (a) und (b) gezeigt, jedoch ist dort die gestreute Leistung durch Integration über die gesamte Kugeloberfläche bestimmt. Im Folgenden werden die Ergebnisse für die einzelnen Kegelgrößen mit aufsteigender Kegelhöhe diskutiert.

Kegelhöhe 77 nm

Für die Kegelgröße von etwa 77 nm an Luft (Abb. 3.10 a) ist für die experimentellen Daten (grüne Punkte) eine dominante Resonanz bei etwa 650 nm zu erkennen und eine Schulter bei etwa 570 nm. Die dazugehörigen simulierten Daten in Abbildung 3.10 (a) zeigen ebenfalls, unabhängig von der Polarisation, jeweils eine dominante Resonanz in der Nähe von 650 nm und für das Ergebnis von TM-polarisierter Anregung, bzw. dem Mittelwert des Ergebnisses für TM- und TE- polarisierter Anregung, zusätzlich eine Schulter, welche hier bei etwa 585 nm auftritt. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und der Simulationen können mit den in Abbildung 3.10 (c) gezeigten Simulationsergebnissen weitergehend diskutiert werden. Dort sind Ergebnisse aus denselben Simulationen wie in 3.10 (a) gezeigt, jedoch ist hier die gestreute Leistung durch Integration über die gesamte Kugeloberfläche bestimmt. Weiter sind dort jeweils nur die Ergebnisse für den maximalen Anregungswinkel gezeigt. Für die Diskussion ist darauf hinzuweisen, dass nur für TM-polarisierte Anregung eine elektrische Feldkomponente entlang der Kegelachse vorhanden ist, was zur Anregung sogenannter out-of-plane Moden mit einer Komponente entlang der Kegelachse führen kann [Sch13a]. Diese Anregung ist mit einem starken Nahfeld an der Kegelspitze verbunden (siehe Abb. 3.11 a). Die Schulter in den Ergebnissen von Abbildung 3.10 (a) kann einer solchen Anregung zugeordnet werden, da sie nur bei TM-polarisierter Anregung auftritt. In Abbildung 3.10 (c) kann diese Mode als dominante Mode für TM-polarisierte Anregung bei entsprechendem Einfallswinkel identifiziert werden (hellblaue Datenpunkte). Die verschiedene Gewichtung der out-of-plane Mode in den Ergebnissen in den Abbildungen 3.10 (a) und (c) ist nach diesen Ergebnissen durch den Detektionswinkelbereich zu erklären, welcher durch die numerische Apertur des verwendeten Objektivs festgelegt ist. Das im Zusammenhang mit dieser Mode gestreute Licht kann auf Grund ihres dipolaren Charakters durch ein wie hier angeordnetes Objektiv mit relativ kleiner numerischer Apertur nur teilweise detektiert werden, wie auch in [Sch13a] bereits diskutiert wird. Im Anhang in Abschnitt A.1.3.1 ist ein Vergleich von simulierten Streuspektren bei TM-polarisierter Anregung der Kegel mit 77 nm an Luft unter einem Winkel von etwa $71,8^\circ$ für simulierte Objektive mit numerischen Aperturen von 0,7 und 0,5 zu sehen. Dort ist gezeigt, dass für ein Objektiv mit einer numerischen Apertur von

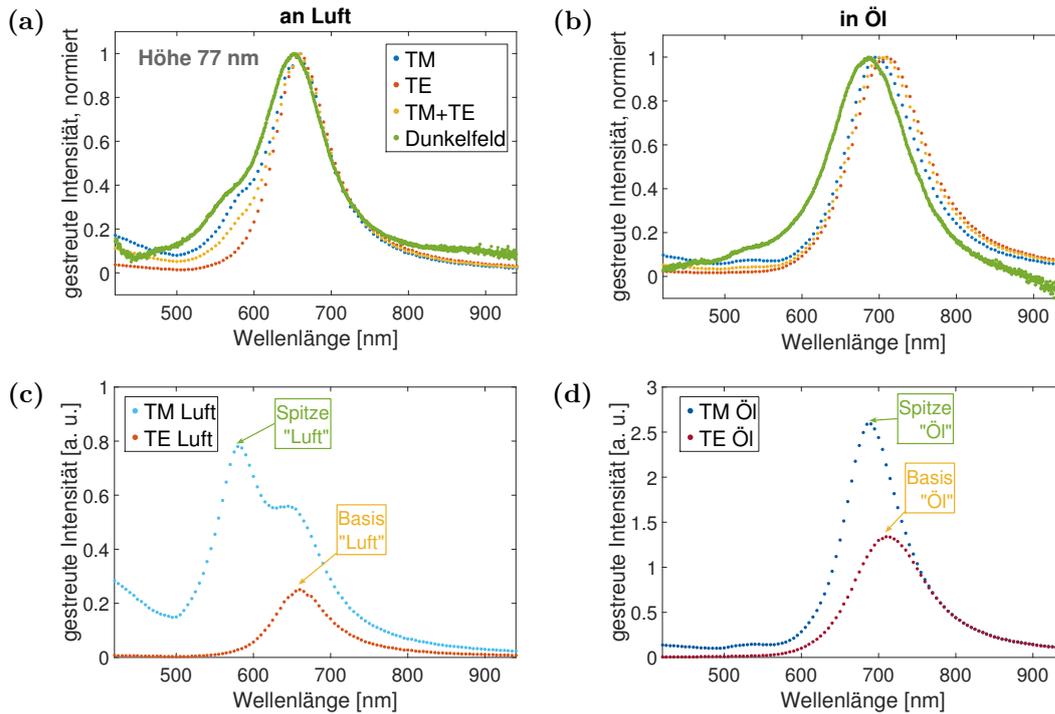


Abbildung 3.10: Dunkelfeldspektren und simulierte Spektren der Goldnanokegel mit einer Höhe von 77 nm. Die Beleuchtung und die numerische Apertur der verwendeten Objektive in den jeweiligen Experimenten sind in den Simulationen von (a) und (b) berücksichtigt. „TM“ und „TE“ bezeichnen dort für die jeweilige Anregungspolarisation die Mittelwerte der Ergebnisse bei Anregung unter minimalem und maximalem Beleuchtungswinkel, „TM+TE“ ist der Mittelwert aus allen vier Spektren. Die simulierten Spektren und die experimentell bestimmten Spektren („Dunkelfeld“) in (a) und (b) sind jeweils unabhängig voneinander normiert. In (c) und (d) sind Ergebnisse derselben Simulationen wie in (a) und (b) gezeigt, jedoch bei Integration der abgestrahlten Leistung über eine Kugeloberfläche. Es sind jeweils für TM- und TE-polarisierte Anregung die Spektren der Kegel an Luft (c) und in Öl (d) bei maximalem Beleuchtungswinkel zu sehen (ca. $71,8^\circ$ für Kegel an Luft, $72,4^\circ$ für Kegel in Öl).

0,5 die out-of-plane Anregung nicht detektierbar ist. Für eine numerische Apertur von 0,7 ist diese Mode dagegen noch als Schulter zu erkennen, wie sie auch in Abbildung 3.10 (a) zu sehen ist. Bei TE-polarisierter Anregung treten dagegen nur Feldkomponenten parallel zur Kegelbasis auf. Das Maximum in der experimentellen Kurve und den simulierten Ergebnissen von Abbildung 3.10 (a) und (c) (hellrote Datenpunkte) kann daher einer Basisanregung (in-plane-Mode) zugeordnet werden [Sch13a], welche dort zu einem verstärkten Nahfeld führt (siehe Abb. 3.11 b). Die Resonanzen in Abbildung 3.10 (c) und (d) sind auch in den weiteren Abbildungen der Simulationsergebnisse entsprechend mit „Spitze“ und „Basis“ gekennzeichnet, falls sie eindeutig einer Anregung mit dipolarem Charakter zugeordnet werden können. Für TM-polarisierte Anregung an Luft ist die Basisresonanz ebenfalls

zu erkennen (Abb. 3.10 c), da hier das anregende Feld auch Feldkomponenten parallel zur Oberfläche besitzt. Für die Basis sind aufgrund der nicht rotations-symmetrischen Grundfläche zwei Resonanzen zu erwarten [Sch13a], jedoch sollten diese durch die geringe Differenz von maximaler und minimaler Halbachse der Kegelbasis im Fall der 77 nm hohen Kegel bei ähnlichen Wellenlängen auftreten (siehe Tabelle 3.1). Sie sind weder in den experimentell bestimmten Daten noch in den Simulationen getrennt zu beobachten (Abb. 3.10 a und c).

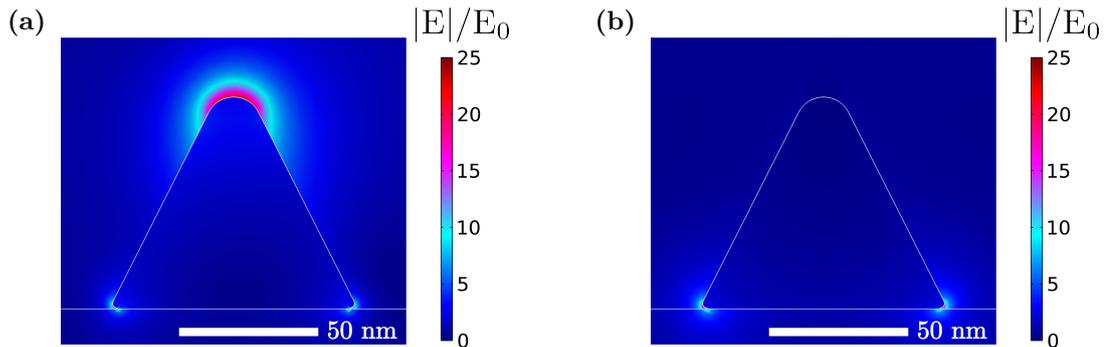


Abbildung 3.11: Simulierte Nahfeldverstärkung eines Goldkegels mit einer Höhe von etwa 80 nm bei (a) TM-polarisierter Anregung und (b) TE-polarisierter Anregung. Der Einfallswinkel beträgt jeweils ca. 72° .

Für die Situation in Öl (Abb. 3.10 b) ist nur das Maximum bei etwa 685 nm für die experimentellen Daten zu erkennen, das in den Simulationsergebnissen zu etwas größeren Wellenlängen hin verschoben bei etwa 700 nm auftritt. Für die Simulationsergebnisse zeigt sich nur eine kleine Variation des spektralen Verlaufs für die verschiedenen Anregungspolarisationen. Nach Abbildung 3.10 (d) treten für Kegel mit 77 nm Höhe in Öl das Maximum bei TE-polarisierter Anregung (710 nm) und bei TM-polarisierter Anregung (690 nm) bei ähnlichen Wellenlängen auf. Hier ist wiederum für das Ergebnis der Simulationen bei TM-polarisierter Anregung zu beachten, dass hier immer auch die Basis durch entsprechende Feldkomponenten angeregt wird. Jedoch dominiert vermutlich, wie auch für die Situation an Luft (Abb. 3.10 c), das im Zusammenhang mit der out-of-plane Mode gestreute Feld das Spektrum, da die Anregung wieder unter einem großen Winkel von $72,4^\circ$ relativ zur Oberflächennormalen stattfindet, entsprechend dem maximalen Beleuchtungswinkel für die numerische Apertur von 1,43. Daher können die Maxima jeweils der in-plane und der out-of-plane Anregung zugeordnet werden. Die spektralen Verschiebungen $\Delta\lambda$ der einzelnen Moden bei Wechsel des Mediums von Luft ($n = 1$) nach Öl ($n = 1,5$) beträgt nach diesen Ergebnissen etwa 50 nm für die in-plane Mode und etwa 110 nm für die out-of-plane Mode. Die out-of-plane Mode wird demnach deutlich stärker durch den Brechungsindex des Mediums beeinflusst als die Basisanregung, welche eher an der Grenzfläche zum Substrat lokalisiert ist.

Kegelhöhe 137 nm

Für die weiteren Kegelgrößen ist eine Verschiebung der dipolaren Resonanzen zu größeren Wellenlängen mit zunehmender Kegelgröße zu erwarten. Bei den Kegeln mit 137 nm Höhe ist aber zu berücksichtigen, dass bei diesen Kegeln die Asymmetrie der Basis im Vergleich zu den anderen Kegelgrößen groß ist und diese Asymmetrie in den Simulationen durch eine Ellipse mit den Längen des minimalen und maximalen Basisdurchmessers von 162 nm und 248 nm angenähert ist. Diese Geometrie führt zu komplexeren optischen Eigenschaften, wie im Folgenden diskutiert wird. Das

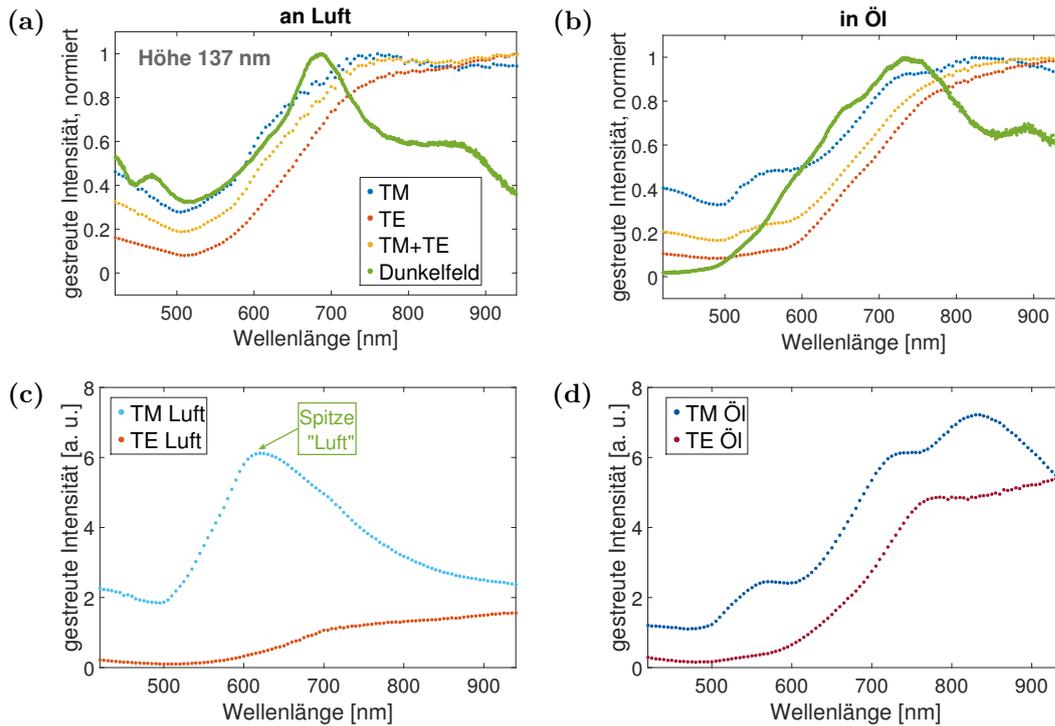


Abbildung 3.12: Dunkelfeldspektren und simulierte Spektren der Goldnanokegel mit einer Höhe von 137 nm. In (a) und (b) sind wie in Abbildung 3.10 die experimentellen Ergebnisse und die Ergebnisse der Simulationen unter Berücksichtigung der Anregungs- und Detektionsgeometrie gezeigt, in (c) und (d) Ergebnisse der gleichen Simulationen, wobei jeweils nur die maximalen Einfallswinkel berücksichtigt sind und die abgestrahlte Leistung über eine Kugeloberfläche integriert ist. Die Anregungswinkel sind dieselben wie für die Kegelgröße von 77 nm.

experimentelle Streuspektrum der Nanokegel mit 137 nm Höhe (Abb. 3.12 a) besitzt bei etwa 685 nm ein Maximum und bei etwa 620 nm eine leichte Schulter. Für Wellenlängen größer der Resonanz ist ein Plateau auszumachen, welches erst bei etwa 850 nm abfällt. Die Spektren der Simulationen in Abbildung 3.12 (a) unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Polarisation nicht stark in ihrem Verlauf und besitzen einen Anstieg bis 750 nm, welcher dann in ein Plateau übergeht. Die Ergebnisse der Simulationen in Abbildung 3.12 (c) zeigen für diese Kegelgröße eine Resonanz bei

620 nm für TM-polarisierte Anregung (hellblaue Kurve), was die Schulter in der experimentellen Kurve in diesem Wellenlängenbereich erklären würde. Bei dieser Mode handelt es sich um die out-of-plane Mode, welche nur für TM-Polarisation angeregt wird. Für TE-polarisierte Anregung ist in Abbildung 3.12 (c) eine Kurve

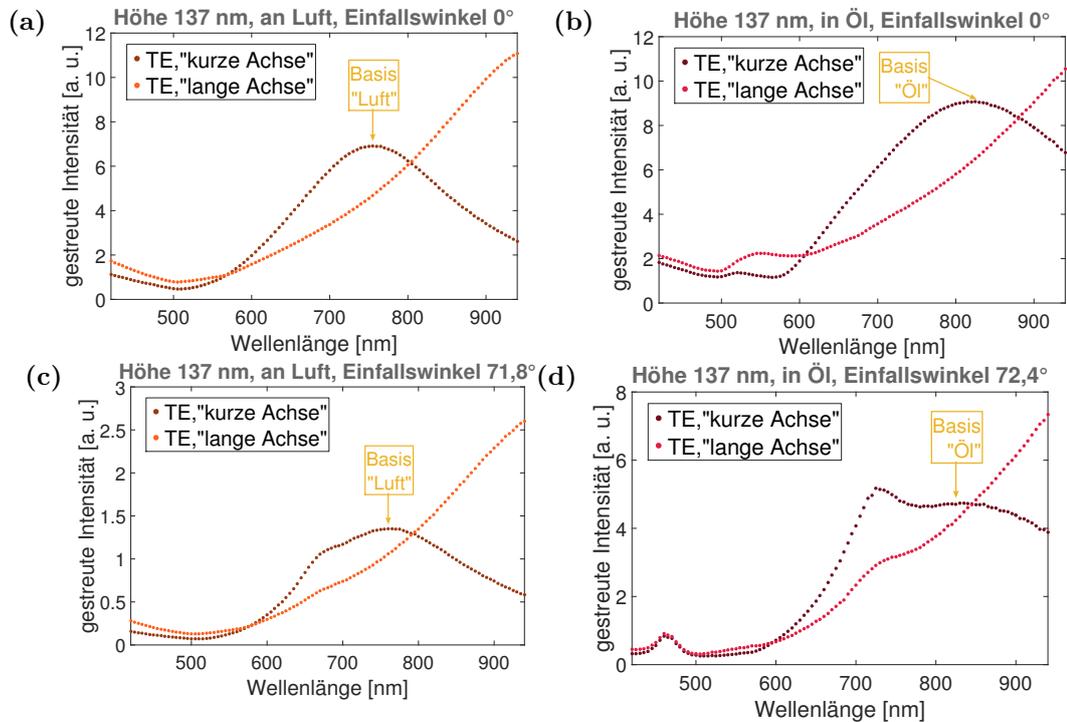


Abbildung 3.13: Simulierte Streuspektren von Kegeln an Luft (a, c) und in Öl (b, d) mit 137 nm Höhe und elliptischer Grundfläche bei Anregung mit einer senkrecht einfallenden ebenen Welle (a, b) und einer schräg einfallenden ebenen Welle (c, d). Das anregende elektrische Feld ist parallel zur kurzen oder langen Basisachse. Die abgestrahlte Leistung ist hier für alle Spektren über eine Kugeloberfläche integriert.

ähnlich den Kurven aus den Simulationen in Abbildung 3.12 (a) zu erkennen. Da durch die elliptische Grundfläche zwei Basismoden zu erwarten sind [Sch13a] und bei der Anregung, wie in Abschnitt 3.3.1.2 beschrieben, vermutlich beide Moden angeregt werden, wurden zur Unterscheidung dieser weitere Simulationen durchgeführt. Dabei handelt es sich um Simulationen für senkrechten Einfall (Abb. 3.13 a) und für einen Einfallswinkel von $71,8^\circ$ (Abb. 3.13 c), wobei das elektrische Feld jeweils entlang der kurzen Basisachse bzw. der langen Basisachse ausgerichtet ist. Die Spektren sind entsprechend Gleichung 3.2 bestimmt, bei Integration über eine Kugeloberfläche. Für die Anregung mit einem elektrischen Feld entlang der kurzen Basisachse und senkrechtem Einfall ist eine Resonanz bei 755 nm zu sehen. Dagegen ist bei Anregung entlang der langen Basisachse keine Resonanz im untersuchten Spektralbereich von 420-940 nm zu erkennen (Abb. 3.13 a). Diese ist zu größeren

Wellenlängen hin verschoben (siehe Abschnitt 3.4.2 Abb. 3.21). Das Spektrum bei Anregung unter einem Winkel von $71,8^\circ$ bei gleicher Polarisation zeigt einen anderen Verlauf. Hier ist für die Anregung mit einem äußeren Feld entlang des langen und kurzen Basisdurchmessers jeweils eine zusätzliche Schulter um 685 nm zu erkennen (Abb. 3.13 c). Eine Schulter im gleichen Wellenlängenbereich ist auch für TM-polarisierte Anregung bei gleichem Anregungswinkel in Abbildung 3.14 (a) zu erkennen, wobei dort die elektrische Feldkomponente parallel zur Basis ebenfalls entlang des langen bzw. kurzen Basisdurchmessers ausgerichtet ist. Zusätzlich ist, wie in Abbildung 3.12 (c), dort die out-of-plane Mode bei 620 nm sichtbar.

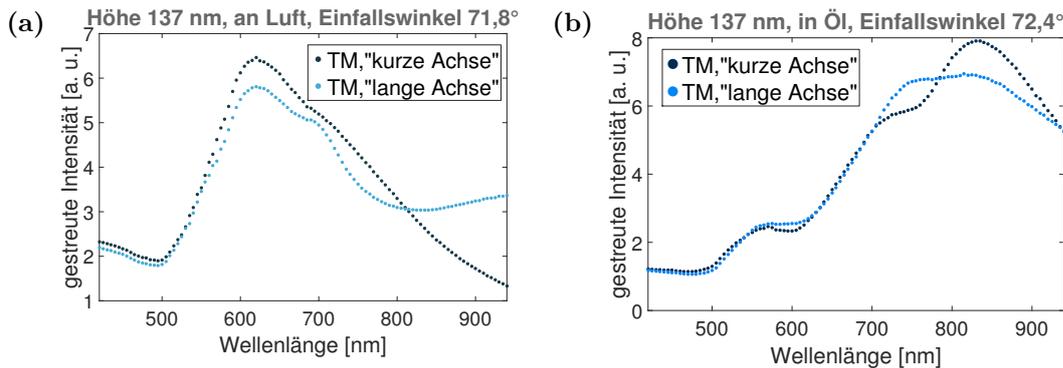


Abbildung 3.14: Simulierte Streuspektren von Kegeln an Luft und in Öl mit 137 nm Höhe und elliptischer Grundfläche bei Anregung mit einer TM-polarisierten ebenen Welle bei verschiedenen Einfallswinkeln. Der Einfallswinkel beträgt in (a) $71,8^\circ$ und in (b) $72,4^\circ$ (NA 0,95 und NA 1,43). Das anregende Feld ist jeweils TM-polarisiert mit entsprechender Feldkomponente entlang der Kegelachse. Für „TM, „kurze Achse““ ist der Anteil des elektrischen Feldes in der Ebene der Kegelbasis parallel zur kurzen Basisachse ausgerichtet und für „TM, „lange Achse““ entlang der langen Basisachse. Die abgestrahlte Leistung ist für alle Spektren über eine Kugeloberfläche integriert.

Im Anhang in den Abbildungen A.3 und A.4 ist die Nahfeldverteilung in der Basisebene für die verschiedenen Anregungssituationen aus 3.13 (a) und (c) sowie 3.14 (a) zu sehen. Danach handelt es sich bei der Resonanz bei 755 nm um eine Mode mit dipolarem Charakter und bei der Mode bei 685 nm, welche nur bei schräger Beleuchtung auftritt, eher um eine Mode mit quadrupolarem Charakter. Im Anhang sind weitere, zu Abbildung 3.13 (c) vergleichbare Spektren für TE-polarisierte Anregung symmetrischer Kegel derselben Höhe zu sehen (Abb. A.2 a). Der Basisdurchmesser beträgt hierbei die Länge des langen sowie die Länge des kurzen Basisdurchmessers des Kegels mit elliptischer Basis. Hier ist bei Anregung unter einem Winkel von $71,8^\circ$ und TE-Polarisation für den Kegel mit dem kleinen Basisdurchmesser keine zusätzliche Schulter zu erkennen. Für den Kegel mit großem Durchmesser ist jedoch eine weitere Mode bei etwa 750 nm vorhanden. Neben der Beleuchtungsgeometrie scheint daher auch die Dimension der Struktur entscheidend

für das Auftreten von Moden höherer Ordnung im untersuchten Spektralbereich zu sein [Sch03, Kre00].

Nach diesen Ergebnissen ist die Position des Maximums der experimentellen Kurve in Abbildung 3.12 (a) einer Mode höherer Ordnung zuzuordnen. Die Position der Schulter links des Maximums liegt dagegen in guter Übereinstimmung mit der Position der dipolaren out-of-plane Mode in den Simulationen (Abb. 3.12 c). Weiter könnte das Plateau für Wellenlängen größer als die Position des Maximums durch Überlagerung der dipolaren in-plane Anregungen erklärt werden (Abb. 3.13 c).

Für die Kegel mit 137 nm Höhe in Öl (Abb. 3.12 b) liegt das Maximum des Dunkelfeldspektrums bei etwa 740 nm. Die Spektren der Simulationsergebnisse in Abbildung 3.12 (b) zeigen eine ähnliche Form wie die Spektren an Luft. Jedoch ist für TM-polarisierte Anregung (blaue Kurve) gegenüber den Spektren mit TE-Polarisation eine Schulter im Bereich des Maximums des Dunkelfeldspektrums zu erkennen. Die weiteren Simulationsergebnisse für TE-polarisierte Anregung in Abbildung 3.13 zeigen bei senkrechtem Einfall für ein anregendes elektrisches Feld entlang der kurzen Basisachse eine Resonanz bei 820 nm. Für eine Anregung entlang der langen Basisachse ist die Resonanzwellenlänge größer als 920 nm (Abb. 3.13 b, hellrote Kurve, vgl. Abb. 3.21). Die Spektren für TE-Polarisation bei einem Einfallswinkel von $72,4^\circ$ (Abb. 3.13 d) zeigen beide eine zusätzliche Mode bei etwa 725 nm. Die Mode bei dieser Wellenlänge besitzt wiederum eher einen quadrupolaren Charakter, wie anhand der Nahfeldabbildungen im Anhang zu sehen ist (Abb. A.5). Bei der Resonanz nahe 820 nm in Abbildung 3.13 (b) handelt es sich dagegen vermutlich um eine dipolare Resonanz (siehe Nahfeldverteilung Abb. A.5 b im Anhang).

Bei TM-polarisierter Anregung sind in den Abbildungen 3.12 (d) und 3.14 (b) für den Wellenlängenbereich von 700–850 nm jeweils zwei Moden zu erkennen. Die Gewichtung der einzelnen Moden und ihre genaue spektrale Position ist von der Orientierung des anregenden elektrischen Feldes abhängig (Abb. 3.14 b). Bei der Mode bei etwa 730 nm könnte es sich ebenfalls um eine quadrupolare Basismode handeln, wie für die Situation bei TE-polarisierter Anregung. Diese Schlussfolgerung lassen die für 725 nm im Anhang gezeigten Nahfeldverteilungen in der Basisebene bei TM-polarisierter Anregung der Kegel zu (siehe Abb. A.5 c und A.5 f). Bei der Mode bei 830 nm scheint es sich dann um die dipolare out-of-plane Mode zu handeln. Es könnten sich hier aber auch zwei out-of-plane Moden auf Grund der starken Exzentrizität der Kegelbasis ausbilden. Für zwei Kegel mit einer Höhe von 137 nm, aber unterschiedlichen Basisdurchmessern werden unterschiedliche spektrale Positionen der jeweiligen out-of-plane Resonanzen erwartet [Sch13a]. Dies ist auch bei Simulationen für symmetrische Kegel mit 137 nm Höhe in Öl bei gleicher Anregung wie für die Spektren in Abbildung 3.14 (b) zu sehen (siehe

Anhang Abschnitt A.1.3.2). Als Basisradien der Kegel wurden die kurze und die lange Halbachse des Kegels mit elliptischer Grundfläche verwendet. Hier liegt die out-of-plane Resonanz des Kegels mit kleinerem Basisdurchmesser wie erwartet aufgrund des höheren Aspektverhältnisses bei größeren Wellenlängen (~ 830 nm) gegenüber der Resonanz des Kegels mit großem Basisdurchmesser (~ 800 nm) [Sch13a]. Beide Moden liegen dabei aber eher im Wellenlängenbereich der rötlichen Mode aus Abbildung 3.14 (b) und nicht im Bereich der Schulter.

Wie für die Situation an Luft kann das Maximum des experimentellen Streuspektrums bei 730 nm am ehesten einer höheren Basisanregung zugeordnet werden. Als spektrale Position der dipolaren out-of-plane Mode kann die Position der Maxima in Abbildung 3.14 (b) bei 830 nm betrachtet werden. Dafür spricht auch, dass die Maxima für einen symmetrischen Kegel mit 137 nm Höhe, aber mit unterschiedlichen Basisdurchmessern, bei TM-polarisierter Anregung in diesem Spektralbereich liegen (siehe Abb. A.2 b im Anhang).

Die out-of-plane Mode liegt demnach, wie auch bei den Kegeln mit 77 nm Höhe, nahe der dipolaren in-plane Mode, welche nach den Simulationen bei 825 nm, bei Anregung entlang des kleinen Basisdurchmessers, zu finden ist (Abb. 3.13 b). Insgesamt stellen sich die linearen optischen Eigenschaften dieser Strukturen als komplex dar. Die relative Gewichtung der einzelnen Moden scheint von der Dimension der Struktur, der Exzentrizität, aber auch von der genauen Beleuchtungsgeometrie abzuhängen. Auffällig ist außerdem, dass sich für diese Kegelgröße an Luft wie in Öl die Gewichtung der einzelnen Moden im Experiment von der in den Simulationen stärker unterscheidet. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Form des Kegels in den Simulationen speziell für diese Kegelgröße eine starke Näherung der realen Kegelgeometrie darstellt, welche deutlich komplexer ist. So weicht die exakte Grundfläche der Strukturen deutlich von der in den Simulationen verwendeten elliptischen Form ab.

Kegelhöhe 165 nm

Für die Kegel mit 165 nm Höhe an Luft ist in den experimentellen Daten (Abb. 3.15 a) wiederum nur eine Resonanz bei etwa 745 nm zu erkennen. Diese Resonanzkurve ist in den Simulationen wiederzufinden. Nach den Ergebnissen in Abbildung 3.15 (c) kann die dazugehörige Mode als in-plane Mode identifiziert werden. Die out-of-plane Resonanz bei etwa 695 nm (vgl. Abb. 3.15 c, hellblaue Kurve) ist in Abbildung 3.15 (a) nicht zu erkennen. Die Ursache hierfür ist die numerische Apertur von 0,5 des Objektivs im Experiment, welche auch in den Simulationen berücksichtigt wurde (vgl. Abschnitt A.1.3.1 im Anhang). Für diese Kegelgröße tritt in Öl das Maximum der Streuintensität bei etwa 800 nm auf. Die dazugehörigen Simulationsergebnisse sind im Vergleich zum Experiment etwas zu größeren Wellenlängen hin verschoben,

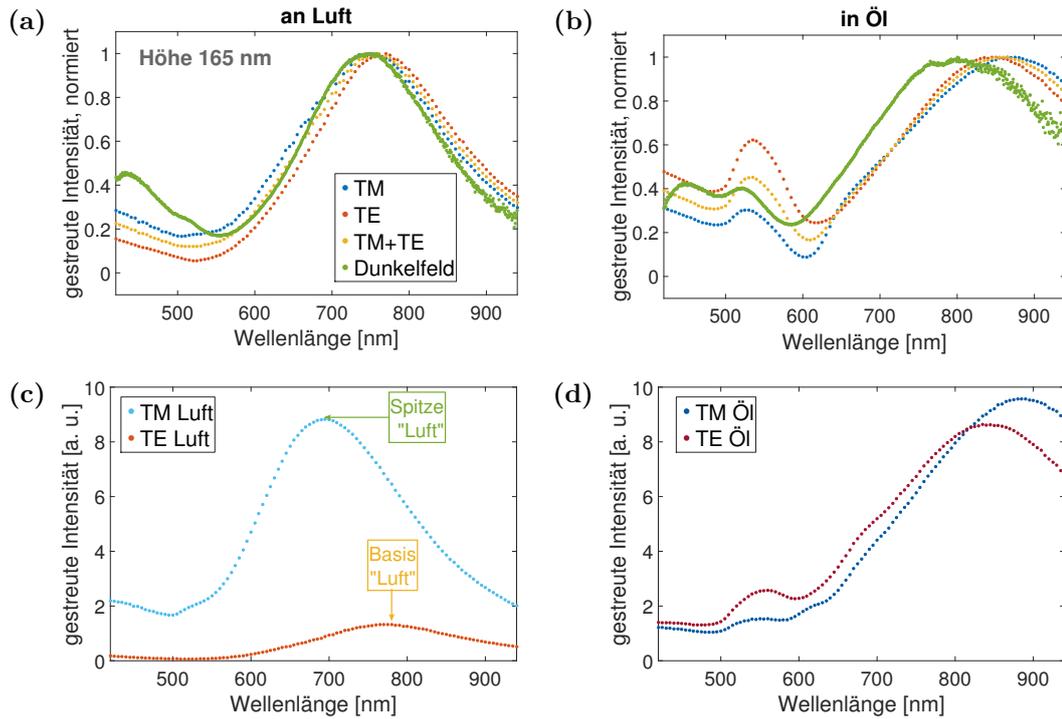


Abbildung 3.15: Dunkelfeldspektren und simulierte Spektren der Goldnanokegel mit einer Höhe von 165 nm. In (a) und (b) sind wiederum die experimentellen Ergebnisse und die Ergebnisse der Simulationen bei Berücksichtigung der Detektionsgeometrie gezeigt, in (c) und (d) Simulationsergebnisse bei Integration der abgestrahlten Leistung über eine Kugeloberfläche und Anregung unter maximalem Anregungswinkel. Der maximale Anregungswinkel beträgt dabei ca. $71,8^\circ$ für die Situation an Luft und $39,3^\circ$ für Kegel in Öl³.

geben die Form der experimentellen Kurve aber sehr gut wieder (Abb. 3.15 b). Die in-plane Resonanz liegt nach den Ergebnissen aus Abbildung 3.15 (d) und 3.16 (a) bei etwa 810-860 nm, je nach Orientierung des anregenden Feldes. Diese Mode ist demnach auch für das Streumaximum in diesem Wellenlängenbereich in Abbildung 3.15 (b) verantwortlich. Aus den Simulationsergebnissen in den Abbildungen 3.15 (d) (dunkelblaue und dunkelrote Kurve), 3.16 (a) und 3.16 (b) ist zu erkennen, dass die out-of-plane Mode für diese Kegelgröße beim Brechungsindexwechsel zu Öl wiederum einer deutlich stärkeren Verschiebung unterliegt (etwa 220 nm) und für Kegel in Öl bei größeren Wellenlängen als die in-plane Anregung auftritt (bei etwa 910 nm).

Zu erwähnen ist, dass die Orientierung des Kegels in den Simulationen zu Abbil-

³Der Einfallswinkel für das Medium Öl ergibt sich hier durch den maximalen Beleuchtungswinkel des Trockenkondensors und die Lichtbrechung am Substrat bzw. Medium (siehe Abschnitt 3.3.1.1). Die Probe wird mit Hilfe des Trockenkondensors beleuchtet, wobei sich die Strukturen auf der dem Kondensator abgewandten Seite des Substrats im Immersionsöl befinden.

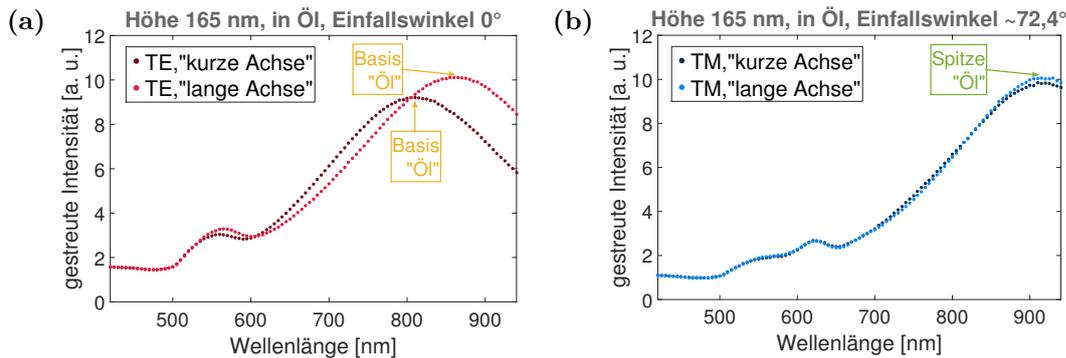


Abbildung 3.16: Simulierte Streuspektren von Kegeln in Öl mit 165 nm Höhe und elliptischer Grundfläche geringer Exzentrizität. Die Anregung in (a) erfolgt mit einer senkrecht einfallenden ebenen Welle, wobei der elektrische Feldvektor parallel zum kurzen bzw. langen Basisdurchmesser ist. In (b) erfolgt die Anregung mit einem TM-polarisiertem Feld bei einem Einfallswinkel von $72,4^\circ$. Für „TM „kurze Achse““ ist der Anteil des elektrischen Feldes in der Ebene der Kegelbasis parallel zur kurzen Basisachse, für „TM „lange Achse““ ist die Ausrichtung dieser Feldkomponente entlang der langen Basisachse. Die abgestrahlte Leistung ist hier für alle Spektren über eine Kugeloberfläche integriert.

Abbildung 3.16 (b) der Ausrichtung der Kegel mit 77 nm und 137 nm Höhe entspricht (Einfallswinkel $72,4^\circ$) und nicht der Orientierung wie im Experiment (max. Einfallswinkel $39,3^\circ$), um eine stärkere Gewichtung der out-of-plane Feldkomponente bei der Anregung zu erreichen. Dagegen ist die Ausrichtung in den Simulationen zu den gezeigten Kurven in den Abbildungen 3.15 (b) und (d) die gleiche wie im Experiment (vgl. Abschnitt 3.3.1.1 und 3.3.1.2).

Kegelhöhe 205 nm

Für die Kegel mit 205 nm Höhe ist weder für das Medium Luft noch für das Medium Öl im Experiment eine Resonanz zu beobachten, welche einer dipolaren Mode zugeordnet werden kann (grüne Datenpunkte in Abb. 3.17 a und b). Die lokalen Maxima in den experimentellen Daten für Wellenlängen < 600 nm könnten im Zusammenhang mit Interbandübergängen im Gold oder Moden höherer Ordnung auftreten. Die Simulationen für Kegel an Luft geben den flachen Verlauf der dazugehörigen experimentellen Kurve in Abbildung 3.17 (a), außer für Wellenlängen < 550 nm, in guter Näherung wieder. Der ähnliche Verlauf bei TE- und TM-polarisierter Anregung in den Simulationen deutet darauf hin, dass diese Spektren durch die Basisanregung dominiert werden. In Abbildung 3.17 (c) ist für TM-polarisierte Anregung an Luft hingegen eine breite Resonanz bei 715 nm zu sehen (hellblaue Datenpunkte). Der Unterschied dieses Kurvenverlaufs im Vergleich zu dem Ergebnis für TM-polarisierte Anregung in Abbildung 3.17 (a) kann auf den geringen maximalen Detektionswinkel des 100x-Objektivs mit einer numerischen

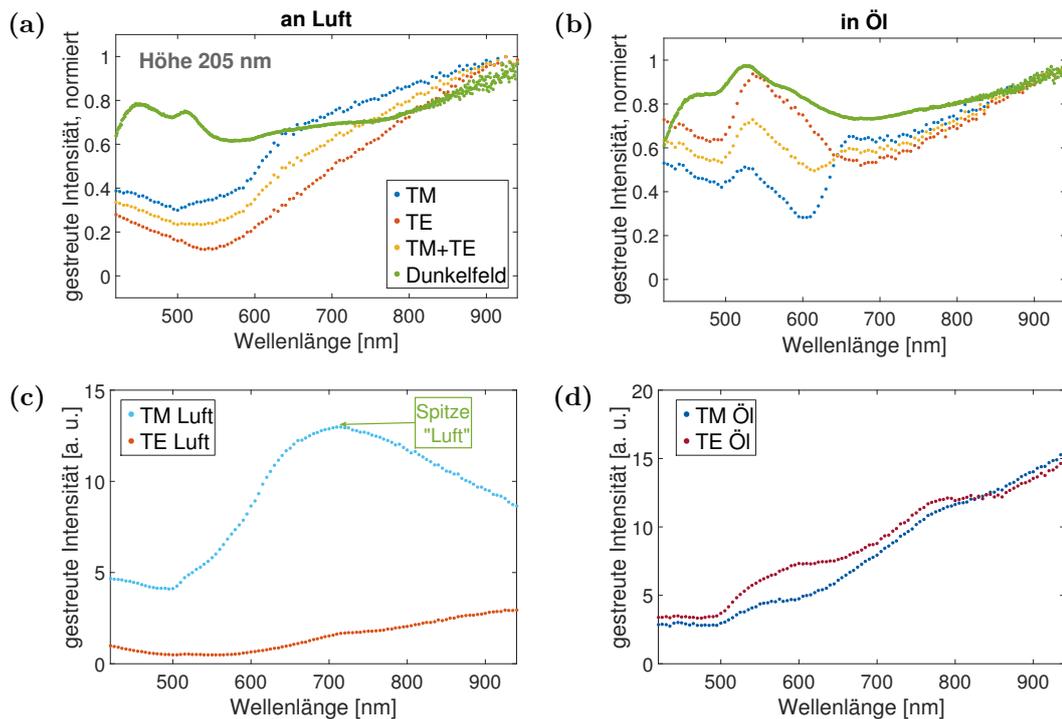


Abbildung 3.17: Dunkelfeldspektren und simulierte Spektren der Goldnanokegel mit einer Höhe von 205 nm. In (a) und (b) sind die experimentellen Ergebnisse und die Ergebnisse der Simulationen bei Berücksichtigung der numerischen Apertur des verwendeten Objektivs gezeigt. In (c) und (d) sind Simulationsergebnisse bei Integration der abgestrahlten Leistung über eine Kugeloberfläche und Anregung unter maximalem Anregungswinkel zu sehen. Der maximale Anregungswinkel beträgt dabei $71,8^\circ$ für die Situation an Luft und $39,3^\circ$ für Kegel in Öl.

Apertur von 0,5 zurückgeführt werden. Für TE-polarisierte Anregung ist für die Situation an Luft keine eindeutige Resonanz in Abbildung 3.17 (c) zu erkennen, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für ein anregendes elektrisches Feld entlang der langen Basisachse der Kegel mit 137 nm Höhe in Abbildung 3.13 ist, wo ebenfalls keine Resonanz zu beobachten ist. Die lange Basisachse dieser Kegel hat eine ähnliche Ausdehnung wie der maximale und minimale Durchmesser der Kegel mit 205 nm Höhe (siehe Tabelle 3.1, $d_{\max}^{137 \text{ nm}} = 248 \text{ nm}$, $d_{\min}^{205 \text{ nm}} = 245 \text{ nm}$, $d_{\max}^{205 \text{ nm}} = 249 \text{ nm}$).

Die experimentell bestimmte Kurve in Abbildung 3.17 (b) für die Kegel mit einer Höhe von 205 nm in Öl (grüne Datenpunkte) wird durch die Ergebnisse der Simulationen in sehr guter Näherung wiedergegeben (gelbe Kurve als Mittelwert aus TE- und TM-polarisierter Anregung). Die weiteren Ergebnisse der Simulationen in Öl in Abbildung 3.17 (d) zeigen weder für TE-polarisierte Anregung noch für TM-polarisierte Anregung eindeutige Resonanzen, was für die Basisanregung auf Grund der Kegeldimension zu erwarten war. Für die out-of-plane Anregung

kann für die Kegelgröße von 165 nm in Öl eine Resonanz um 920 nm beobachtet werden (Abb. 3.16 b). Diese Resonanz ist für die 205 nm hohen Kegel zu noch größeren Wellenlängen hin verschoben und somit nicht mehr im untersuchten Wellenlängenbereich bis 940 nm zu sehen (siehe Abschnitt 3.4.2 Abb. 3.21).

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann für die linearen optischen Eigenschaften festgehalten werden, dass für Kegel an Luft eine klare spektrale Trennung der Resonanzen der Basis- und der Spitzenanregung vorhanden ist. Die out-of-plane Mode tritt hier bei deutlich kleineren Wellenlängen auf als die in-plane Mode. Mit den hier gezeigten Simulationen kann die Schwierigkeit der Detektion des im Zusammenhang mit der out-of-plane Mode gestreuten Lichts im Experiment erstmals nachvollzogen werden. Insgesamt stehen die Simulationsergebnisse in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, nicht nur was die Wellenlängenpositionen der verschiedenen Moden betrifft, sondern auch deren Gewichtung durch die spezielle Anregung und Detektion. Bei Anregung der Basis sind nur für die Kegel mit 137 nm Höhe bei Anregung entlang der langen Basisachse und bei den Kegeln mit 205 nm Höhe in den Simulationen an Luft keine Resonanzen im untersuchten Wellenlängenbereich zu beobachten. Diese sind zu größeren Wellenlängen hin verschoben (siehe Abb. 3.21). Für die Situation in Öl liegen in-plane und out-of-plane Resonanz spektral nahe beieinander, wodurch eine genaue Bestimmung der einzelnen Resonanzpositionen schwierig ist. Für die Kegelgröße von 205 nm ist keine out-of-plane Resonanz im untersuchten Spektralbereich zu sehen, da diese ebenfalls zu größeren Wellenlängen hin verschoben ist (siehe Abb. 3.21). Insgesamt ist als Erweiterung zu bisherigen Ergebnissen festzuhalten, dass die out-of-plane Mode durch den Wechsel des Brechungsindex des Mediums deutlich stärker spektral verschoben wird als die in-plane Mode. Für die beiden Kegelgrößen mit 77 nm bzw. 165 nm Höhe, welche eindeutige out-of-plane Moden sowohl an Luft als auch in Öl im hier untersuchten Wellenlängenintervall besitzen, kann eine spektrale Verschiebung $\Delta\lambda$ der out-of-plane Mode beim Wechsel des Brechungsindex des Mediums von etwa 110 nm bzw. 220 nm beobachtet werden. Dagegen verschieben sich die in-plane Resonanzen um etwa 50 nm für die Kegel mit 77 nm Höhe und um etwa 50-70 nm für die Kegel mit 165 nm Höhe. Als weiteres Ergebnis ist festzuhalten, dass Kegel mit stark elliptischer Basis komplexe lineare optische Eigenschaften mit einer Vielzahl an Moden besitzen. Die relative Gewichtung der einzelnen Moden bei diesen Kegeln ist nach den hier gezeigten Ergebnissen auch von der Beleuchtungsgeometrie abhängig, was nach [Sch03] Retardierungseffekte als Ursache haben kann. Moden höherer Ordnung wie quadrupolare Moden scheinen dabei bevorzugt bei größeren Volumina der Strukturen und schrägem Einfallswinkel aufzutreten. Dadurch wird nochmals deutlich, dass für die Interpretation experimenteller Ergebnisse mit Hilfe

von Simulationen eine möglichst exakte Annäherung der experimentellen Beleuchtungsgeometrie notwendig ist. Eine solche Annäherung kann durch Simulationen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, erreicht werden.

Die hier gezeigten Ergebnisse der linearen optischen Eigenschaften der Goldnanokegel werden in Abschnitt 3.4.2 im Zusammenhang mit den nichtlinearen optischen Eigenschaften nochmals aufgegriffen.

3.4 Nichtlineare optische Eigenschaften von Goldnanokegeln

In diesem Unterabschnitt werden die nichtlinearen optischen Eigenschaften der in den vorangegangenen Abschnitten bereits vorgestellten Goldnanokegel diskutiert, welche im Rahmen der einleitend genannten Kooperationen untersucht wurden. Die nichtlinearen Messungen fanden an einem Objektiv Aufbau an der Technischen Universität Dresden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. L. M. Eng durch Dr. Philipp Reichenbach und an einem Parabolspiegelaufbau an der Universität Tübingen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. J. Meixner und PD Dr. Dai Zhang durch Dr. Anke Horneber statt. Dabei wurden die in Abschnitt 2.6 eingeführte Frequenzverdopplung (*engl.* Second Harmonic Generation, SHG) sowie die Zwei-Photonen-Photolumineszenz (*engl.* Two Photon Photoluminescence, TPPL) betrachtet. Beide Effekte, SHG und TPPL, lassen sich durch Nahfeldeffekte an Goldnanostrukturen lokal verstärken (u. a. [Bou03a, Bou03b]). Goldnanokegel bieten sich hier durch ihre optischen Eigenschaften und die damit zusammenhängende mögliche lokale Feldverstärkung, insbesondere bei Anregung mit einem äußeren elektrischen Feld mit Feldkomponenten entlang der Kegelachse, als interessante Strukturen an (siehe auch Abbildung 3.11 b) [Bou03a, Bau12, Rei14].

Die hier gezeigten Ergebnisse der nichtlinearen Messungen sind bereits in [Rei14] veröffentlicht, worauf dieses Unterkapitel und Teile des Ausblicks in Abschnitt 3.5 basieren. Im Weiteren wird nur der oben erwähnte Objektiv Aufbau betrachtet. Details und Ergebnisse zum Parabolspiegelaufbau sind in [Rei14] zu finden.

Mit dem Objektiv Aufbau wurden Messungen an den Proben mit den vier genannten Kegelgrößen von 77 nm, 137 nm, 165 nm und 205 nm durchgeführt, wobei die Beleuchtung im nahinfraroten Wellenlängenbereich durch das Glas/ITO-Substrat stattfand. Die Kegel an der Substratoberseite befanden sich dabei an Luft oder waren in Immersionsöl eingebettet. Ziel der Untersuchungen ist die Bestimmung der Eignung von Nanokegeln als nanoskopische nichtlineare Lichtquellen, wie z. B. als Sonde in einem optischen Nahfeldmikroskop. Dazu ist eine effiziente Anregung der Kegelspitze bei geringem Hintergrundsignal notwendig [Rei14]. In einer wie in

[Fle11] gezeigten Anwendung mit einem Goldnanokegel an der Spitze eines Siliziumcantilevers könnte sowohl das von der Kegelspitze emittierte, frequenzverdoppelte Licht zur lokalen optischen Anregung, z. B. von Fluoreszenz, verwendet werden, als auch die örtliche Abhängigkeit des nichtlinearen Signals des Spitze-Oberflächen-Systems untersucht werden [Zay00, Tak02].

Die Methoden und Ergebnisse der nichtlinearen Messungen werden im Folgenden zusammenfassend präsentiert. Ausführlichere Beschreibungen und weitere Ergebnisse sind in [Rei14] zu finden. Ein Schwerpunkt in der Diskussion der Ergebnisse hier liegt auf dem Zusammenhang der linearen optischen Eigenschaften der Nanokegel, welche im Rahmen dieser Arbeit, wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt, untersucht wurden, und den nichtlinearen optischen Eigenschaften. Gegenüber den Simulationen der linearen optischen Eigenschaften der Nanokegel in [Rei14] werden in den im vorhergehenden Abschnitt gezeigten Simulationen die experimentelle Anregungs- und Detektionsgeometrie bei der Dunkelfeldspektroskopie und die Asymmetrie der Nanokegel berücksichtigt. Weiter sind in [Rei14] die experimentellen Ergebnisse sowie die Simulationen der linearen optischen Eigenschaften der Kegel mit einer nominellen Höhe von 200 nm nicht präsentiert. Diese Kegel zeigen jedoch ein dominantes nichtlineares optisches Signal durch Anregung der Kegelspitze sowohl für Kegel an Luft als auch für Kegel in Immersionsöl [Rei14]. Die Resultate der nichtlinearen optischen Messungen an diesen Strukturen werden hier um die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten linearen optischen Eigenschaften ergänzt.

Weiter können die ausführlichen Untersuchungen der Kegelgeometrie in Kapitel 3.1 dieser Arbeit auch bei der Diskussion der Ergebnisse der nichtlinearen Messungen berücksichtigt werden.

3.4.1 Konfokaler Aufbau und zylindrisch polarisierte Laserstrahlen

Details zum Objektivaufbau sind in [Rei14] zu finden; hier soll nur auf die prinzipielle Funktionsweise eingegangen werden. Die Beleuchtung erfolgt mit nahinfrarotem Licht (790 nm) mit sogenannten radial bzw. azimuthal polarisierten Doughnut-Moden [You00, Lie01, Lie02, Zü11]. Die Polarisation wird mit einem entsprechenden Modenkonverter erreicht [Yam89, Sta96, Qua05]. Im Fokus eines radial polarisierten Strahls ist eine starke Feldkomponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Probenoberfläche (out-of-plane) in der Mitte des Fokus zu finden, wohingegen am Rand des Fokus nur Feldkomponenten parallel zur Oberfläche (in-plane) vorhanden sind [You00]. Bei azimuthaler Polarisation gibt es im Fokus nur Feldkomponenten parallel zur Oberfläche [You00]. Zu beachten ist außerdem die Rotation dieser Feldkomponenten um 90° gegenüber den in-plane Feldkomponenten bei radialer Polarisation

[You00]. Qualitativ sind die Feldverteilung einer radial bzw. azimuthal polarisierten Doughnut-Mode und die dazugehörige Verteilung im Fokus in Abbildung 3.18 zu finden. Berechnungen von Dr. Josip Mihaljevic zu den Feldverteilungen im Fokus für den Objektiv Aufbau mit ITO/Luft- und ITO/Immersionöl-Grenzfläche sowie für den Parabolspiegelaufbau und eine ausführliche Diskussion der Feldverteilung in den jeweiligen Foki sind in [Rei14] zu finden.

Bei dem Aufbau handelt es sich um einen konfokalen Aufbau. Die Probe wird durch den fokussierten Laserstrahl gerastert. Das detektierte nichtlineare Signal wird mit einer Avalanche-Photodiode (APD) oder einem Spektrometer detektiert. Für das Scanbild wird das integrierte frequenzverdoppelte Signal (390-400 nm) oder das integrierte Signal der Zwei-Photonen-Photolumineszenz (420-640 nm) für jede Koordinate der Rasterung aufgetragen [Rei14]. Das nichtlineare Spektrum bei Beleuchtung der Goldnanokegel setzt sich im Allgemeinen aus diesem schmalbandigen SHG-Peak bei $\lambda_0/2$, wobei λ_0 die Anregungswellenlänge ist, und dem breitbandigen TPPL-Hintergrund für $\lambda < \lambda_0$ zusammen. Ein entsprechendes Spektrum aus [Rei14], welches mit dem Parabolspiegelaufbau aufgenommen wurde, ist im Anhang in Abschnitt A.1.4.1 gezeigt.

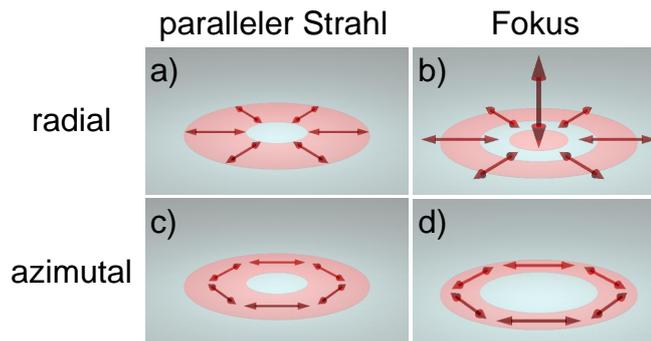


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung der Orientierung der elektrischen Feldvektoren bei (a, b) radialer Polarisation und (c, d) azimuthaler Polarisation (teilweise von Poster SSOP3/538. WE Heraeus-Seminar 2013, siehe Tagungsbeiträge S. 146).

3.4.2 Ergebnisse und Diskussion der nichtlinearen optischen Messungen

In Abbildung 3.19 sind Ergebnisse der Scans mit dem Objektiv Aufbau sowohl für das frequenzverdoppelte Signal als auch für die Zwei-Photonen-Photolumineszenz aus [Rei14] zu sehen. Diese Messungen wurden bei radialer Polarisation durchgeführt. Die gezeigten Resultate sind jeweils typische Ergebnisse der Scans eines Kegelfeldes. In Abbildung 3.19 (a) sind die Messungen mit den Kegelstrukturen an Luft gezeigt,

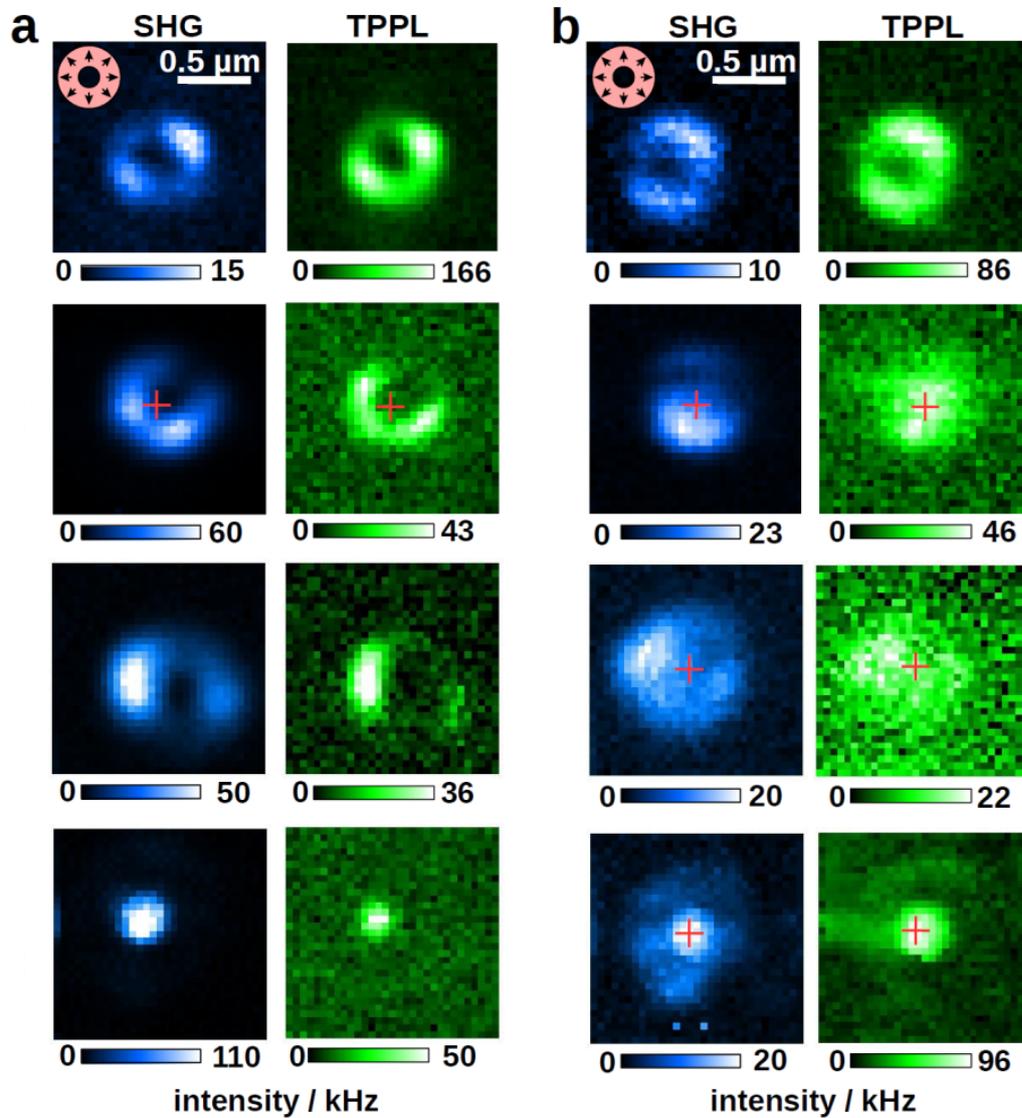


Abbildung 3.19: Ergebnisse der Scans im Objektiv Aufbau mit Kegeln an Luft (a) und Kegeln in Immersionsöl eingebettet (b). Die Messungen wurden jeweils bei radialer Polarisation durchgeführt. In den linken Spalten von (a) und (b) ist die Intensität des frequenzverdoppelten Signals zu sehen, in den rechten Spalten jeweils die der Zwei-Photonen-Photolumineszenz. Die mittleren Kegelhöhen betragen von oben nach unten in (a) und (b) 77 nm, 137 nm, 165 nm und 205 nm (Gemessen von Dr. Philipp Reichenbach, Technische Universität Dresden, modifiziert aus [Rei14]).

in 3.19 (b) die Messungen mit Kegeln in Immersionsöl. Die linke Spalte in Abbildung 3.19 (a) und (b) zeigt jeweils das SHG-Signal, die rechte Spalte die TPPL. Die Messungen von SHG und TPPL für verschiedene Kegelgrößen stammen jeweils vom selben Kegel je Medium.

Für die Messungen der Frequenzverdopplung an Luft ist in den Scan-Bildern für die Kegelgrößen von 77 nm-165 nm ein ringförmiges Muster mit einem klaren, zentralen Intensitätsminimum zu erkennen. Für die Kegelgröße von 205 nm ist ein punktförmiges Muster zu sehen. Für SHG-Messungen mit Kegeln, die in Immersionsöl eingebettet sind, ist für die Kegelgröße von 77 nm wiederum eine Ringstruktur mit einem zentralen Intensitätsminimum zu sehen. Das Ergebnis des Scans für die Kegelgröße von 205 nm zeigt hingegen wie bei den Scans an Luft eine punktförmige Struktur mit einem schwachen kreisförmigen Hintergrund. Eine gemischte Form aus dem kreisförmigen Muster der Kegel mit 77 nm Höhe und dem punktförmigen Muster der 205 nm hohen Kegel ist für die Strukturen mit Höhe 137 nm und 165 nm in Öl zu erkennen. Diese Bilder zeigen keine zentralen Intensitätsminima wie bei den Messungen an Luft für die gleichen Kegelgrößen. Die Muster des TPPL-Signals sind bei allen Kegelgrößen vergleichbar mit den Mustern des frequenzverdoppelten Signals.

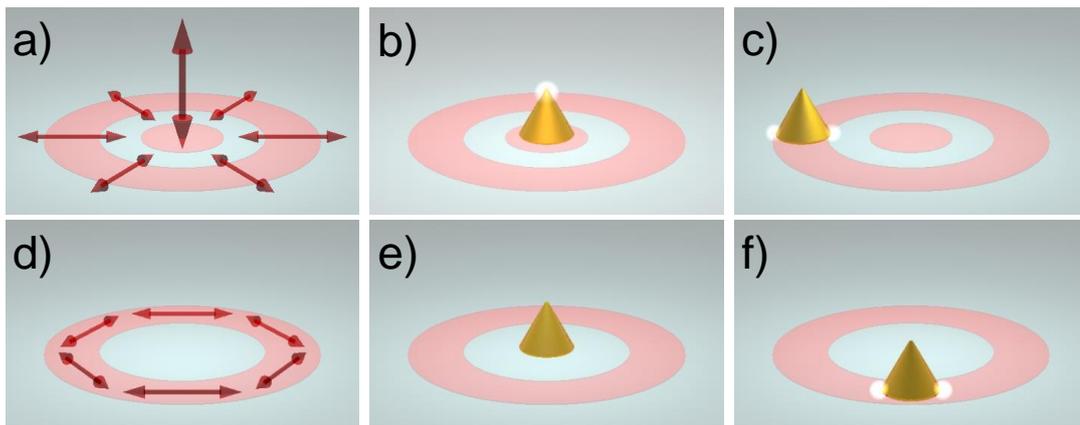


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung der Verteilung des elektrischen Feldes in einem radialen Fokus (a) bzw. azimuthalen Fokus (d) und der daraus resultierenden möglichen Anregung der Kegelspitze oder Kegelbasis für den radialen Fokus (b und c), oder der Kegelbasis für den azimuthalen Fokus (f). Der azimuthale Fokus besitzt außerdem ein zentrales Intensitätsminimum (e) [You00] (von Poster SSOP3/538. WE Heraeus-Seminar 2013, siehe Tagungsbeiträge S. 146).

Der Durchmesser der ringförmigen Muster stimmt mit den Dimensionen der in [Rei14] gezeigten Verteilung der in-plane Komponenten des elektrischen Feldes im Fokus bei radialer Polarisation überein. Daher können die ringförmigen Muster als Ergebnis der Scan-Positionen mit Anregung der Kegelbasis durch die in-plane Feldkomponenten im Fokus interpretiert werden, wie in Abbildung 3.20 (c) gezeigt

[Rei14]. Das punktförmige Muster der Kegel mit 205 nm Höhe kann dagegen als Ergebnis der Scan-Position mit Anregung der Spitze mit out-of plane Feldkomponenten in der Mitte des Fokus betrachtet werden (siehe Abb. 3.20 b) [Bau12, Rei14]. Die Ergebnisse für die Kegel mit Höhen von 137 nm und 165 nm in Öl können durch die Überlagerung des nichtlinearen Signals von Basisanregung und Anregung der Kegelspitze entstehen [Bau12, Rei14]. Demnach ist für die Kegel mit 77 nm Höhe sowohl an Luft als auch in Öl die Basisanregung dominant und für die Kegel mit 205 nm Höhe ist jeweils eine dominante Spitzenanregung zu beobachten. Für die Kegel mit 137 nm bzw. 165 nm Höhe ist an Luft ebenfalls die Basisanregung bestimmend, wohingegen in Öl wie erwähnt eine Überlagerung von Basis- und Spitzensignal zu erkennen ist. Die nicht gleichmäßig ringförmig verteilte Intensität bei der Basisanregung kann auf die in Abschnitt 3.1 gezeigte Asymmetrie der Kegelgrundflächen zurückgeführt werden [Bau12, Rei14].

Der Ursprung des punktförmigen Signals kann auch durch den Wechsel von radialer zu azimuthaler Polarisierung überprüft werden. Wie in Abbildung 3.18 schematisch gezeigt, sind bei dieser Polarisierung nur elektrische Feldkomponenten parallel zur Oberfläche im Fokus vorhanden [You00]. Entsprechende Experimente wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. L. M. Eng durchgeführt, deren Ergebnisse im Anhang in Abbildung A.7 gezeigt sind. Dort ist das Verschwinden des punktförmigen Signals bei einem Scan mit azimuthal polarisierter Anregung für einen Kegel an Luft mit einer Höhe von 205 nm zu sehen und eine Rotation des ringförmigen Musters um 90° für Kegel an Luft mit einer Höhe von 137 nm [Bau12, Rei14]. Dies kann bei Anregung einer asymmetrischen Kegelbasis durch die Drehung der in-plane Feldkomponenten um 90° bei Wechsel von radialer zu azimuthaler Polarisierung erklärt werden (siehe auch Abb. 3.20) [Bau12, Rei14]. Zusätzlich ergibt sich für diese Kegel in Öl bei Rasterung mit azimuthal polarisiertem Laserstrahl wiederum ein ringförmiges Muster mit einem zentralen Intensitätsminimum gegenüber der Überlagerung von Punkt- und Ringmuster bei radial polarisierter Anregung. Insgesamt stützen diese Beobachtungen die Interpretation der Muster in den Scans als Spitzen- und Basissignal.

Im Folgenden soll das dominante frequenzverdoppelte Signal von der Kegelbasis bzw. der Kegelspitze diskutiert werden, wobei im Besonderen auf die linearen optischen Eigenschaften der Strukturen eingegangen wird.

Wie in Abschnitt 3.3.2 gezeigt, können die spektralen Positionen der Plasmonenresonanzen in Abhängigkeit von der Kegelgröße und des Mediums variiert werden. Diese können durch das sie begleitende Nahfeld Einfluss auf die Stärke der nichtlinearen Antwort des Systems haben [Hub07]. Daher sind die relativen spektralen Positionen dieser Resonanzen zur Anregungswellenlänge zu diskutieren. Die absolute Größe der Streuquerschnitte der Nanostrukturen für die jeweilige Anregung ist in der

Diskussion jedoch ebenfalls zu berücksichtigen. Wie in [Rei14] erwähnt und auch in Abschnitt 2.5.2 gezeigt, skaliert der Streuquerschnitt eines sphärischen Partikels, mit einem Durchmesser viel kleiner als die Wellenlänge, mit dem Quadrat des Partikelvolumens. Dies ist auf die Abhängigkeit der linearen Polarisierbarkeit vom Volumen des Partikels zurückzuführen (siehe Abschnitt 2.5.2 und Referenzen dort). Auch für größere sphärische Partikel ist die Polarisierbarkeit mit dem Volumen des Partikels verbunden [Kuw03]. Für die Polarisierbarkeit höherer Ordnungen ist ein ähnliches Verhalten zu erwarten, sodass die gestreute Intensität bei der halben Ausgangswellenlänge eine entsprechende Abhängigkeit zeigt [Gal99, Nap05, Cha09, Rei14]. Nach [Bac08] skalieren die verschiedenen Beiträge zur Intensität des frequenzverdoppelten Signals mit dem Quadrat der Partikeloberfläche oder dem Quadrat des Partikelvolumens.

Im Folgenden wird daher auch die absolute Größe der berechneten linearen Streuquerschnitte der Nanokegel in die Diskussion der nichtlinearen optischen Eigenschaften einbezogen und nicht nur die Position der Resonanzwellenlänge relativ zur Anregungswellenlänge. Die Streuquerschnitte hängen dabei, wie gezeigt wird, von der Anregung und der Größe der Strukturen ab. Für die nachfolgende Diskussion ist zusätzlich zu erwähnen, dass nach [Rei14] das Verhältnis des Maximums der out-of-plane Feldkomponente zum Maximum der in-plane Feldkomponente im radialen Fokus an Luft 8,8 und in Öl 5,1 beträgt.

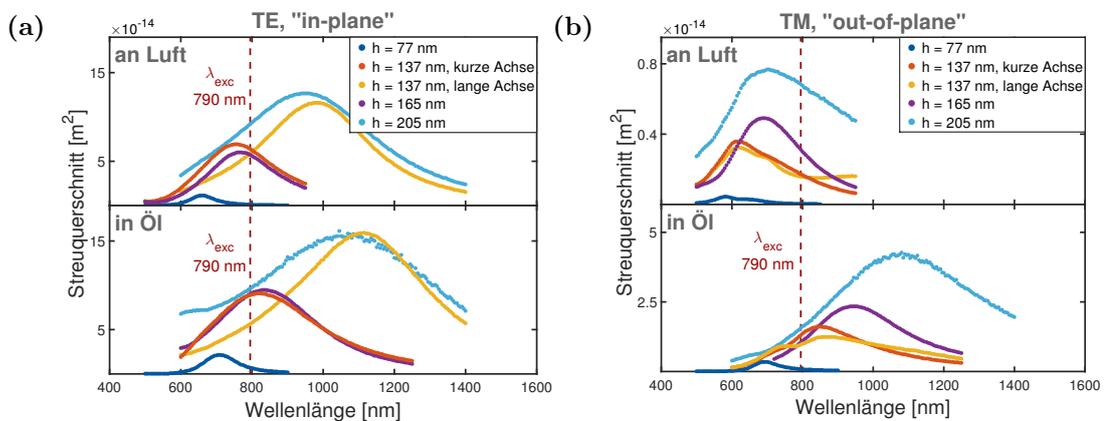


Abbildung 3.21: Simulierte Spektren der in-plane (TE-polarisierte Anregung) und out-of-plane (TM-polarisierte Anregung) Resonanzen der Goldnanokegel an Luft und in Öl mit einer Höhe von 77 nm, 137 nm, 165 nm und 205 nm. Außerdem ist die Anregungswellenlänge der nichtlinearen Experimente (790 nm) markiert ⁴.

In Abbildung 3.21 sind die simulierten Resonanzkurven für alle Kegelgrößen und für beide Medien nochmals zusammenfassend dargestellt. Dabei wird ein Wel-

⁴Die Berechnungen wurden teilweise auf dem LISA+ Core Facility Cluster durchgeführt.

lenlängenbereich betrachtet, welcher über den experimentell zugänglichen ($\sim 420\text{-}940\text{ nm}$, vgl. Abschnitt 3.3.2) hinausgeht. Diese Simulationen wurden für senkrechten Einfall bei TE-Polarisation und einen Einfallswinkel von $87,4^\circ$ bei TM-Polarisation durchgeführt, was einer numerischen Apertur der Beleuchtung von 0,999 an Luft und 1,4985 in Öl entspricht (vgl. Abbildung 3.9). Die Maxima für die Spektren in Abbildung 3.21 können jeweils den dipolaren in-plane bzw. out-of-plane Resonanzen zugeordnet werden, wie teilweise in Abschnitt 3.3.2 bereits diskutiert wurde. Diese Anregungen werden, wie in Abschnitt 3.3.2 dargestellt, von einem starken Nahfeld an der Kegelbasis oder der Kegelspitze begleitet. Für die Kegel mit 137 nm Höhe wurden, aufgrund der starken Abweichung der Basis von der Rotationssymmetrie, für TM- und TE-Polarisation jeweils Simulationen durchgeführt, bei welchen die elektrische Feldkomponente der einfallenden Welle parallel zur Basis entlang der langen oder entlang der kurzen Basisachse orientiert ist. Bei allen anderen Spektren ist die Ausrichtung dieser Feldkomponente bei TM- und TE-Polarisation um 45° relativ zu den beiden Basisachsen gedreht.

Wie in Abbildung 3.19 gezeigt, dominiert bei den Messungen der Frequenzverdopplung an Luft das Basissignal für die Kegelgrößen von 77-165 nm und das Spitzensignal für die Kegelgröße von 205 nm. Für die Streuquerschnitte in Abbildung 3.21 an Luft kann festgestellt werden, dass bei in-plane Anregung diese etwa eine Größenordnung größer sind als bei out-of-plane Anregung. Gleichzeitig sind die Resonanzen der out-of-plane Moden an Luft für alle Kegelgrößen gegenüber der Anregungswellenlänge bei 790 nm blauverschoben. Dies kann zur Erklärung des dominanten Basissignals für die Kegelgrößen von 77-165 nm beitragen, obwohl die out-of-plane Feldkomponente im Fokus bei radialer Polarisation dominiert. Die in-plane Resonanzen der Kegel mit 137 nm Höhe bei Anregung entlang der kurzen Basis und der Kegel mit 165 nm liegen zudem nahe der Anregungswellenlänge bei 790 nm, was Anteil am starken frequenzverdoppelten Signal von der Basis speziell für diese Kegelgrößen haben kann (siehe Abb. 3.19). Die out-of-plane Mode der Kegel mit einer Höhe von 205 nm ist im Bereich der Anregungswellenlänge von 790 nm gegenüber den out-of-plane Moden der anderen Kegelgrößen deutlich ausgeprägter (Abb. 3.21 b). Für diese Kegelgröße ist auch das frequenzverdoppelte Spitzensignal dominant. Hier können diese linearen optischen Eigenschaften wiederum zu den nichtlinearen Eigenschaften beitragen.

Bei Änderung des Brechungsindex des Mediums von $n = 1$ nach $n = 1,5$ werden die Resonanzen der untersuchten Goldnanokegel zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Dabei werden die out-of-plane Resonanzen stärker spektral verschoben als die in-plane Resonanzen, wie in Abschnitt 3.3.2 bereits diskutiert wurde und in Abbildung 3.21 (b) ebenfalls zu erkennen ist. Nach Abbildung 3.21 (b) liegen die out-of-plane Resonanzwellenlängen der Kegel mit den Höhen von 137–205 nm in diesem Fall bei größeren Wellenlängen als die Laserwellenlänge von 790 nm.

Insgesamt sind die Streuquerschnitte in Öl bei Anregung der out-of-plane Mode etwa eine Größenordnung größer als bei Anregung der out-of-plane Mode an Luft. Die Streuquerschnitte der Kegel bei TE-polarisierter Anregung (Abb. 3.21 a) ändern sich durch den Brechungsindexwechsel des Mediums weniger stark. Dies betrifft sowohl die spektrale Positionen der Resonanzen als auch die Absolutwerte der Streuquerschnitte.

Insgesamt ist das frequenzverdoppelte Signal in Öl für alle Kegelgrößen nach den Ergebnissen in Abbildung 3.19 (b) kleiner als an Luft. Es dominiert für die Kegelgröße von 77 nm wiederum das Basissignal wohingegen für die Kegel mit 137 nm und 165 nm Höhe sowohl Basis- als auch Spitzensignal zu erkennen ist. Für die Kegel mit einer Höhe von 77 nm ist sowohl die in-plane als auch die out-of-plane Resonanz deutlich blauverschoben gegenüber der Anregungswellenlänge. Der Absolutwert des Streuquerschnitts ist jedoch bei dieser Wellenlänge bei Anregung der in-plane Mode größer als bei Anregung der out-of-plane Mode. Dies kann wie an Luft zum dominanten frequenzverdoppelten Signal bei Basisanregung beitragen (vgl. Abb. 3.19 b). Für die Kegel mit 137 nm Höhe bei Anregung entlang der kurzen Basisachse und für Kegel mit 165 nm Höhe liegen die in-plane Resonanzen weiterhin nahe der Laserwellenlänge von 790 nm. Gleichzeitig sind die Absolutwerte der Streuquerschnitte bei Anregung der out-of-plane Resonanz in Öl deutlich größer als an Luft. Diese Eigenschaften können zusammen mit den in-plane und out-of-plane Feldstärken im Fokus zu dem in Abbildung 3.19 gezeigten Verhalten dieser Kegel führen, wo frequenzverdoppeltes Signal sowohl durch Basis- als auch durch Spitzenanregung zu erkennen ist.

Die Kegel mit 205 nm Höhe in Öl besitzen bei TE-polarisierter Anregung einen Streuquerschnitt, der mit dem der Kegel mit 137 nm Höhe bei Anregung entlang der kurzen Basisachse sowie dem der Kegel mit 165 nm Höhe, vergleichbar ist. Der Streuquerschnitt bei Anregung der out-of-plane Mode bei 790 nm ist für diese Kegelgröße nur geringfügig größer gegenüber denen der Kegelgrößen von 137 nm und 165 nm. Hier ist ein deutlicher Unterschied gegenüber der Situation an Luft erkennbar, wo die Streuquerschnitte der genannten Kegelgrößen bei in-plane Anregung bei 790 nm ebenfalls ähnliche Werte annehmen, jedoch für out-of-plane Anregung der Streuquerschnitt für die Kegelgröße von 205 nm deutlich größer ist als bei den anderen Kegelgrößen. Diese Eigenschaften finden sich bei der Frequenzverdopplung an den 205 nm hohen Kegeln wieder, wo in Öl ein geringerer Kontrast des Spitzen-/Basissignals zu beobachten ist, gegenüber einem starken Kontrast an Luft.

Insgesamt können die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit geleisteten linearen optischen Untersuchungen zur Interpretation der nichtlinearen Ergebnisse beitragen. Weitere Punkte, welche zu einem dominanten nichtlinearen Signal von der Kegelbasis

oder der Kegelspitze führen können, sind in [Rei14] diskutiert. Es ist weiter zu erwähnen, dass die Ergebnisse der Zwei-Photonen-Photolumineszenz zwar ähnliche Muster bei den Scans zeigen, aber die Intensität eine andere Abhängigkeit von den Kegelgrößen zeigt als bei der Frequenzverdoppelung zu beobachten ist (siehe Abb. 3.19 a und b jeweils rechte Spalte). Hier kann unter anderem die spektrale Position der einzelnen Plasmonenresonanzen relativ zur Photolumineszenzemission das Ergebnis beeinflussen [Bou05]. Sowohl bei der Frequenzverdopplung als auch bei der Zwei-Photonen-Photolumineszenz könnten sich außerdem die jeweiligen Abstrahlcharakteristiken auf die detektierte Signalstärke auswirken [Bou05, But13].

3.5 Zusammenfassung und Ausblick – plasmonische Nanokegel

In diesem Kapitel wurden die Herstellung plasmonischer Nanokegel, die Ergebnisse der Charakterisierung der Geometrie der hergestellten Strukturen und die Passivierung von Silberrnanokegeln vorgestellt. Es wurden vier Kegelgrößen von Goldnanokegeln mit Kegelhöhen von 77 nm, 137 nm, 165 nm und 205 nm genauer untersucht. Die Geometrie dieser Strukturen mit ihrer asymmetrischen Grundfläche wurde bestimmt. Die an Luft chemisch nicht stabilen Silberrnanokegel konnten erfolgreich passiviert werden. Dabei wurde die Korrosion und die Qualität der Passivierung dieser Kegel mit REM-Aufnahmen, Dunkelfeldbildern und EDX-Spektroskopie untersucht.

Weiter wurden die linearen optischen Eigenschaften der Goldnanokegel betrachtet. Die ausführlich analysierten Geometrien dieser Strukturen wurden in die Simulationen zur Untersuchungen der optischen Eigenschaften integriert. Die linearen optischen Eigenschaften wurden durch Dunkelfeldspektren bestimmt und ergänzt durch Simulationen mit der Finiten-Elemente-Methode. Die Simulationen bilden dabei die Beleuchtungs- und Detektionsgeometrie der Dunkelfeldspektroskopie ab. Mit Hilfe dieser und weiterer Simulationen konnten die spektralen Positionen der plasmonischen Moden mit Komponenten entlang der Kegelachse und entlang der Kegelbasis in unterschiedlichen Medien und unter Berücksichtigung der asymmetrischen Kegelbasis bestimmt werden. Als Ergebnis der linearen optischen Charakterisierung kann festgehalten werden, dass die sogenannten in-plane Moden deutlich weniger sensitiv auf einen Brechungsindexwechsel des Mediums sind als die out-of-plane Moden. Dieses Ergebnis kann hilfreich für das Design von Strukturen für Anwendungen sein, bei welchen die Plasmonenresonanz in Abhängigkeit des Brechungsindex des Mediums betrachtet wird. Für Strukturen mit stark elliptischer Basis wurde zusätzlich festgestellt, dass diese komplexe lineare optische

Eigenschaften haben. Moden höherer Ordnung können, nach den gezeigten Ergebnissen, bei diesen Strukturen durch schräge Beleuchtung verstärkt angeregt werden. Hier könnten weitere Untersuchungen angestellt werden, um einzelne plasmonische Moden höherer Ordnung und ihre Eigenschaften zu identifizieren. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Simulationen bieten sich auch für die Untersuchung der linearen optischen Eigenschaften weiterer plasmonischer Nanostrukturen beliebiger Geometrie auf einem Substrat an, wobei die entsprechende Beleuchtungs- und Detektionsgeometrie berücksichtigt wird, die einen starken Einfluss auf das Messergebnis hat.

Außerdem wurden die Ergebnisse der optischen Frequenzverdopplung und der Zwei-Photonen-Photolumineszenz an Goldnanokegeln diskutiert, welche in Kooperation mit den genannten Gruppen entstanden sind. Die dazugehörigen nichtlinearen Messungen wurden von den Kooperationspartnern durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass abhängig von der Beleuchtung, der Kegelgröße und des Mediums eine dominante Anregung der Kegelspitze als schmalbandige SHG-Punktlichtquelle möglich ist. Dabei spielen auch die linearen optischen Eigenschaften der plasmonischen Nanokegel eine Rolle [Rei14].

Die hier untersuchten plasmonischen Nanostrukturen könnten außerdem, wie in [Rei14] diskutiert, als nichtlineare optische Rastersonden zur optischen Oberflächenanalyse mit örtlicher Auflösung unterhalb des Beugungslimits genutzt werden [Zay00, Tak02]. Die Herstellung und der Einsatz von Nanokegeln als Sondenspitze wurde bereits demonstriert [Zee10b, Fle11]. Weiter können plasmonische Nanokegel auch in Sensoranwendungen verwendet werden, wobei hier ebenfalls, wie bereits in Abschnitt 3.4 für die Anwendung als Rastersonde erwähnt, das nichtlineare Signal zur Anregung oder die Änderung des nichtlinearen Signals bei Anlagerung von Molekülen oder Quantenpunkten an die Kegelspitze genutzt werden kann [Zay00, Tak02, Sch15a, Ful15]. Ein weiteres interessantes Feld, welches u. a. in [Pu10] und [Dut13] behandelt wird, ist die Kombination plasmonischer Nanostrukturen bzw. nanostrukturierter Oberflächen mit Materialien großer intrinsischer nichtlinearer Suszeptibilität, wie z. B. Lithiumniobat (LiNbO_3). Bei dieser Kombination kann das lokalisierte und verstärkte elektrische Nahfeld der plasmonischen Strukturen zur Verstärkung nichtlinearer optischer Effekte in diesen Materialien genutzt werden (siehe auch [Kau12] und dort genannte Referenzen), was die Möglichkeit der Optimierung jeweils beider Komponenten zur Maximierung der nichtlinearen Antwort des Hybridsystems bietet.

4 Eindimensionale plasmonische Nanogitter

Dieses Kapitel behandelt die optischen Eigenschaften eindimensionaler plasmonischer Nanogitter sowie die Eigenschaften von Hybridsystemen bestehend aus diesen Gittern und einem organischen Halbleiter und basiert dabei teilweise auf [Gol14, Gol16b, Gol16a]. Bei den bisherigen Untersuchungen in Kapitel 3 wurden die optischen Eigenschaften einzelner plasmonischer Strukturen betrachtet, welche einen Abstand von mehreren Mikrometern besitzen. Diese Strukturen können als einzelne, nicht wechselwirkende Strukturen betrachtet werden [Sch01, Sch13a]. Die optischen Eigenschaften plasmonischer Nanostrukturen können aber auch von Wechselwirkungen der Strukturen stark beeinflusst werden, falls diese einen entsprechenden Abstand besitzen [Kre95, Lam00]. Hier ist zwischen der Nahfeld- und der Fernfeldkopplung zu unterscheiden [Lam00]. Nahfeldkopplung findet für Abstände zwischen Nanostrukturen oder Nanopartikeln in der Größenordnung von Nanometern oder wenigen zehn Nanometern statt [Lam00, Mai02]. Wird der Abstand der Strukturen oder Partikel mit d bezeichnet, so gilt nach [Bro00] für den Abstand, bei dem die Nahfeldkopplung dominiert, $d \ll \lambda$, wobei λ die Wellenlänge des anregenden Lichts ist. Behandelt man die Strukturen oder Partikel als punktförmige Dipole, zeigt die Stärke der Wechselwirkung im Nahfeld eine $\frac{1}{r^3}$ -Abhängigkeit, wobei mit r der Abstand zum Dipol bezeichnet wird [Mai02] (siehe auch Gleichung 2.18). In [Mai02] ist gezeigt, dass die Abweichung der spektralen Position der Plasmonenresonanz für Goldpartikel mit einem Durchmesser von 50 nm, welche in einer Linie angeordnet sind und deren Zentren jeweils einen Abstand von 125 nm besitzen, nicht messbar von der spektralen Position der Resonanz einzelner Strukturen abweicht. In [Chr04] wird als Abstand der Zentren von Goldnanolinien mit der Breite von 100 nm, für welche Nahfeldkopplung auftritt, $d < 300$ nm genannt. Plasmonische Nanostrukturen mit solchen Abständen, bei denen die Nahfeldkopplung dominiert, die nach [Bro00] näherungsweise eine Kopplung nur direkter Strukturnachbarn ist, werden in dieser Arbeit nicht betrachtet.

In Systemen aus plasmonischen Nanostrukturen können aber weitere Kopplungsphänomene möglich sein. Für gitterförmig angeordnete plasmonische Nanostrukturen mit Gitterperioden im Bereich der Wellenlänge des Lichts können kollektive Git-

termen auftreten [Mei85, Car86, Mar93, Lam00, Zou04a, Zou04b, Zou05, Fél05, Aba07, Aug08, Kra08, Vec09b, Rod11]. Die Ausbildung schmalbandiger gitterinduzierter Moden in solchen Gittern kann mit der konstruktiven Überlagerung von Dipolfeldern einzelner Strukturen erklärt werden [Mei85, Car86, Lam00, Zou04a]. Bei dieser Kopplung handelt es sich nicht nur um eine Kopplung direkt benachbarter Strukturen, sondern um eine Fernfeldkopplung, deren Auswirkung auch von der Anzahl der Strukturen in einem Gitter abhängen kann [Lam00, Zou04a]. Allgemein werden solche kollektiven Gittermoden auch als Kopplung von lokalisierten Plasmonenresonanzen mit Gitteranomalien betrachtet, wenn eine Beugungsordnung von abstrahlend nach evaneszent übergeht, wie in Abschnitt 2.7 diskutiert wurde [Lam00, Fél05, Kra08, Vec09b].

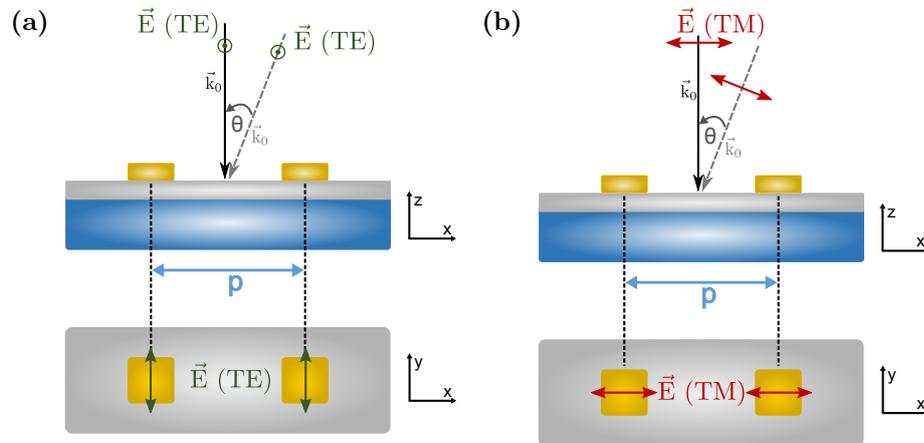


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Orientierung des anregenden elektrischen Feldes bei (a) orthogonalen und (b) parallelen Gitterresonanzen.

In den bisher genannten Untersuchungen [Mei85, Car86, Mar93, Lam00, Zou04a, Zou04b, Zou05, Fél05, Aba07, Aug08, Kra08, Vec09b, Rod11] werden plasmonische Gitterresonanzen behandelt, welche auftreten, wenn das anregende elektrische Feld senkrecht zur Kopplungsrichtung orientiert ist (siehe Abb. 4.1 a), sodass Gitterresonanzen durch eine dipolare Kopplung beschrieben werden können. Solche Resonanzen werden auch als orthogonale Gitterresonanzen bezeichnet [Vit14, Lin15a, Lin15b]. Nach [Nik14, Vit14] können aber auch parallele Gitterresonanzen auftreten, bei welchen das anregende elektrische Feld und die Kopplungsrichtung bei senkrechtem Einfall parallel sind. Bei schrägem Einfall liegt der elektrische Feldvektor in der Ebene, die durch die Kopplungsrichtung und den k -Vektor der einfallenden Welle definiert ist (siehe Abb. 4.1 b). Solche Moden wurden bisher in nur wenigen Arbeiten behandelt [Nik14, Vit14, Lin15a, Lin15b]. Die Kopplung der Strukturen kann hier nicht durch die Überlagerung von Dipolfeldern beschrieben werden, da entlang einer Dipolachse keine Leistung abgestrahlt wird [Nik14] (siehe

auch Abschnitt 2.3). Nach [Nik14] handelt es sich hier um Resonanzen, welche durch eine Überlagerung von lokalisierten Plasmonresonanzen und evaneszenten Beugungsordnungen entstehen. Dadurch bilden sich nach [Nik14] kollektive Moden aus, deren elektrisches Feld senkrecht zur Gitterebene polarisiert ist. Die Delokalisation von E_z wurde in [Vit14] mit Hilfe optischer Nahfeldmessungen und Simulationen untersucht. Bei den genannten Arbeiten [Nik14, Vit14, Lin15a, Lin15b] handelt es sich jeweils um zweidimensionale Gitter, wobei in [Vit14] die Möglichkeit paralleler Resonanzen in eindimensionalen Gittern erwähnt wird. Eindimensionale plasmonische Gitter wurden speziell in [Sch01, Chr04] behandelt. In [Chr04] sind schmalbandige, gitterinduzierte Effekte in Extinktionsspektren zu sehen. Das dort gezeigte System und die Untersuchungen sind vergleichbar mit den im ersten Abschnitt von 4.1.4.2 gezeigten Ergebnissen. Dieses System dient in diesem Abschnitt aber nur als Ausgangspunkt der Diskussion weiterer Nanogitter und von Hybrid-systemen aus Nanogittern und einem organischen Halbleiter. In [Chr03, Chr04] wird auch auf planare plasmonische Nanogitter auf einem dielektrischen Wellenleiter eingegangen. Kombiniert man plasmonische Nanogitter mit dielektrischen Wellenleitern, können sich Wellenleitermoden oder durch Kopplungseffekte der plasmonischen Moden und der Wellenleitermoden Hybridmoden ausbilden, welche in der Literatur auch als „waveguide-plasmon polaritons“ bezeichnet werden [Lin01, Chr03, Chr04, Lin05, Zen09]. Die Eigenschaften dieser Wellenleiter- und Hybridmoden bilden keinen Schwerpunkt in dieser Arbeit und werden daher auch nicht weitergehend behandelt, sie treten jedoch bei den in Abschnitt 4.3 gezeigten Systemen mit Gittern auf einem etwa 140 nm dicken ITO-Film auf.

Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten plasmonischen Nanogitter behandelt. Bei den Systemen handelt es sich um Goldlinien mit einer Linienbreite im Bereich von 100 nm und mit Perioden zwischen 300 nm und 700 nm. Zunächst werden planare Goldliniengitter betrachtet. Neben dem wie auch in [Sch01, Chr04] untersuchten System aus flachen Goldstrukturen auf einem Glassubstrat mit einem dünnen ITO-Film wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Geometrien, Nanogitter in ITO und Nanogitter unter ITO in Glas untersucht. Hier wird sowohl auf lokalisierte Plasmonenresonanzen als auch auf Gitterresonanzen eingegangen. Die Ergebnisse zu diesen Gittertypen sind teilweise bereits in [Gol14] diskutiert.

Im darauffolgenden Abschnitt 4.2 werden Ergebnisse der Untersuchungen eines Hybridsystems aus einem eindimensionalen planaren plasmonischen Nanogitter und dem organischen Halbleiter Diindenoperylen vorgestellt. Dieser Abschnitt basiert auf [Gol16b]. Dabei wird auch auf den Einfluss gitterinduzierter Effekte auf die optischen Eigenschaften des Hybridsystems, speziell die Absorption im organischen Halbleiter, eingegangen.

Bei der Untersuchung eindimensionaler planarer plasmonischer Nanogitter wird abschließend in Kapitel 4.3 die Integration dieser in organische Photovoltaikzellen betrachtet. Die Herstellung organischer Photovoltaikzellen mit plasmonischen Nanogittern fand in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Schreiber an der Universität Tübingen und mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfgang Brütting von der Universität Augsburg statt.

Im letzten Teil dieses Kapitels, in Abschnitt 4.4, werden eindimensionale Gitter aus einzelnen Linien mit einer Breite von ungefähr 100 nm und einer Höhe von etwa 120 nm untersucht, welche nach oben hin spitz zulaufen und somit einen dreieckigen Querschnitt besitzen [Gol16a]. Hier kann neben der lokalisierten plasmonischen in-plane Anregung auch eine lokalisierte out-of-plane Anregung senkrecht zur Probenebene stattfinden, wie sie für die plasmonischen Nanokegel in Abschnitt 3.3 beobachtet wurde. Weiter können in solchen Gittergeometrien bei schräger Beleuchtung mit TM-polarisiertem Licht aber auch Gitterresonanzen angeregt werden, welche möglicherweise durch eine dipolare out-of-plane Kopplung hervorgerufen werden, wie sie in [Zho11, Zho12] für zweidimensionale Gitter untersucht wurde. Die Eigenschaften der lokalisierten Plasmonenresonanzen und der Gitterresonanzen werden in Abschnitt 4.4 vorgestellt. Es sind Ergebnisse zu sehen, welche ein „avoided-crossing“ der lokalisierten out-of-plane Plasmonenresonanz und der out-of-plane Gitterresonanz zeigen, wie es auch für zweidimensionale Gitter bei orthogonalen Gitterresonanzen und in-plane Plasmonmoden beobachtet wurde [Vä14].

Im folgenden Abschnitt wird nun zunächst die Herstellung planarer Liniengitter vorgestellt.

4.1 Eindimensionale plasmonische Nanogitter aus flachen Strukturen

Eindimensionale plasmonische Gitter wurden auf einem Glassubstrat mit einem dünnen ITO-Film der Dicke von ~ 50 nm, im Glassubstrat unter einem ~ 20 nm dicken ITO-Film und in einem ITO-Film hergestellt. Die geometrischen und optischen Eigenschaften der drei Systeme wurden untersucht. Im Folgenden sollen zunächst die angewendeten Methoden und anschließend die Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt und diskutiert werden. Die hier gezeigten Ergebnisse der Herstellung und Charakterisierung sind bereits teilweise in [Gol14] vorgestellt und diskutiert, worauf auch die folgenden Abschnitte basieren.



Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der planaren Gittertypen auf ITO (a), in Glas unter ~ 20 nm ITO (b) und in einem ITO-Film (c).

4.1.1 Herstellungsprozesse planarer Nanogitter

Die Herstellungsverfahren der plasmonischen Nanogitter sind in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Goldstrukturen wurden auf einem Glas/ITO-Substrat, in Glas unter einem etwa 20 nm dicken ITO-Film und versenkt in einem ITO-Film bündig zu dessen Oberfläche hergestellt. Ziel der beiden letztgenannten Prozesse ist die Verringerung der Oberflächentopographie, welche durch die Nanostrukturierung verursacht wird, oder die Vermeidung der Kombination verschiedener Materialien (Gold und ITO) an der Oberfläche. Werden Substrate mit Nanogittern an der Oberfläche mit organischen Halbleitern in Dünnschichtsolarzellen kombiniert, könnten durch die Modulation der Topographie in solchen Systemen Kurzschlüsse zwischen Front- und Rückelektrode durch die Nanogitter auftreten. Weiter können solche Nanogitter das organische Dünnschichtsystem beeinflussen [Dü02, Dü03, Sch13b]. Falls die Nanogitter Auswirkungen auf die Morphologie der organischen Filme haben, kann dies wiederum die elektrischen Eigenschaften der Filme beeinflussen [Zho10, Kni03]. Diese Effekte können durch einen zusätzlichen Film als Abstandshalter („Spacer“), wie hier durch einen dünnen ITO-Film, vermieden werden, durch welchen auch potentiell Quenching-Effekte reduziert werden können, wenn dieser als Abstandshalter eines Emitters zu plasmonischen Nanostrukturen in einem Hybridsystem dient [Ang06].

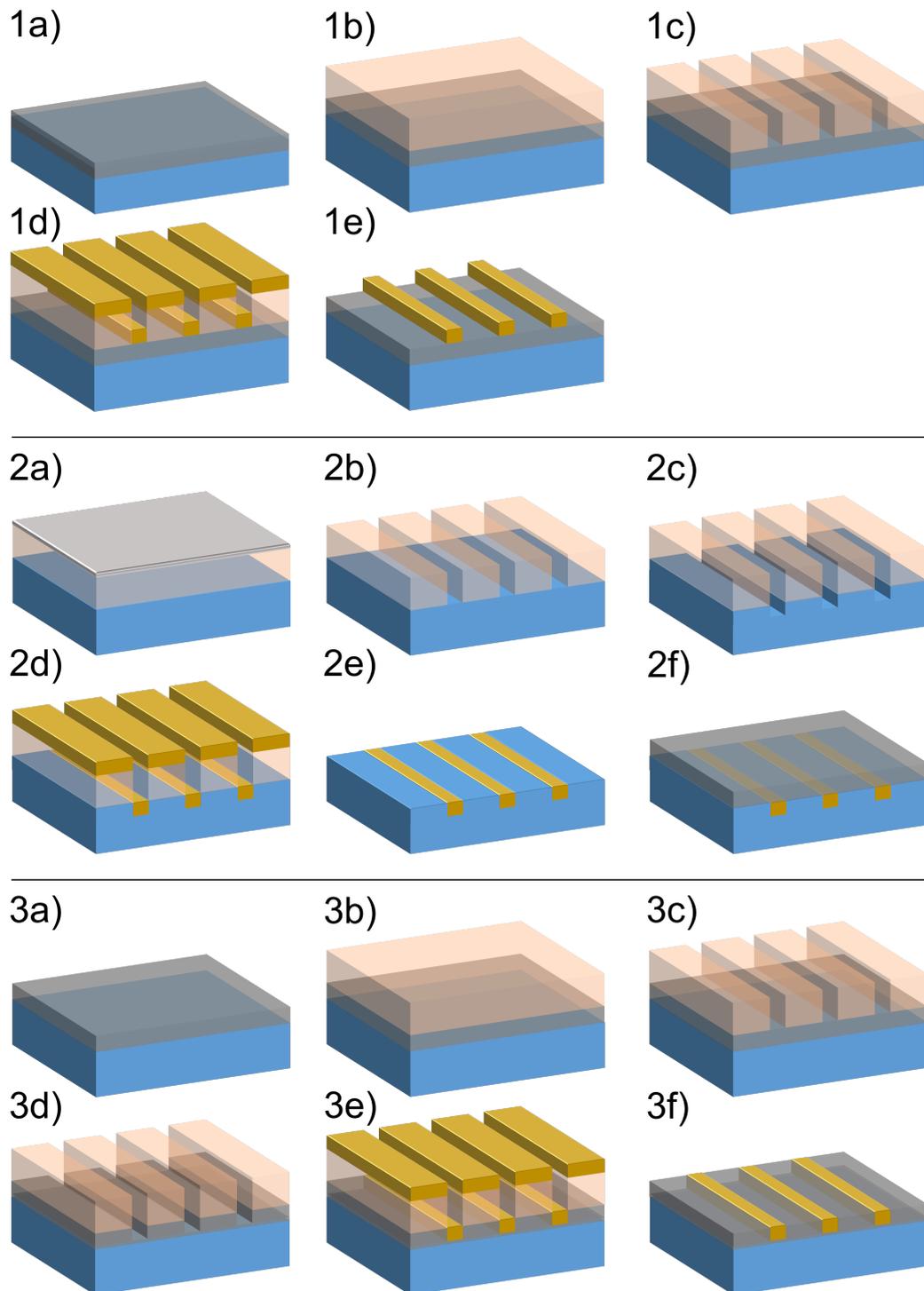


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Herstellungsprozesse von Gittern auf ITO (1a-1e), in Glas unter einem ~20 nm dicken ITO-Film (2a-2f) und in einem ITO-Film (3a-3f).

Die oben genannten Herstellungsprozesse wurden von Felicitas Walter in den Arbeiten zu ihrer Diplomarbeit mitentwickelt und sind auch in [Wal13] beschrieben. Diese Diplomarbeit wurde im Rahmen dieser Arbeit mitbetreut. Im Folgenden werden die für die hier gezeigten Ergebnisse verwendeten, leicht modifizierten Prozesse beschrieben. Diese sind auch in [Gol14] und mit genauen Parametern im Anhang in Abschnitt A.2.1 zu finden.

Für die Herstellung wurde Elektronenstrahlolithographie mit PMMA (Polymethylmethacrylat, Dicke ~ 220 nm) als Positivlack verwendet. Der Prozess für die Strukturen auf Glas/ITO-Substrat (Abb. 4.3 1a) ist in Abbildung 4.3 1a)-1e) gezeigt. Zunächst wird der Lack auf das Glas/ITO-Substrat aufgebracht („spin coating“, Abb. 4.3 1b). Nach der „Belichtung“ des Lackes mit dem Elektronenstrahl wird dieser in einer Methylisobutylketon-Isopropanol-Lösung entwickelt. Auf die Strukturierung des Lackes (Abb. 4.3 1c) folgt das Aufbringen des Goldfilms durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum (Abb. 4.3 1d). Anschließend wird der Lack zwischen den Strukturen entfernt (Lift-off, Abb. 4.3 1e). Die Dicke des aufgedampften Goldfilms (~ 20 - 30 nm) bestimmt die Höhe der Strukturen. Nach dem Lift-off-Verfahren bleiben die Goldstrukturen auf dem Substrat zurück (Abb. 4.3 1e).

Ähnlich ist das Vorgehen bei der Herstellung von Nanostrukturen, die in das Glassubstrat eingebettet werden (Abbildung 4.3 2a-2f). Hier muss vor dem Elektronenstrahlolithographieschritt ein dünner Aluminiumfilm (Dicke ~ 15 nm) auf den PMMA-Film als leitfähige Schicht aufgebracht werden (Abb. 4.3 2a). Dieser Metallfilm wird vor dem Entwicklungsschritt mit ma-D 331 (Microresist Technology) entfernt. Nach der Strukturierung des Lackes (Abb. 4.3 2b) wird dieser als Maske für den folgenden reaktiven Ionenätzprozess eingesetzt (Oxford Instruments Plasmalab 80 Plus, 122 W, 79 mTorr, 40 sccm CHF_3 , 1,4 sccm N_2 , 56 s). Mit diesem Prozess werden Vertiefungen entsprechend der späteren Strukturhöhe in das Glassubstrat geätzt (Abb. 4.3 2c). Anschließend wird, wie im vorhergehend beschriebenen Prozess, Gold aufgedampft (Abb. 4.3 2d). Nach dem Lift-off-Verfahren bleiben Strukturen im Glassubstrat zurück, welche möglichst bündig zur Glasoberfläche sind (Abb. 4.3 2e). Abschließend wird ein etwa 20 nm dicker ITO-Film aufgesputtert (Abb. 4.3 2f, Leybold Univex 300, $3 \cdot 10^{-3}$ mbar, 20 W).

Ein weiteres Verfahren für die Herstellung eingebetteter Strukturen ist in Abbildung 4.3 3a)-3f) gezeigt. Hier wird der strukturierte PMMA-Lack zunächst als Maske für einen rein physikalischen Ätzprozess mit Argon-Ionen verwendet (Abb. 4.3 3c, Roth und Rau UniLab, $U_{\text{beam}} = 300$ V, $7,4 \cdot 10^{-4}$ mbar, 85 s). Mit Hilfe des Argonionenätzprozesses werden Vertiefungen in den ITO-Film geätzt (Abb. 4.3 3d), welche anschließend durch Aufdampfen von Gold wieder gefüllt werden (Abb. 4.3 3e). Nach dem abschließenden Lift-off bleiben im ITO-Film versenkte Goldstrukturen, bündig zur Oberfläche des ITO-Films, zurück (Abb. 4.3 3f).

Als weiteres Herstellungsverfahren plasmonischer Gitter kann UV-Nanoimprintlithographie verwendet werden, welche sich auch für großflächige Strukturierung eignet [Cho95, Hai96, Löff12]. Zwei Prozesse wurden hierzu in den Diplom- bzw. Bachelorarbeiten von Felicitas Walter, Richard Santiago Schäufele und Simon Schlipf entwickelt, die im Rahmen dieser Arbeit mitbetreut wurden. Die Prozessdetails sind in [Wal13], [Gol14], [Sch14] und [Sch15b] beschrieben. Die Methoden in [Sch14] und [Sch15b] eignen sich analog zu den oben gezeigten Prozessen auch für die Herstellung von Strukturen unter einem ITO-Film im Glassubstrat und in einem ITO-Film.

4.1.2 Extinktionsspektroskopie

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 3.3.1.1 vorgestellten Untersuchungen mit Dunkelfeldspektroskopie des gestreuten Lichts an einzelnen Nanostrukturen, wird bei der Untersuchung der Nanogitter die Extinktionsspektroskopie eingesetzt (siehe Abbildung 4.4). Beim Einsatz der Dunkelfeldspektroskopie an plasmonischen Nano-

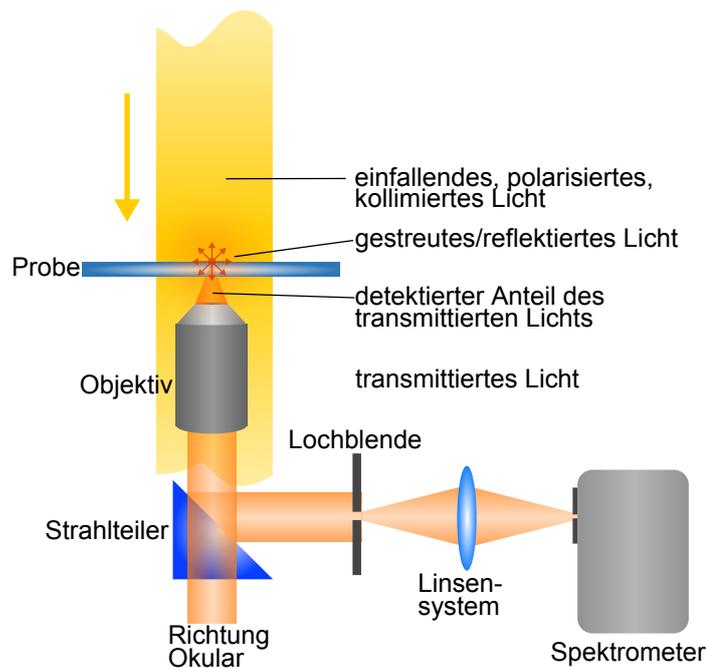


Abbildung 4.4: Prinzipieller Aufbau des Extinktionssetups. Die Beleuchtung der Probe erfolgt mit nahezu kollimiertem Licht, welches polarisiert ist. Der Lichtkegel unterhalb der Probe soll den durch das Objektiv eingesammelten Anteil des transmittierten Lichtes darstellen.

gittern, mit einer Beleuchtung unter großen Winkeln (siehe Kapitel 3.3.1.1), ist das resultierende Spektrum von Beugungseffekten an den Gittern abhängig, welche dazu

führen, dass Teile des Spektrums der anregenden Weißlichtlampe durch das Objektiv detektiert werden [Wal13]. Außerdem zeigen die untersuchten Gitterresonanzen auch eine Abhängigkeit vom Beleuchtungswinkel (siehe Abschnitt 2.7 und 4.1.4.2), was durch die Beleuchtung über ein Winkelintervall bei der Dunkelfeldspektroskopie, gegenüber einem definierten Einfallswinkel bei der Extinktionsspektroskopie, zu nicht eindeutig interpretierbaren Ergebnissen führen kann.

Die Probe wird bei der Extinktionsspektroskopie mit nahezu kollimiertem Licht unter einem bestimmten Winkel in einem invertierten Mikroskop (Nikon Eclipse Ti-U) beleuchtet. Das direkt transmittierte Licht wird mit einem 20× Trockenobjektiv detektiert (N.A. = 0,5). Durch die numerische Apertur und die verwendeten Gitterperioden (400 nm-700 nm) wird bei allen Messungen nur die 0. Beugungsordnung detektiert. Dies ist auch für die Beleuchtung unter einem Winkel von 0°-20° bei Gittern mit einer Gitterperiode von 400 nm der Fall. In der Bildebene wird, ebenso wie bei der Dunkelfeldspektroskopie, räumlich gefiltert (Lochblende mit 200 µm Durchmesser), sodass ein Bildausschnitt, welcher in der Objektebene etwa 10 µm entspricht, ausgewählt werden kann. Dieser Anteil des transmittierten Lichts wurde mit Hilfe eines Spektrometers (Ocean Optics QE6500) analysiert. Als Referenzspektrum wird transmittiertes Licht im unstrukturierten Bereich der Probe aufgenommen oder ein Referenzsubstrat (Glas oder Glas/ITO) entsprechend dem verwendeten Probensubstrat in den Strahlengang eingebaut. Das Referenzspektrum und das Spektrum des transmittierten Lichtes im strukturierten Bereich werden jeweils um den Dunkelstrom des CCD-Detektors des Spektrometers korrigiert. Das Extinktionsspektrum wird mit folgender Gleichung berechnet: $I_{ext} = (I_{ref} - I_{grating}) / I_{ref}$, wobei es sich bei I_{ref} und $I_{grating}$ um dunkelstromkorrigierte Spektren handelt.

Substrateigenschaften lassen sich durch die oben beschriebene Verwendung eines Referenzspektrums teilweise eliminieren. Jedoch kann bei der Untersuchung von Schichtsystemen oder Proben mit nanostrukturierten Oberflächen die Transmission durch Aufbringen zusätzlicher Filme oder durch die Nanostrukturierung der Oberfläche gegenüber einer Referenz erhöht werden. Dies kann zu negativen Werten für die Extinktion führen, wie für bestimmte Wellenlängenbereiche in den experimentellen Extinktionsspektren, aber auch in den Simulationen zu erkennen ist.

4.1.3 Simulation der optischen Eigenschaften

Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung der optischen Eigenschaften der Nanogitter wurden durch Simulationen mit der Finiten-Elemente-Methode ergänzt. Es handelt sich hier um zweidimensionale Simulationen. Das Modell besteht hier aus einer Elementarzelle mit einer Struktur und periodischen Randbedingungen

entsprechend der Gitterperiode. In den Modellen ist jeweils das Substratsystem aus Glas/ITO berücksichtigt. Hier wird, im Gegensatz zu dem in Kapitel 3 verwendeten Modell, das transmittierte Licht untersucht. Der Einfallswinkel θ in der x - z -Ebene (siehe Abb. 4.5) kann dabei variiert werden. Wie im Experiment wird auch in den Simulationen jeweils nur die 0. Beugungsordnung des transmittierten Lichts betrachtet.

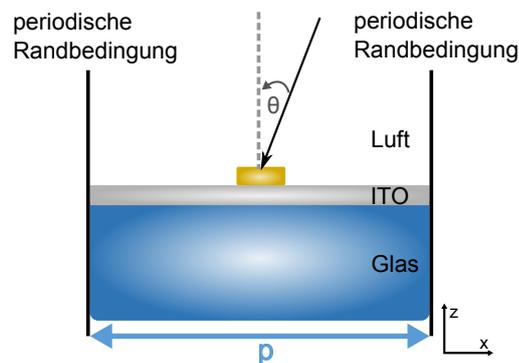


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Simulationsmodells mit periodischen Randbedingungen.

4.1.4 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den planaren Gittern gezeigt und diskutiert. Zunächst folgen die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und dem Rasterkraftmikroskop (AFM), gefolgt von den Ergebnissen und der Diskussion der optischen Eigenschaften.

4.1.4.1 Geometrische Eigenschaften

In Abbildung 4.6 sind die Ergebnisse der Untersuchung der drei Gittertypen mit dem REM und dem AFM gezeigt. Die REM-Aufnahmen zeigen für alle Gittertypen regelmäßige Ergebnisse mit geringer Kantenrauigkeit.

Die Kantenrauigkeit der Strukturen in Glas unter einem ITO-Film ist gegenüber den beiden anderen Proben typen leicht erhöht. Außerdem sind hier Reste vom Lift-off-Prozess zu erkennen. Eine Ursache hierfür könnten abgeschrägte Flanken der Lackvertiefungen sein, die durch den Ätzprozess der Gräben in das Glas entstehen. Mit Hilfe von Scans mit dem Rasterkraftmikroskop wurde jeweils auch die Oberflächentopographie untersucht. In Abbildung 4.6 sind jeweils Linienscans der

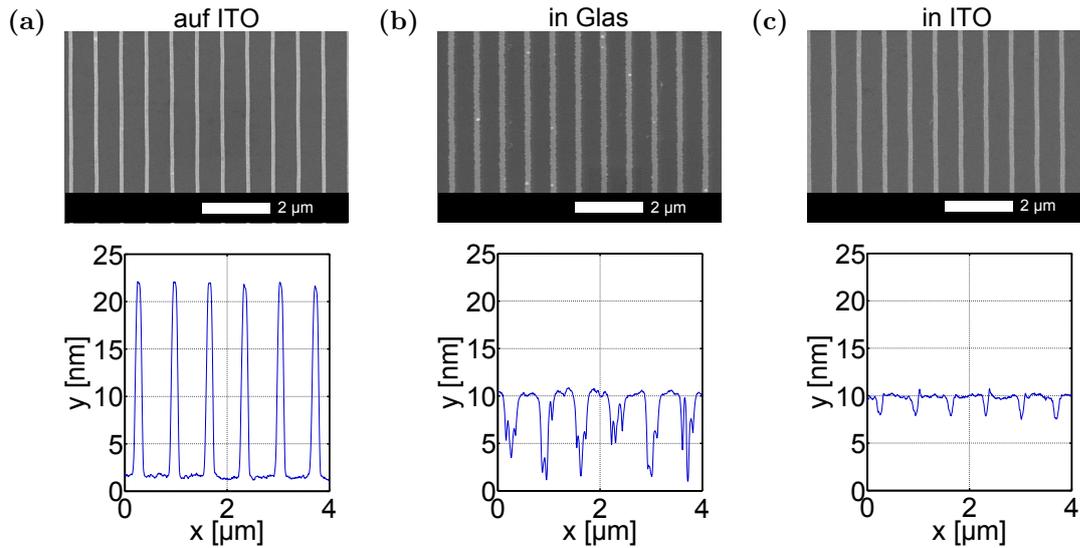


Abbildung 4.6: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop und Linienscans mit dem Rasterkraftmikroskop für Strukturen auf Glas/ITO, in Glas unter einem ITO-Film und in ITO eingebettet. Für das Gitter auf ITO in (a) beträgt die Periode 706 ± 1 nm und die Linienbreite 98 ± 1 nm, bei einer Höhe von ~ 20 nm. Die Periode der Gitter in Glas in (b) beträgt 709 ± 2 nm bei einer Linienbreite von 145 ± 5 nm. Die Messung mit dem Rasterkraftmikroskop vor dem Aufbringen des ITO-Films ergab einer Oberflächenrauigkeit von ~ 9 nm für dieses System. Das Gitter in ITO in (c) zeigt die geringste Oberflächenrauigkeit von ~ 3 nm, wobei hier die Periode 707 ± 2 nm beträgt und die Linienbreite 122 ± 2 nm. Die Linienbreiten und Perioden wurden aus den REM-Aufnahmen bestimmt. Ihre Mittelwerte und Standardabweichungen basieren jeweils auf wenigstens zehn Messwerten (modifiziert aus [Gol14]).

Probenoberfläche senkrecht zu den Gitterlinien gezeigt. Die Scans für die Gitter in Glas wurden durchgeführt bevor der ITO-Film aufgebracht wurde. Das Ergebnis der Untersuchung der Strukturen auf ITO zeigt deutlich die Höhe der einzelnen Strukturen von ~ 20 nm. Durch die Herstellung der Gitter im Glassubstrat konnte die peak-to-peak Rauigkeit auf etwa 9 nm gesenkt werden, für die Strukturen in ITO ergibt sich eine Rauigkeit von 3 nm. Die im Vergleich zu den Gittern auf Glas/ITO vergrößerten Linienbreiten für die Gitter unter und in einem ITO-Film sind nicht unbedingt auf eine Verbreiterung der Strukturen durch die Ätzprozesse zurückzuführen, sondern können auch durch verbreiterte Lackvertiefungen durch eine höhere Belichtungsdosis verursacht werden. Insgesamt kann durch die vorgestellten Prozesse der Versenkung der Nanostrukturierung im Glas und im ITO die Oberflächentopographie deutlich verringert werden. Speziell die Strukturen im ITO-Film besitzen eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit.

In [Wal13] und [Gol14] ist eine weitere Analyse der geometrischen Eigenschaften mittels Röntgenstreuung zu finden, welche in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Schreiber von der Universität Tübingen durchgeführt wurde.

Bei der angewendeten Methode handelt es sich um grazing incidence small angle x-ray scattering (GISAXS). Mit Hilfe dieser Methode lassen sich großflächig die geometrischen Eigenschaften, speziell die Periode, untersuchen. Hiermit konnte gezeigt werden, dass eine Strukturierung über eine Fläche von mehreren Quadratmillimetern reproduzierbar möglich ist. Die hierfür verwendeten Proben wurden von Felicitas Walter präpariert. Weitere Details zur Herstellung dieser großflächig strukturierten Probe und zum Streuexperiment sind in [Wal13] und [Gol14] zu finden.

4.1.4.2 Optische Eigenschaften

Das folgende Unterkapitel behandelt die optischen Eigenschaften der hergestellten planaren plasmonischen Nanogitter, welche mit der oben beschriebenen Extinktionsspektroskopie und den vorgestellten Simulationen untersucht wurden. Dieses Unterkapitel lässt sich in zwei Abschnitte aufteilen, wobei zunächst anhand der Liniengitter auf ITO allgemein die optischen Eigenschaften eindimensionaler plasmonischer Nanogitter diskutiert werden, welche auch durch die Gitteranomalien beeinflusst werden [Chr04]. Im nächsten Schritt werden die Veränderungen dieser optischen Eigenschaften durch einen zusätzlichen Diindenoperylenfilm (DIP) auf den Gittern oder durch die Veränderung der Position der Strukturen im Glas/ITO-Substrat untersucht. Im Folgenden werden zur Benennung der gitterinduzierten Effekte die Begriffe Gitteranomalie und Gitterresonanz synonym verwendet. Die Grundlagen zu diesen Effekten sind in Kapitel 2.7 zu finden.

Gitter auf Glas/ITO-Substrat

In Abbildung 4.7 (a) sind die experimentellen Extinktionsspektren für Gitter mit den Perioden von etwa 400-700 nm gezeigt. Die Breite der einzelnen Gitterlinien beträgt etwa 80 nm. Die in Abbildung 4.7 genannten Werte der Perioden und Linienbreiten mit ihren Unsicherheiten basieren auf jeweils zehn Messwerten. Die Beleuchtung erfolgte unter senkrechtem Einfall mit TM-polarisiertem Licht. Für TM-Polarisation ist das anregende elektrische Feld senkrecht zu den Gitterlinien orientiert. In Abbildung 4.7 (b) sind die dazugehörigen Simulationen gezeigt. Der Einfallswinkel und die Polarisation entsprechen jeweils dem Experiment. Die Positionen der Gitteranomalien und ihre Ordnung sind in den Spektren markiert. Bei den experimentellen Ergebnissen sind nur die erkennbaren Gitterresonanzen gekennzeichnet. Der Verlauf der experimentellen und der simulierten Spektren zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Es ist zu erkennen, dass die Gitteranomalien zu einer deutlichen Variation der Form der Plasmonenresonanz für Gitterlinien gleicher Breite führt. Dies kann zu einer deutlichen Verbreiterung der Plasmonenresonanz ($p = 500$ nm, Abb. 4.7) oder zu einem asymmetrischen Verlauf führen ($p = 600$ nm,

Abb. 4.7). Neben den substratseitigen Anomalien gibt es auch luftseitige, die nach Gleichung (2.90) bei senkrechter Beleuchtung für die erste Ordnung jeweils bei den Wellenlängen, welche identisch mit den Gitterperioden sind, auftreten. In den Simulationen sind diese Gitteranomalien für die Gitter mit 600 nm Periode und 700 nm Periode zu erkennen (Abb. 4.7 b), wohingegen im Experiment (Abb. 4.7 a) dieser Effekt kaum sichtbar ist.

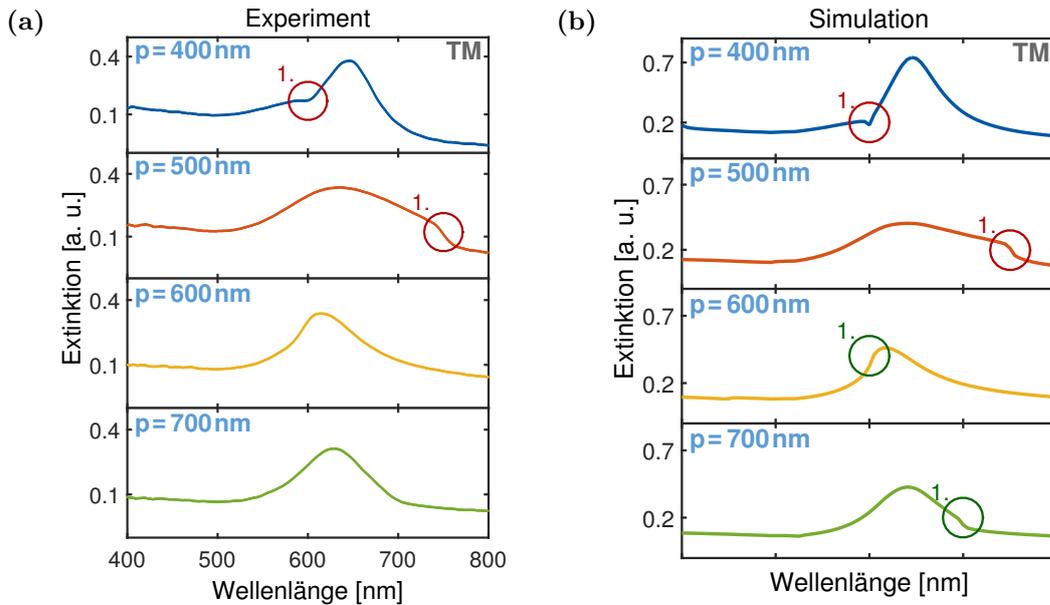


Abbildung 4.7: Extinktionsspektren von Goldliniengittern auf ITO (50 nm) bei senkrechter Beleuchtung (TM-polarisiert). (a) zeigt die Ergebnisse des Experiments (Perioden: $404,1 \pm 0,4$ nm, 505 ± 1 nm, 605 ± 1 nm, 706 ± 1 nm, Linienbreiten: 88 ± 3 nm, 84 ± 2 nm, 80 ± 3 nm, 77 ± 2 nm, nominelle Linienhöhe: 20 nm), (b) die Ergebnisse der Simulationen (Periode: 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm, Linienbreite jeweils 80 nm, Höhe 20 nm). Markiert sind die Positionen der Gitteranomalien erster Ordnung substratseitig (rote Kreise) und luftseitig (grüne Kreise).

Die Extinktion wurde auch bei TE-polarisierter, senkrechter Beleuchtung derselben Gitter bestimmt. In diesem Fall ist das anregende elektrische Feld parallel zu den Gitterlinien. In Abbildung 4.8 (a) sind die Ergebnisse des Experiments und in (b) die Ergebnisse der Simulationen gezeigt. Es werden keine LSPR angeregt, wie aus den Spektren ersichtlich ist. Die Anomalien für die Gitter mit 400 nm Periode und 500 nm Periode sind im Experiment und in den Simulationen bei denselben Wellenlängen wie bei TM-polarisierter Beleuchtung zu finden (rote Kreise). Zusätzlich sind für die Gitter mit 600 nm und 700 nm Periode neben den ersten Ordnungen luftseitig auch die bei ~ 450 nm und ~ 525 nm in den Simulationen und deutlich schwächer auch im Experiment auftretenden zweiten Ordnungen der substratseitigen Gitteranomalien zu erkennen, welche für $m_x = 2$ in Gleichung (2.89) beschrieben werden. Gitteranomalien sind demnach ein polarisationsunabhängiges Phänomen,

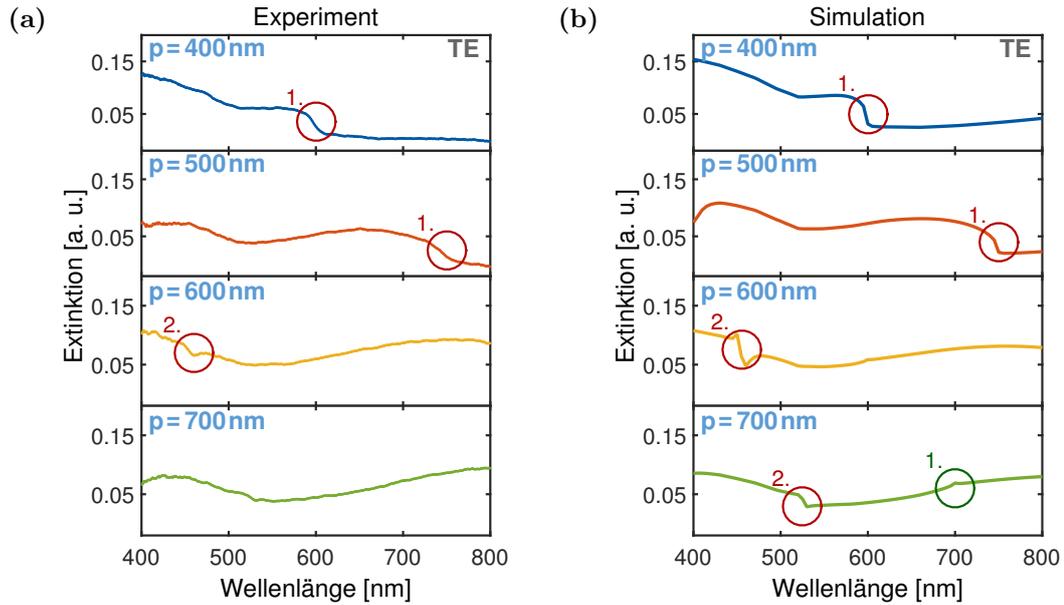


Abbildung 4.8: Extinktionsspektren derselben Nanogitter wie in Abbildung 4.7, hier aber für TE-polarisierte Beleuchtung. Markiert sind die erkennbaren Positionen der Gitteranomalien 1. und 2. Ordnung substratseitig (rote Kreise) sowie luftseitig (grüne Kreise).

wobei die Stärke der Anomalie durchaus von der Kopplung der Gitteranomalie mit plasmonischen Anregungen abhängen kann [Chr04]. Da diese Kopplungseigenschaften Gegenstand der weiteren Untersuchungen sind und keine Plasmonenresonanzen bei TE-Polarisation angeregt werden, werden bei den folgenden Systemen die Ergebnisse bei TE-polarisierter Anregung nicht weiter betrachtet.

Die spektrale Position der Gitteranomalie hängt nicht nur von der Periode des Gitters und damit vom inversen Gittervektor ab, sondern auch vom in-plane-Anteil des k_0 -Vektors senkrecht zu den Linien (siehe Abschnitt 2.7), welcher durch Beleuchtung der Gitter unter einem Winkel θ (Abb. 2.10) variiert werden kann¹ [Chr04]. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung des Gitters mit etwa 400 nm Periode bei winkelabhängiger Beleuchtung ist in Abbildung 4.9 (a) und die Ergebnisse der dazugehörigen Simulationen in Abbildung 4.9 (b) gezeigt. Zu sehen ist die Änderung des Verlaufs der Spektren durch die Änderung des Einfallswinkels, was durch die Verschiebung der Gitteranomalien erklärt werden kann. Hier sollten nach Gleichung (2.87) für $\theta \neq 0$ die Gitteranomalien je Ordnung bei zwei unterschiedlichen spektralen Positionen auftreten. Die zu kleineren Wellenlängen verschobene Gitteranomalie im Experiment und in der Simulation ist nur für einen Einfallswinkel von $\theta = 5^\circ$

¹Eigentlich hängt die spektrale Position der Gitteranomalie auch von k_{0y} ab [Chr04], also vom in-plane Anteil des k_0 -Vektors parallel zu den Gitterlinien (siehe Gleichung 2.83), jedoch beschränkt sich die Diskussion hier auf das zweidimensionale Problem.

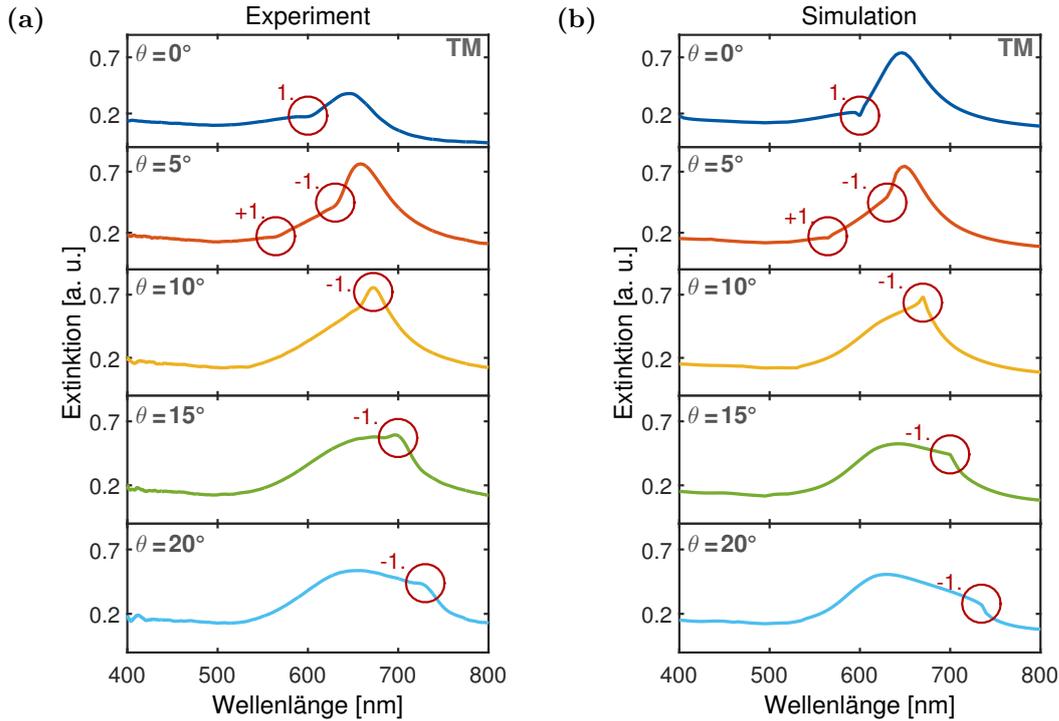


Abbildung 4.9: Extinktionsspektren bei unterschiedlichen Beleuchtungswinkeln von 0° - 20° (TM-polarisiert). In (a) sind die experimentellen Daten für ein Gitter mit einer Periode von 404 ± 1 nm, einer Linienbreite von 88 ± 3 nm und einer nominellen Höhe von 20 nm gezeigt, in (b) dazugehörige Simulationen für ein Gitter mit 400 nm Periode, 80 nm Linienbreite und einer Höhe von 20 nm der einzelnen Linien. Gekennzeichnet sind die erkennbaren Positionen der substratseitigen Gitteranomalien (rote Kreise).

zu erkennen. Die zu größeren Wellenlängen hin verschobene Mode kann dagegen für alle experimentell realisierten Einfallswinkel von 0° - 20° beobachtet werden (jeweils in Abb. 4.9 mit einem roten Kreis markiert). Diese Gitteranomalie wird von 600 nm bei senkrechter Beleuchtung über die Plasmonenresonanz bei ~ 640 nm bis ~ 720 nm verschoben. Hier ist die Veränderung des gitterinduzierten Effekts von einem Dip im Extinktionsspektrum für Wellenlängen kleiner der lokalisierten Plasmonenresonanz zu einem Peak für Wellenlängen größer der Plasmonenresonanz zu erkennen [Chr04]. Diese Fano-artigen Interferenzerscheinungen [Fan61] in plasmonischen Nanogittern wurden bereits in anderen Arbeiten beobachtet und diskutiert [Chr04, Aug08, Fra12]. Die in Abbildung 4.9 (a) gezeigten experimentellen Ergebnisse stehen auch hier wiederum in guter Übereinstimmung mit den Simulationen in Abbildung 4.9 (b).

Im Anhang in Abschnitt A.2.2.1 sind die Ergebnisse für die Positionen der Gitteranomalien aus Abbildung 4.7 und Abbildung 4.9 als Frequenz in Abhängigkeit des

in-plane Wellenvektors ($\frac{2\pi}{p} \pm k_{0x}$) zusammenfassend dargestellt. Dort ist ersichtlich, dass die den gemessenen und simulierten Spektren entnommenen spektralen Positionen für die Gitteranomalien im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit mit den Werten aus Gleichung (2.86) bzw. (2.87) übereinstimmen. Weiter ist dort ersichtlich, dass für die negative Ordnung bei schräger Beleuchtung unter 20° bei einem Gitter mit 400 nm Periode der in-plane Wellenvektor ähnlich dem des Gitters mit 500 nm Periode bei senkrechter Beleuchtung ist. Dies führt zu ähnlichen Spektren, wie durch Vergleich von Abbildung 4.7 ($p = 500$ nm) und Abbildung 4.9 ($\theta = 20^\circ$) ersichtlich ist.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Extinktionseigenschaften von eindimensionalen plasmonischen Nanogittern auf Glas/ITO-Substrat sind vergleichbar mit den Ergebnissen aus [Chr04] an einem sehr ähnlichen System. Die Abhängigkeit der Extinktionseigenschaften von der Periode und dem Beleuchtungswinkel wurden aufgezeigt und dienen als Grundlage für die Diskussionen in den folgenden Abschnitten.

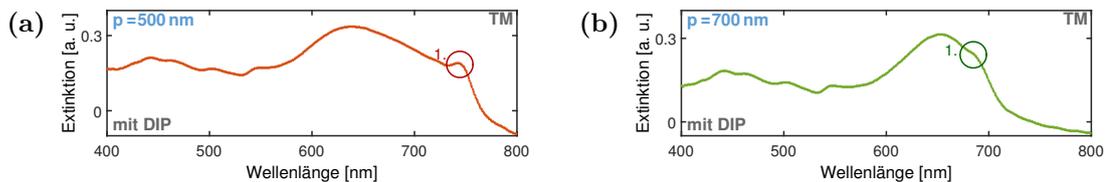


Abbildung 4.10: Experimentelle Extinktionsspektren der Gitter mit etwa 500 nm und 700 nm Periode aus Abbildung 4.7 (a), hier aber mit einem nominell 20 nm dicken DIP-Film auf den Gittern. Die Spektren wurden bei senkrechter, TM-polarisierter Beleuchtung aufgenommen. Markiert sind die erkennbaren Positionen der Gitteranomalien substratseitig (rot) sowie luftseitig (grün).

Gitter auf Glas/ITO-Substrat mit einem DIP-Film

In Abbildung 4.10 ist die Extinktion der Gitter aus Abbildung 4.7 mit etwa 500 nm und etwa 700 nm Periode bei senkrechter Beleuchtung gezeigt. Auf diese Gitter wurde ein nominell 20 nm dicker DIP-Film von Christopher Lorch aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Schreiber aufgebracht. Eigenschaften eines solchen Hybridsystems, die zur Steigerung der Absorption im DIP-Film führen, werden nicht hier diskutiert, sondern sind Gegenstand von Kapitel 4.2. Hier wird der Einfluss des größeren Brechungsindex des DIP-Films auf die optischen Eigenschaften des plasmonischen Systems betrachtet. Die luftseitige Gitteranomalie für das Nanogitter mit 700 nm Periode tritt im Gegensatz zu den Messungen in Abbildung 4.7 deutlicher hervor, ähnlich wie der substratseitige Effekt für das Gitter mit 500 nm Periode. Diese Effekte können durch den größeren spektralen Überlapp der Plasmonenresonanzen und der gitterinduzierten Moden durch die zu größeren

Wellenlängen hin verschobenen Plasmonenmoden erklärt werden, wodurch es zu einer Verstärkung der genannten Gitterresonanzen bei etwa 700 nm und 750 nm kommt.

Gitter unter einem ITO-Film im Glassubstrat

Für die plasmonischen Nanogitter in Glas unter einem etwa 20 nm dicken ITO-Film sind die Ergebnisse der Extinktionsmessungen bei senkrechter Beleuchtung in Abbildung 4.11 (a) mit den dazugehörigen Simulationen in (b) zu sehen. Die Messungen

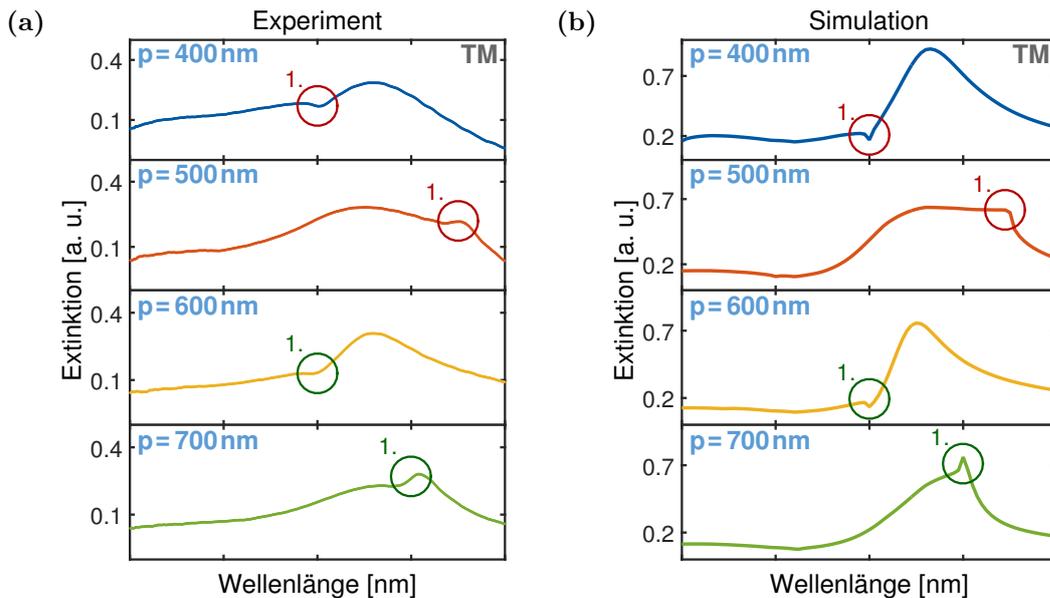


Abbildung 4.11: Extinktionsspektren von planaren Goldliniengittern unterhalb eines ITO-Films im Glassubstrat mit unterschiedlichen Perioden bei TM-polarisierter Anregung. (a) zeigt experimentelle Ergebnisse für die Perioden $405,5 \pm 0,4$ nm, 506 ± 1 nm, 606 ± 1 nm und 709 ± 2 nm, mit Linienbreiten von 96 ± 6 nm, 89 ± 4 nm, 87 ± 2 nm und 88 ± 4 nm. Die nominelle Linienhöhe ist 20 nm. In den Simulationen (b) beträgt die Linienbreite jeweils 90 nm und die Höhe 20 nm. Die Perioden sind 400 nm, 500 nm, 600 nm und 700 nm. Die Kreise markieren jeweils die Position der Gitteranomalie (rot substratseitig, grün luftseitig).

wurden an Gittern mit einer Linienbreite von ~ 90 nm durchgeführt. Entsprechend wurde die Linienbreite in den Simulationen gewählt. Die in der Bildunterschrift von Abbildung 4.11 genannten Mittelwerte und Standardabweichungen sind auf jeweils zehn Messungen zurückzuführen. Die Plasmonenresonanz ist im Vergleich zu den Ergebnissen aus Abbildung 4.7 durch die Vergrößerung der Linienbreite und die Änderung des Brechungsindex des Mediums zu größeren Wellenlängen verschoben [Kre95]. Außerdem ist die Halbwertsbreite der LSPR größer, wie durch Vergleich von Abbildung 4.11 (a) und Abbildung 4.7 (a) festgestellt werden kann. Die Gitterresonanzen erscheinen wiederum für Wellenlängen kleiner der Plasmonenresonanz

als Dip und für Wellenlängen größer der Plasmonenresonanz als Peak. Neben den bereits in Abbildung 4.7 für die Gitter auf ITO deutlich zu erkennenden substratseitigen Gitteranomalien für die Perioden von 400 nm und 500 nm, welche auch hier wieder auftreten, sind für die Gitterperioden von 600 nm und 700 nm zusätzlich die luftseitigen Gitteranomalien erkennbar. Die Sichtbarkeit der luftseitigen Effekte hier kann auf die beschriebenen plasmonischen Eigenschaften zurückgeführt werden. Durch die Einbettung der Strukturen in Glas erhöht sich der Brechungsindex des die Strukturen umgebenden Mediums ($n_{\text{Glas}} = 1,5$, $n_{\text{ITO}} \sim 1,8-2,1$) gegenüber der Situation an Luft ($n_{\text{Luft}} = 1$), was zu einer spektralen Verschiebung der Plasmonenresonanz zu größeren Wellenlängen führt [Kre95]. Dadurch kann es für größere Wellenlängen ($\gtrsim 700$) zu einer stärkeren Kopplung der Gitter- und der Plasmonenresonanz kommen. Außerdem ist die Plasmonenresonanz nach den Spektren in Abbildung 4.11 (a), wie oben beschrieben, breitbandiger als an Luft, was für ein größeres Wellenlängenintervall zu einer Kopplung von Plasmonen- und Gitterresonanz führen kann. Diese Eigenschaften der Plasmonenresonanz können für die Gitter in Glas unter einem dünnen ITO-Film zu einer größeren Verstärkung der Gitterresonanz führen, was auch durch die deutlichere Sichtbarkeit der substratseitigen Gitterresonanz für das Nanogitter mit einer Periode von 500 nm in Abbildung 4.11 (a) gegenüber der Situation mit dem Gitter an Luft in Abbildung 4.7 (a) verdeutlicht wird.

Gitter in einem ITO-Film

Abschließend sollen die Extinktionseigenschaften plasmonischer Gitter, welche in einen ITO-Film eingebettet sind, diskutiert werden. Die Extinktionsspektren und Simulationen für Gitter mit einer Periode von 400 nm-700 nm und einer Linienbreite von ~ 80 nm sind in Abbildung 4.12 (a) und (b) gezeigt. Die genannten Perioden und Linienbreiten mit ihren Standardabweichungen basieren auf jeweils zehn Werten. Im Vergleich zu den Simulationen in Abbildung 4.12 (b) und auch zu den Ergebnissen für die Gitter auf ITO (Abb. 4.7 a) erscheinen die spektralen Positionen der lokalisierten Plasmonenresonanzen in den experimentellen Daten systematisch zu kleineren Wellenlängen verschoben. Dies könnte auf ebenfalls systematisch zu groß abgeschätzte Goldlinienbreiten in den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Gitter zurückgeführt werden. Ein Grund hierfür kann die schwierige Unterscheidung der Kante der ITO-Vertiefung und der Goldlinienkante sein. Die experimentellen Resonanzen zeigen aber eine relativ große Halbwertsbreite, wie z. B. durch Vergleich der Resonanzen für die Gitter mit einer Periode von 700 nm in den Abbildungen 4.7 (a) und 4.12 (a) erkannt werden kann. Die Blauverschiebung der Resonanzen im Experiment hat weniger stark ausgeprägte Gitterresonanzen für die Perioden von 500 nm und 700 nm im Vergleich zu den Simulationen zur Folge, da im Experiment die Plasmonenresonanz und die Gitterresonanz deutlich spektral voneinander

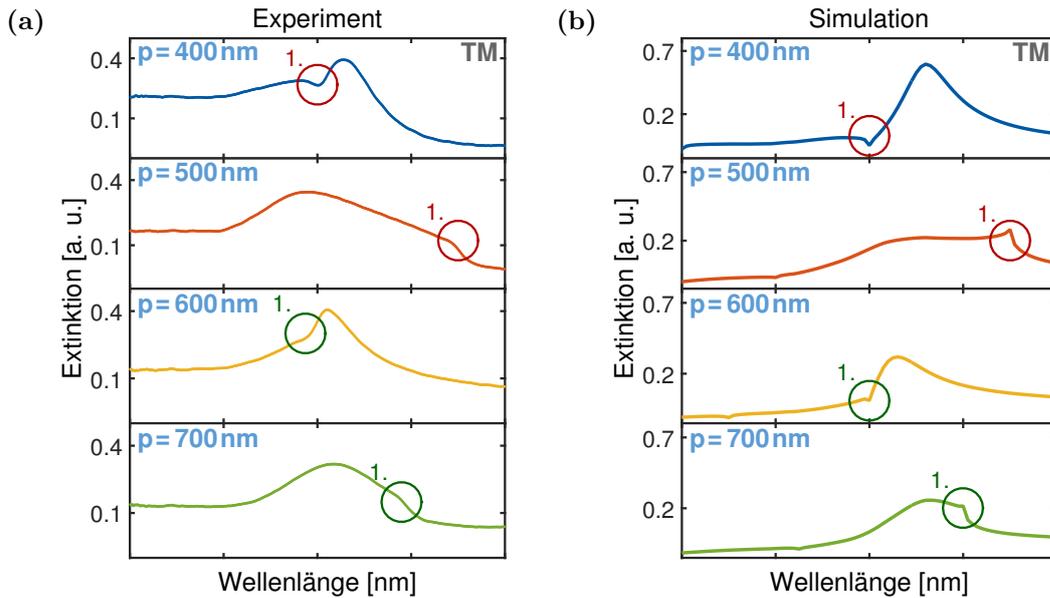


Abbildung 4.12: Extinktionsspektren von planaren Goldliniengittern in einem ITO-Film mit unterschiedlichen Perioden bei TM-polarisierter Anregung. Die linke Spalte zeigt die experimentellen Ergebnisse (Perioden: $404,2 \pm 0,5$ nm, 505 ± 1 nm, 606 ± 1 nm, 707 ± 2 nm, Linienbreiten: 86 ± 3 nm, 77 ± 2 nm, 83 ± 4 nm, 79 ± 3 nm, jeweils von oben nach unten, nominelle Höhe: 20 nm). In den Simulationen (b) beträgt die Linienbreite jeweils 80 nm und die Linienhöhe 20 nm. Die Perioden sind hier 400 nm, 500 nm, 600 nm und 700 nm (von oben nach unten). Kreise zeigen jeweils die Position der Gitteranomalie (rot substratseitig, grün luftseitig).

getrennt auftreten.

Insgesamt sind jedoch, ähnlich wie bei den Gittern unter einem ITO-Film, sowohl luftseitige gitterinduzierte Effekte für die Gitter mit 600 nm und 700 nm Periode als auch substratseitige Effekte für die Gitter mit 400 nm und 500 nm Periode zu beobachten. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den bisher gezeigten Resultaten, wo eine Verbreiterung der Plasmonenresonanz der einzelnen Strukturen als mögliche Ursache der verstärkten parallelen Gitterresonanzen genannt wurde.

4.1.5 Zusammenfassung und Ausblick – Planare plasmonische Nanogitter

In diesem Abschnitt wurden die Extinktionseigenschaften plasmonischer Linien-gitter auf Glas/ITO-Substrat ohne und mit einem DIP-Film, in Glas unter einem ITO-Film und in ITO untersucht. Die optischen Eigenschaften der Nanogitter hängen neben der Geometrie der einzelnen Linien auch von der Periode des plas-

monischen Nanogitters, dem Beleuchtungswinkel, der dielektrischen Umgebung und damit der Position dieser Gitter im Glas/ITO-Substratsystem ab. Die Stärke der Gitterresonanz im Extinktionsspektrum steht dabei im Zusammenhang mit der relativen spektralen Position dieser zur Plasmonenresonanz [Chr04]. In dieser Arbeit wurden neben einem bereits in [Chr04] untersuchten ähnlichen System auch die optischen Eigenschaften modifizierter Systeme betrachtet. Dabei konnte die Verstärkung der Gitterresonanz durch eine spektrale Verschiebung der Plasmonenresonanz oder einer spektralen Verbreiterung dieser beobachtet werden. Dies kann durch eine verstärkte Kopplung der Resonanzen erklärt werden, die durch den größeren spektralen Überlapp dieser durch die spektrale Verschiebung und Verbreiterung der Plasmonenresonanz erreicht wird.

Die hier vorgestellten eingebetteten Gitter können neben der erwähnten Integration in organische Photovoltaikzellen auch für weitere Untersuchungen genutzt werden. So können die Strukturen in Glas unter einem ITO-Film für die Kopplung fluoreszierender Moleküle und plasmonischer Nanostrukturen eingesetzt werden. Das definierte Aufbringen von dielektrischen Schichten auf in Glas versenkte Strukturen erlaubt es, ohne einen möglichen Einfluss von Oberflächentopographie entsprechende Moleküle mit einem definierten Abstand zur plasmonischen Nanostruktur zu positionieren, was zu abstandsabhängigem Quenching oder einer Fluoreszenzverstärkung führen kann [Ang06], welches in einem solchen definierten System untersucht werden könnte.

4.2 Hybridsystem aus plasmonischem Nanogitter und organischem Halbleiter

Im Folgenden wird ein Hybridsystem aus einem eindimensionalen plasmonischen, planaren Nanogitter und einem organischen Dünnschicht untersucht. Der organische Film besteht aus dem organischen Halbleiter Diindenoperylen (DIP) und besitzt eine nominelle Schichtdicke von 20 nm. Dieser Film wurde von Christopher Lorch aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Schreiber an der Universität Tübingen hergestellt. Dazu wurde der organische Halbleiter in einer Ultrahochvakuumkammer aufgedampft (*engl.* organic molecular beam deposition, OMBD) [Hin12]. Die Ergebnisse dieses Kapitels sind Gegenstand von [Gol16b], worauf auch dieses Unterkapitel basiert. Ziel ist die Untersuchung der optischen Eigenschaften des Nanogitters und des Hybridsystems und der möglichen Absorptionsverstärkung im DIP-Film durch das Nanogitter.

Für den verwendeten organischen Halbleiter DIP gibt es bisher nur wenige Untersuchungen in Zusammenhang mit plasmonischen Systemen [Zha10, Zha11], wobei es sich bei den plasmonischen Nanostrukturen dort um eine einzelne Goldspitze oder zufällig verteilte plasmonische Nanopartikel und nicht um plasmonische Nanogitter, mit den im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Eigenschaften, handelt. Die Kombination plasmonischer Nanogitter mit anderen organischen Molekülen oder dipolartigen Emittoren zur Emissionsverstärkung wurde aber bereits in experimentellen und theoretischen Untersuchungen vorgestellt [Vec09a, Pel11, Loz13, Rod14]. Durch kollektive Resonanzen in plasmonischen Nanogittern lässt sich die Emission von Molekülen verstärken und räumlich richten [Vec09a, Pel11].

Neben der Emissionsverstärkung wurde auch die Kopplung der Gitterresonanzen an Übergänge in Molekülen untersucht [Rod13, Vä14]. Jedoch wurden in den bisher genannten Untersuchungen zweidimensionale Gitter mit orthogonalen Gitterresonanzen betrachtet. In den hier genutzten eindimensionalen Gittern können aber nur parallele Gitterresonanzen auftreten, wie bereits diskutiert. Die mögliche Kopplung paralleler Gitterresonanzen mit einem organischen Halbleiter soll in diesem Unterkapitel untersucht werden.

4.2.1 Methoden

In diesem Abschnitt werden nur Details zu den speziell für dieses System durchgeführten Simulationen behandelt. Die Herstellung der Strukturen erfolgte wie für die in Abschnitt 4.1.1 beschriebene Herstellung der Gitter auf einem ITO-Film. Optische Untersuchungen wurden mit der bereits beschriebenen Methode der Extinktionsspektroskopie durchgeführt (siehe Abschnitt 4.1.2), wobei bei allen

Messungen, auch bei denen mit dem Hybridsystem, die Transmission durch ein Glas/ITO-Substrat als Referenz diente.

Die Simulationen wurden ebenfalls mit der in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Methode durchgeführt. Simuliert wurde die Extinktion der plasmonischen Nanogitter und des Hybridsystems. Als Vergleich wurden auch Simulationen von Einzelstrukturen mit denselben Parametern wie die der Strukturen im Gitter (Linienbreite, Linienhöhe) durchgeführt. Die optischen Eigenschaften von Gold, DIP und ITO sind wiederum entsprechend berücksichtigt, wobei die optische Anisotropie des DIPs enthalten ist [Joh72, Hin12, Sop13]. Um die nicht perfekt kollimierte Beleuchtung in den Simulationen zu berücksichtigen, welche zu winkelabhängigen Effekten führen kann, wie im vorhergehenden Kapitel 4.1 gezeigt, wurden die Simulationen für den Winkelbereich von 0° - 3° in $0,5^\circ$ -Schritten durchgeführt. Die gezeigten simulierten Spektren sind jeweils eine ungewichtete Mittelung über diese Spektren.

In weiteren Simulationen wurde die Absorption im organischen Dünnsfilm weiter untersucht. Hierzu wurde die absorbierte Leistung im DIP-Film bestimmt. Es wurde das Absorptionsspektrum des organischen Films auf den Strukturen bestimmt und mit der Absorption in einem Diindenoperylenfilm mit 20 nm Dicke auf Glas/ITO-Substrat normiert. Die Form des DIP-Films auf den Strukturen ist schematisch in Abbildung A.9 (a) im Anhang gezeigt. Es wurde hier ebenfalls über den oben genannten Winkelbereich gemittelt. Außerdem wurden Simulationen zur räumlichen Verteilung des Nahfelds durchgeführt. Dazu wurde das Nahfeld 15 nm oberhalb der Substratoberfläche bei der halben Strukturhöhe (hier: 30 nm) über die gesamte Einheitszelle für senkrechten Einfall bestimmt (siehe Abbildung A.9 b im Anhang).

Diese beiden Untersuchungen der Absorptionsverstärkung im DIP-Film und der Nahfeldverteilung wurden auch jeweils für eine Einzelstruktur mit gleichen Dimensionen wie die Strukturen des Gitters bestimmt. Hierdurch können Effekte, die durch die Anordnung der Strukturen in einem Gitter entstehen, identifiziert werden. Diese Simulationen sind vergleichbar mit den Simulationen, welche in Kapitel 3.3 zur Bestimmung der Streuspektren plasmonischer Nanokegel vorgestellt wurden.

4.2.2 Optische Eigenschaften des Hybridsystems – Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.13 (a) ist eine REM-Aufnahme des untersuchten Gitters ohne den DIP-Film gezeigt. Die in der Bildunterschrift genannten Werte für die Linienbreite und die Periode sowie ihre Standardabweichungen gehen auf wenigstens jeweils zehn Messwerte zurück. Abbildung 4.13 (b) zeigt ein Extinktionsspektrum des DIP-Films auf Glas/ITO-Substrat ohne plasmonische Nanostrukturierung. Die typischen Absorptionsbanden mit dem HOMO-LUMO Übergang bei etwa 550 nm

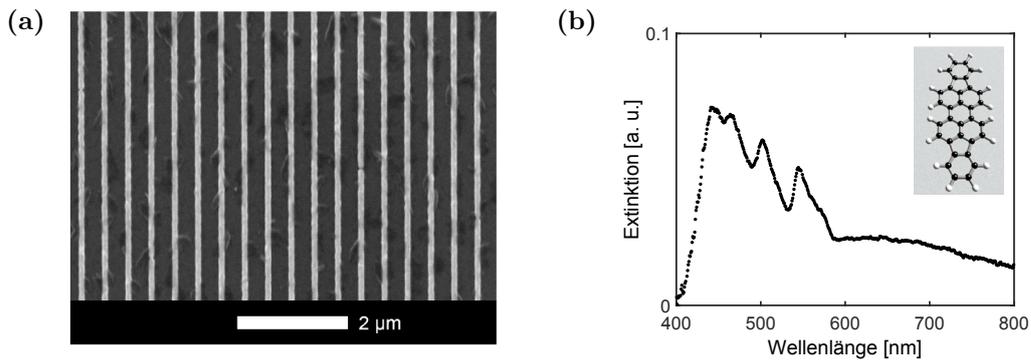


Abbildung 4.13: (a) REM-Aufnahme des Nanogitters mit einer Periode von 394 ± 1 nm, einer Linienbreite von 101 ± 6 nm und einer nominellen Höhe von 30 nm. (b) Extinktionsspektrum eines nominell 20 nm dicken DIP-Films (modifiziert aus [Gol16b]).

sind deutlich zu erkennen [Hei08, Hei10]. Nach diesem Spektrum dominiert in dem hier untersuchten Hybridsystem die Konfiguration des DIPs, bei welcher die lange Achse des Moleküls (siehe Einfügung Abb. 4.13 b) fast parallel zur Oberflächennormalen, mit einem mittleren Winkel von etwa 17° zu dieser, orientiert ist [Hei10].

In Abbildung 4.14 sind die Extinktionsspektren des Goldnanogitters ohne und mit DIP-Film polarisationsabhängig gezeigt. Es sind sowohl experimentelle Daten, als auch Simulationsergebnisse zu sehen. Bei letzteren wurde, wie oben erwähnt, über einen Einfallswinkel von 0° - 3° gemittelt. In Abbildung 4.14 (a) und (c) sind jeweils die experimentellen Ergebnisse für Beleuchtung mit TM- und TE-polarisiertem Licht für die Nanogitter und das Hybridsystem zu sehen. Die Ergebnisse der entsprechenden Simulationen der Extinktion sind in Abbildung 4.14 (b) und (d) gezeigt. Die experimentellen Daten sowie die Ergebnisse der Simulationen zeigen für TM-Polarisation eine klare Plasmonenresonanz bei ~ 650 nm, welche für das Hybridsystem, aufgrund des größeren Brechungsindex des DIP-Films gegenüber Luft, zu größeren Wellenlängen hin verschoben wird [Kre95]. Zusätzlich sind für das Hybridsystem bei etwa 555 nm und 595 nm in den experimentellen Daten und schwächer auch in den Simulationen zwei zusätzliche Extinktionsbanden zu erkennen. Diese Banden sind im System ohne den DIP-Film kaum sichtbar. Das experimentelle Spektrum für das Gitter ohne DIP-Film in Abbildung 4.14 (a) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Simulation in Abbildung 4.14 (b). Dagegen sind die zusätzlichen Extinktionsbanden für das Hybridsystem bei 555 nm und 595 nm im experimentellen Spektrum deutlich ausgeprägter als in der Simulation. Dennoch sind alle Eigenschaften des experimentellen Spektrums in den Simulationsergebnissen wiederzufinden (Vergleiche dazu auch Einfügungen für TM-Polarisation in Abb. 4.14 c und d).

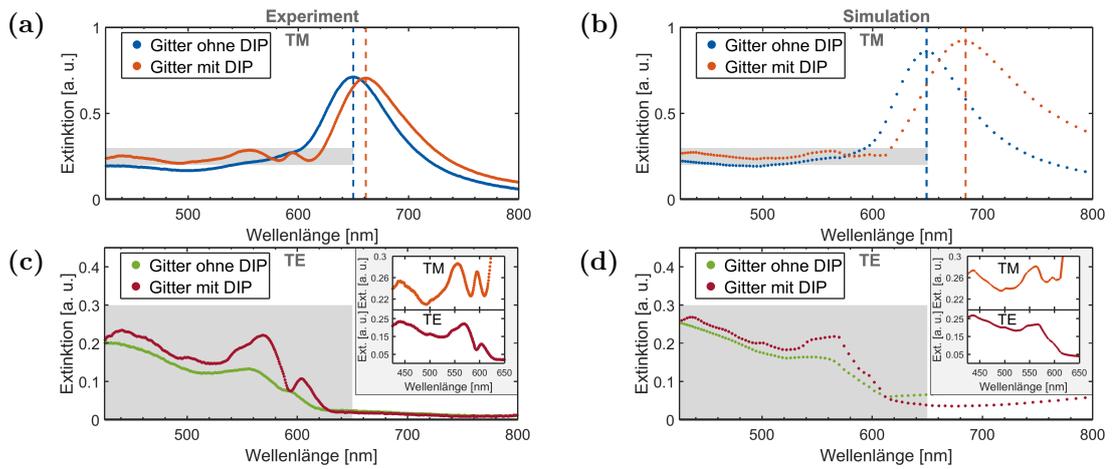


Abbildung 4.14: (a), (c) Experimentelle und (b), (d) simulierte Extinktionsspektren eines Nanogitters (Periode $p = 394$ nm, Linienbreite $w = 101$ nm, Linienhöhe $h = 30$ nm) ohne und mit einem dünnen DIP-Film (Filmstärke 20 nm), jeweils für TM- und TE-polarisierte Anregung. Die grauen Boxen in (a)-(d) von 425-650 nm markieren den Bereich, der in den Einfügungen jeweils bei TE-Polarisation gezeigt ist. Dort ist jeweils die Extinktion des Gitters mit DIP für TM-Polarisation (oben) und TE-Polarisation (unten) gezeigt. Die senkrechten, gestrichelten Linien in (a) und (b) markieren die Position der LSPR (modifiziert aus [Gol16b]).

Für TE-Polarisation wird keine lokalisierte Plasmonenresonanz angeregt, wie für die experimentellen Ergebnisse in Abbildung 4.14 (c) und auch für die Simulationsergebnisse in Abbildung 4.14 (d) zu sehen ist. In Abbildung 4.14 (c) ist für das Gitter ohne DIP-Film ein Anstieg der Extinktion für Wellenlängen < 610 nm zu beobachten. Für das Hybridsystem dagegen sind bei etwa 570 nm und 605 nm Extinktionsmaxima zu erkennen. Diese Extinktionsbanden erscheinen hier leicht rotverschoben gegenüber den zusätzlichen Maxima bei TM-Polarisation. Wie bei den Ergebnissen für TM-Polarisation sind auch hier diese Banden in den Simulationen schwächer ausgeprägt als im Experiment.

Es könnte sich hier um im Zusammenhang mit den Gitterresonanzen auftretende Effekte handeln. Die spektrale Aufspaltung dieses Effekts kann auf die nicht vollständig kollimierte Beleuchtung zurückgeführt werden, was zu einer, gegenüber der Situation mit senkrechter Beleuchtung, blauverschobenen und einer rotverschobenen Resonanz führt [Chr04] (siehe auch Abschnitt 4.1.4.2). Insgesamt sind wiederum alle Merkmale der experimentellen Kurven in den Simulationen wiederzufinden. Es bleibt festzuhalten, dass die Extinktion für beide Polarisationen im Wellenlängenbereich von 540-580 nm, also nahe des HOMO-LUMO-Übergangs des DIPs, für das Hybridsystem deutlich zunimmt. Ob es sich hier um eine Absorptionsverstärkung im DIP-Film handelt, soll in Folgenden durch Ersetzung des Diindenoperylens durch einen Aluminiumoxidfilm untersucht werden. Alumi-

niunoxid wurde als Material zum Vergleich mit DIP gewählt da die Realteile der Permittivitäten im untersuchten Wellenlängenintervall ähnlich sind (DIP: ~ 3 , Al_2O_3 : $\sim 2,6-3,2$)^{2,3}, aber der Imaginärteil der Permittivität für Aluminiumoxid vernachlässigbar ist [Cox64, Fre98, Zha03, Hei08]. Somit können mögliche Absorptionseffekte im DIP-Film lokalisiert werden. Dazu wurde der DIP-Film mit einem Sauerstoffplasma entfernt und nominell 20 nm Aluminiumoxid mit Hilfe von Elektronenstrahlverdampfung aufgebracht.

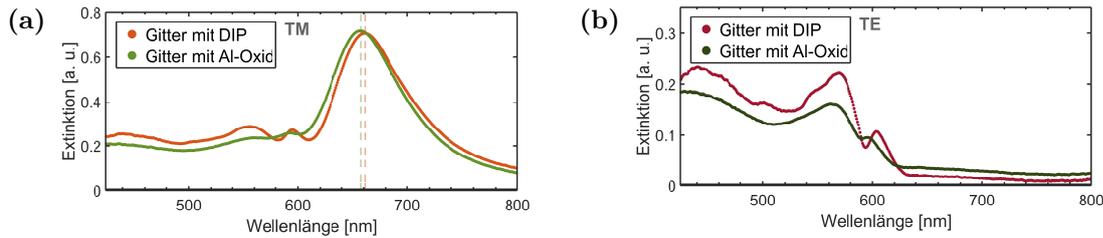


Abbildung 4.15: Vergleich der experimentellen Extinktion eines plasmonischen Nanogitters mit einem nominell 20 nm dicken Diindenoperylenfilm und desselben Gitters mit einem Aluminiumoxidfilm der Dicke von nominell 20 nm. Es sind jeweils Kurven für (a) TM-Polarisation und (b) TE-Polarisation gezeigt (modifiziert aus [Gol16b]).

In Abbildung 4.15 sind die Ergebnisse der Extinktionsmessungen für das Gitter mit einem Aluminiumoxidfilm zusammen mit dem Ergebnis für das Nanogitter mit einem DIP-Film gleicher Filmdicke gezeigt. Wiederum wurden die Messungen für TM- und TE-polarisierte Anregung durchgeführt. Für TM-Polarisation lassen sich die oben erwähnten ähnlichen Realteile der Permittivität durch die Positionen der Plasmonenresonanzen der beiden Systeme beobachten. Beide Resonanzen treten bei etwa 660 nm auf. Dagegen zeigen die Spektren der beiden Systeme für beide Polarisationen bei kleineren Wellenlängen deutliche Unterschiede. Die Extinktion für den Wellenlängenbereich von 540-580 nm ist für das System mit einem Aluminiumoxidfilm deutlich schwächer als für das Hybridsystem mit DIP. Dies kann als Hinweis für einen Absorptionseffekt im DIP-Film gewertet werden. Es ist festzustellen, dass die Steigerung der Extinktion für das Hybridsystem mit DIP gegenüber dem Nanogitter mit Aluminiumoxid im Wellenlängenbereich des HOMO-LUMO-Übergangs des Diindenoperylens stärker ist als für die weiteren Absorptionsbanden des DIPs (vergleiche auch Abb. 4.13 b). Die Gewichtung dieser Banden scheint sich im Hybridsystem von der Gewichtung des reinen DIP-Films zu unterscheiden, wie durch Vergleich der Spektren für den DIP-Film in Abbildung

²Beim DIP wird die Komponente der Permittivität betrachtet, die nach der oben erwähnten Orientierung der Moleküle bei senkrechtem Einfall die optischen Eigenschaften des Films dominiert.

³Der Realteil der Permittivität des Aluminiumoxids wurde aus dem Realteil des Brechungsindex bei Vernachlässigung von Absorptionseffekten abgeschätzt ($\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = n^2$). Der Imaginärteil des Brechungsindex beträgt z. B. nach [Zha03] $\kappa \sim 10^{-5}$.

4.13 (b) und für das Hybridsystem in 4.15 zu erkennen ist.

Um den möglichen Zusammenhang dieses Effekts mit den Gitterresonanzen weiter zu untersuchen, wurden weitere Simulationen durchgeführt, bei welchen die relative Absorption im DIP-Film bestimmt wurde (Abb. 4.16). Dazu wurde die simulierte Absorption im DIP-Film auf einem Nanogitter mit der simulierten Absorption in einem planaren DIP-Film auf Glas/ITO-Substrat normiert. Die Form des DIP-Films auf den Gittern ist in Abbildung A.9 (a) im Anhang gezeigt. Die gezeigten Ergebnisse in Abbildung 4.16 sind wiederum der Mittelwert aus dem Beleuchtungswinkelintervall von 0° - 3° . Diese Simulationen wurden auch für eine Einzelstruktur mit den gleichen Dimensionen wie die der einzelnen Gitterlinien durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16 gezeigt. Die Simulationen für TM-Polarisation zeigen neben der starken relativen Absorptionsverstärkung bei der Plasmonenresonanz bei etwa 690 nm ein weiteres Maximum bei etwa 550 nm. Das Spektrum der relativen Absorption im DIP-Film für das Modell mit der Einzelstruktur zeigt dabei einen ähnlichen Verlauf wie für das Modell des Gitters. Hauptsächlich unterscheiden sich die beiden Spektren in einer breiteren und schwächeren Verstärkung für die Einzelstruktur im Wellenlängenbereich der lokalisierten Plasmonenresonanz.

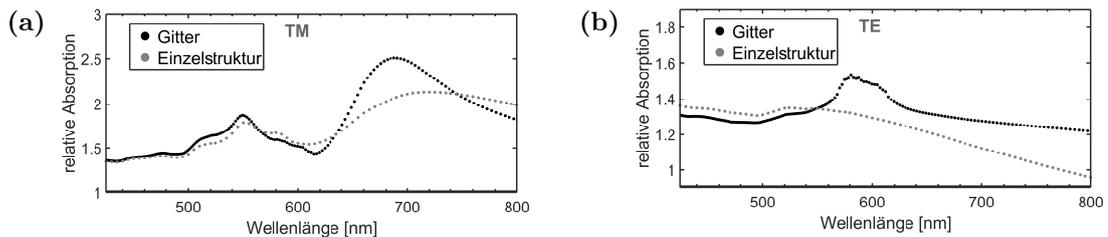


Abbildung 4.16: Simulierte relative Absorption im DIP-Film auf einem Nanogitter (Periode $p = 394$ nm, Linienbreite $w = 101$ nm, Linienhöhe $h = 30$ nm) und einer Einzelstruktur gleicher Linienbreite und Höhe, jeweils für TM- und TE-Polarisation (modifiziert aus [Gol16b]).

Für TE-Polarisation ist für das Ergebnis der Nanogitter ein Maximum für die spektrale Position der Gitteranomalie bei etwa 560-620 nm zu sehen. Die Peaks innerhalb des Maximums sind auf den Verlauf der relativen Absorption für die einzelnen Beleuchtungswinkel zurückzuführen, über welche gemittelt wird. Für die Einzelstruktur ist kein Maximum in diesem Wellenlängenbereich festzustellen. Gegenüber der Situation bei TM-Polarisation unterscheiden sich hier die Spektren für das Gitter und die Einzelstruktur deutlich. Für die Einzelstruktur ist die relative Absorption für Wellenlängen kleiner 540 nm etwas größer, wohingegen die relative Absorption für das Gitter für Wellenlängen größer 540 nm deutlich die relative Absorption für die Einzelstruktur übersteigt, mit dem genannten Maximum zwischen 560-620 nm. Weiter ist dieses Maximum gegenüber dem Maximum bei TM-Polarisation bei etwa 550 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Das könnte das

Verhalten der Spektren der Extinktion in Abbildung 4.14 erklären, wo die Extinktionsbanden in diesem Wellenlängenbereich für TM- und TE-Polarisation auch dieses Verhalten zeigen. Dies könnte somit auf unterschiedliche Wellenlängenbereiche der Absorptionsverstärkung im DIP-Film für TM- und TE-Polarisation zurückgeführt werden.

Da die relative Absorptionsverstärkung im DIP-Film für TM-Polarisation bei der Einzelstruktur und dem Gitter sehr ähnlich ist, aber für TE-Polarisation deutliche Unterschiede zeigt, ist von unterschiedlichen Mechanismen auszugehen. Um dies weitergehend zu untersuchen, wurde das Nahfeld 15 nm oberhalb der Substratoberfläche in der Simulation über die gesamte Periode bestimmt (siehe Anhang Abb. A.9 b). Die Simulationen wurden für senkrechten Einfall jeweils für TM- und TE-Polarisation bei einem Gitter ohne DIP-Film durchgeführt. Zum Vergleich wurden auch Simulationen für Einzelstrukturen vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.17 gezeigt, wobei sich jeweils bei Position 0 die Mitte der 101 nm breiten Goldlinie befindet. Die Ergebnisse zeigen jeweils farb- und topographiekodiert (linke Spalte in Abb. 4.17) bzw. farbkodiert (rechte Spalte in Abb. 4.17) räumlich und spektral aufgelöst die relative Nahfeldverteilung. Das relative Nahfeld wurde berechnet, indem der Betrag des elektrischen Feldes an der jeweiligen Position aus der Simulation mit Goldstruktur mit dem jeweiligen Wert im Modell ohne Goldstruktur normiert wurde.

Für TM-Polarisation ist eine Nahfeldverstärkung an den Strukturen im Gitter (Abb. 4.17 a und b) und für die Einzelstruktur zu sehen (Abb. 4.17 c und d). Die Verstärkung für die Einzelstruktur ist dabei etwas schwächer, jedoch auch spektral konstanter. Dieses Ergebnis deckt sich sehr gut mit der Beobachtung für die Absorptionsverstärkung in Abbildung 4.16 (a). Die Absorptionsverstärkung im DIP-Film bei etwa 550 nm dagegen kann durch die leichte Nahfeldverstärkung an der Struktur in diesem Wellenlängenbereich erklärt werden, welche sowohl für das Gitter als auch für die Einzelstruktur auftritt.

Für TE-polarisierte Anregung ist das Feld zwischen den Strukturen generell höher als nahe der Strukturen. Für das Nanogitter in Abbildung 4.17 (e) und (f) ist außerdem eine nicht an den Strukturen lokalisierte schmalbandige maximale Feldverstärkung zwischen den Strukturen bei etwa 600 nm zu erkennen. Da dieser Effekt für die Einzelstruktur (Abb. 4.17 g und h) nicht auftritt, steht diese vermutlich im Zusammenhang mit der substratseitigen Gitteranomalie, die nach den Diskussionen und Ergebnissen aus den Abschnitten 2.7 und 4.1.4.2 bei dieser Wellenlänge zu erwarten ist [Ray07a, Ray07b, Chr04]. Für nicht senkrechten Einfall sind zwei solche Maxima zu erwarten, wobei ein Maximum blauverschoben und ein Maximum rotverschoben gegenüber der Situation bei senkrechtem Einfall ist [Ray07a, Ray07b, Chr04]. Diese nicht an der Struktur lokalisierte Nahfeld-

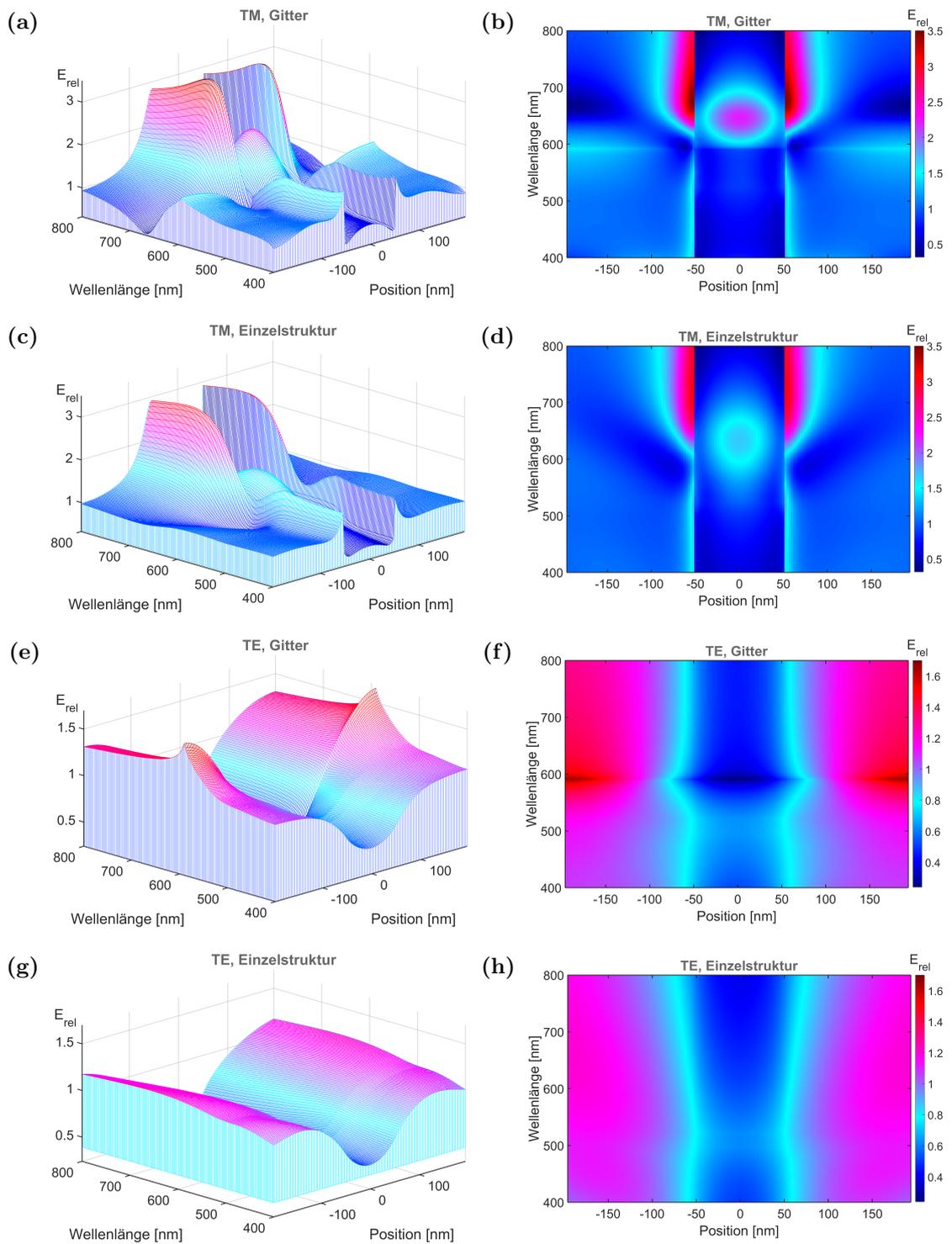


Abbildung 4.17: Simulierte, räumlich aufgelöste relative Nahfeldstärke einer Struktur im Gitter und einer Einzelstruktur für verschiedene Anregungspolarisationen. Die relative Feldstärke E_{rel} ist entlang einer Linie bestimmt, welche sich 15 nm oberhalb des Substrats bei der halben Strukturhöhe befindet (modifiziert aus [Gol16b]).

verstärkung kann die Absorptionsverstärkung im DIP-Film in Abbildung 4.16 (b) für TE-Polarisation erklären. Für TM-Polarisation ist diese schmalbandige Feldverstärkung ebenfalls zu beobachten (Abb. 4.17 a und b), jedoch ist diese gegenüber der an der Struktur lokalisierten Nahfeldverstärkung bei 680 nm und 550 nm geringer.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass sowohl bei TM- als auch bei TE-polarisierter Anregung eine verstärkte Absorption im DIP-Film bei der Absorptionsbande des DIPs bei etwa 550 nm beobachtet werden kann. Diese Steigerung der Absorption kann nach den hier gezeigten Ergebnissen für TM-polarisierte Anregung vorwiegend auf lokalisierte Nahfeldeffekte an den Strukturen und für TE-polarisierte Anregung auf eine gitterinduzierte, delokalisierte Nahfeldverstärkung zwischen den Strukturen zurückgeführt werden.

4.2.3 Zusammenfassung und Ausblick – Hybridsystem

In diesem Abschnitt wurden Ergebnisse der Untersuchung eines Hybridsystems aus einem planaren plasmonischen Nanogitter und einem etwa 20 nm dicken Diindenoperylen-Film präsentiert. Die optischen Eigenschaften wurden mit Hilfe von Extinktionsmessungen und Simulationen untersucht. Die Absorptionsbanden des DIPs liegen dabei bei kleineren Wellenlängen als die lokalisierte Plasmonenresonanz der einzelnen Linien des Goldnanogitters. Die Ergebnisse der Extinktionsmessungen und der dazugehörigen Simulationen zeigen eine gute Übereinstimmung. In den Daten der experimentellen optischen Untersuchungen des Hybridsystems ist eine verstärkte Extinktion im Wellenlängenbereich des HOMO-LUMO-Übergangs des DIPs zu erkennen. Dieses Ergebnis wurde mit Hilfe von Untersuchungen am selben Gitter, wobei der DIP-Film durch einen Aluminiumoxidfilm der gleichen Dicke ersetzt wurde, überprüft, um Absorptionseffekte im DIP-Film zu identifizieren. Weiter wurden in Simulationen die relative Absorption im DIP-Film für DIP auf Gittern und auf Einzelstrukturen bestimmt. Die Ergebnisse zeigen eine verstärkte Absorption im DIP durch das Nanogitter für Wellenlängen kleiner der Plasmonenresonanz. Die Ursache dieser verstärkten Absorption ist polarisationsabhängig. Für TM-polarisierte Anregung scheint eine lokalisierte Feldverstärkung Ursache der Absorptionsverstärkung zu sein, welche für Nanogitter und Einzelstrukturen auftritt. Für TE-Polarisation hängt die Absorptionsverstärkung mit der delokalisierten Feldverstärkung zwischen den Gitterlinien zusammen, die gitterinduziert ist und für Einzelstrukturen nicht auftritt. Die hier gezeigten Ergebnisse zeigen erstmals die Untersuchung eines Hybridsystems aus dem organischen Halbleiter Diindenoperylen und einem plasmonischen Nanogitter, in welchem sich parallele Gitterresonanzen ausbilden können. Die gitterinduzierte Absorptionsverstärkung wurde hier hauptsächlich bei TE-polarisierter Anregung erreicht. Für weiterführende

Untersuchungen kann durch geeignete Wahl der Parameter des Gitters und der Einzelstrukturen die parallele Gitterresonanz für TM-Polarisation verstärkt werden [Chr04, Vit14]. Um eine Gitterresonanz zu erreichen, die bei Wellenlängen größer der LSPR liegt und sich gleichzeitig im Wellenlängenbereich der Absorptionsbanden des Diindenoperylens befindet, müssen andere Metalle, wie Silber oder Aluminium, bei der Herstellung der Nanogitter genutzt werden.

4.3 Planare plasmonische Nanogitter in organischen Photovoltaikzellen

In Erweiterung zu dem im vorherigen Unterkapitel untersuchten Hybridsystem aus einem plasmonischen Nanogitter und einem organischen Halbleiter werden im Folgenden vollständige organische Photovoltaikzellen mit plasmonischen Nanogittern betrachtet. Ziel ist die Verstärkung der Absorption in den organischen Filmen durch plasmonische Nanogitter [Atw10, Gan13]. Dazu wurden, wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, auf Substraten aus Glas mit einem ITO-Film plasmonische Nanostrukturen hergestellt. Der ITO-Film besitzt hierbei eine Dicke von etwa 145 nm, um eine ausreichende Leitfähigkeit für die photovoltaische Anwendung sicherzustellen. Durch die Kombination von in Gittern angeordneten Nanostrukturen und einem ITO-Film dieser Dicke können sich, wie oben erwähnt, zusätzlich zu den lokalisierten Plasmonenmoden auch Wellenleitermoden im ITO-Film bzw. Hybridmoden ausbilden [Lin01, Chr03, Chr04, Lin05, Zen09]. Diese Moden können auch Auswirkungen auf die Absorptionseigenschaften photovoltaischer Zellen mit solchen Nanogittern haben, wie in diesem Unterkapitel diskutiert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Solarzellen mit Goldstrukturen und Zellen mit Silberstrukturen untersucht, deren Herstellung und Eigenschaften im Folgenden vorgestellt werden.

4.3.1 Methoden

In diesem Unterabschnitt sollen die Methoden zur Herstellung der Nanogitter und ihrer Passivierung, die Herstellung der organischen Photovoltaikzellen und die dazugehörigen Simulationen zusammenfassend vorgestellt werden. Die Herstellung und Charakterisierung der Nanogitter unterscheiden sich nicht von den bisherigen Methoden. Detaillierte Informationen hierzu sind daher in den vorhergehenden Abschnitten zu finden.

4.3.1.1 Herstellung, Passivierung und Charakterisierung der plasmonischen Nanogitter

Die Herstellung der plasmonischen Nanogitter erfolgte auf kommerziellen Glas/ITO-Substraten mit einem 145 nm dicken ITO-Film. Die Herstellung der ITO-Elektroden aus dem ITO-Film wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfgang Brütting vorgenommen. Plasmonische Nanostrukturen wurden im Rahmen dieser Arbeit als $1 \times 1 \text{ mm}^2$ Gitter, bestehend aus $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Untergittern, auf diesen 1 mm breiten ITO-Elektroden gefertigt. Die Herstellung erfolgte mit Hilfe von Elektronenstrahlolithographie, thermischem Verdampfen und des Lift-off-Verfahrens

(siehe Abschnitt 4.1.1). Neben Strukturen aus Gold wurden auch Silberstrukturen realisiert. Da diese Strukturen, wie in Kapitel 3 diskutiert, an Luft nicht stabil sind, wurden sie durch einen zusätzlichen, 8-9 nm dicken, ITO-Film passiviert. Dieser Film wurde in einem Sputtervorgang, ähnlich dem Passivierungsverfahren mittels Aluminiumoxid (siehe Abschnitt 3.2), aufgebracht (Druck: $3,0 \cdot 10^{-3}$ mbar, Leistung: 20 W, Zeit: 2 min 30 s, Leybold Univex 300). Anschließend können die geometrischen Eigenschaften der Strukturen mit Hilfe des REMs kontrolliert werden und die optischen Eigenschaften der hergestellten Strukturen mittels Extinktionsspektroskopie bestimmt werden. Solche Spektren und dazugehörige Simulationen der optischen Eigenschaften sind im Anhang in Abbildung A.11 zu finden.

4.3.1.2 Herstellung und Charakterisierung der organischen Photovoltaikzellen

Das Aufbringen des organischen Filmsystems und damit die eigentliche Herstellung der organischen Solarzellen erfolgte durch Dr. Mark Gruber und Theresa Linderl aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfgang Brütting. Weiter wurde dort die Charakterisierung der Zellen durch Aufnahmen von Strom-Spannungs-Kennlinien und spektral aufgelösten externen Quanteneffizienzmessungen vorgenommen. Diese Charakterisierungsmethoden werden z. B. in [Kir11] vorgestellt. Die Herstellung ähnlich aufgebauter Zellen ist in [Wag10b] beschrieben. Die für diese Arbeit hergestellten Zellen bestehen aus dem folgenden Filmsystem, wobei die nominelle Filmdicke jeweils in Klammern genannt ist: PDOT:PSS bzw. HIL1.3 (30-40 nm), α -NPD (9 nm), DIP (20 nm), C₆₀ (45 nm) und BCP (5 nm). Beim Metallkontakt handelt es sich um einen 100 nm dicken Aluminiumfilm (Aufbau der Zelle siehe auch Anhang Abb.A.10). Weiteres zum verwendeten Materialsystem ist in [Wag10b, Gro14] zu finden.

4.3.1.3 Simulation der optischen Eigenschaften von Nanogittern auf einem ITO-Wellenleiter und der optischen Eigenschaften von organischen Photovoltaikzellen mit plasmonischen Nanostrukturen

Für die Bestimmung der optischen Eigenschaften plasmonischer Strukturen, welche in organische Solarzellen integriert wurden und für die Bestimmung optischer Eigenschaften von vollständigen organischen Photovoltaikzellen wurden Simulationen durchgeführt. Für diese Simulationen wurde ein ähnliches Modell mit periodischen Randbedingungen wie in Abschnitt 4.1 verwendet. In den Simulationen der Strukturen ohne die organischen Filme ist lediglich die Dicke des ITO-Films auf 145 nm angepasst. Der Aufbau der Simulationen vollständiger organischer Photovoltaikzellen ist gegenüber diesen Simulationen invertiert, da die elektromagnetische Welle

hier durch das Glas/ITO-Substrat einfällt, entsprechend der Situation für eine Solarzelle. Die organischen Materialien sind als planare Filme mit ihrer nominellen Dicke, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, berücksichtigt (siehe auch Abbildung A.10 im Anhang).

Die optischen Eigenschaften der Materialien stammen für die Metalle Gold und Silber aus [Joh72] und für ITO von [Sop13]. Der Realteil des Brechungsindex des PDOT:PSS-Derivats HIL1.3 wurde durch den Brechungsindex des Polymers PMMA (Polymethylmethacrylat, $n_{\text{PMMA}} \sim 1,5$) angenähert [Szc13] (Brechungsindex PDOT:PSS siehe [She09]). Der Imaginärteil des Brechungsindex für dieses Material wurde vernachlässigt. Die optischen Eigenschaften des α -NPDs (siehe z. B. [Her05]) wurden durch die Eigenschaften von ITO [Sop13] angenähert ($n_{\text{ITO}} \sim 1,8-2,1$). Die optischen Eigenschaften für C_{60} und BCP wurden aus [Ren91] und [Dat10] abgeschätzt, die des Aluminiums stammen von [Rak98]. Bei den optischen Eigenschaften von DIP wurde dessen optische Anisotropie entsprechend den Ergebnissen aus der Literatur berücksichtigt [Hei08]. Insgesamt stellen die in den Simulationen verwendeten optischen Eigenschaften der verschiedenen Materialien teilweise nur eine Annäherung an die tatsächlichen optischen Eigenschaften dar, was jedoch ausreicht, um das experimentelle Verhalten der Zellen mit Hilfe der Simulationen nachzuvollziehen.

Bei den Simulationen der optischen Eigenschaften der Strukturen auf dem ITO-Wellenleiter ohne das organische Filmsystem wurde die Extinktion bestimmt. Für die vollständige Zelle kann in den Simulationen die Absorption in den einzelnen organischen Filmen bestimmt werden. Hier ist im Besonderen die Absorption im DIP und C_{60} als Elektronendonator- und Elektronenakzeptorschicht interessant. Weiter kann aber auch die absorbierte Leistung in den Metallstrukturen untersucht werden, um entsprechende Verluste durch plasmonische Strukturen bestimmen zu können.

Für die spektrale Darstellung in den folgenden Abschnitten entspricht die dargestellte relative Absorption dem Verhältnis der absorbierten Leistung zur Ausgangsleistung. Bei den Abbildungen, in welchen die relative Absorption in Abhängigkeit der Periode bzw. Gitterlinienbreite dargestellt ist, handelt es sich bei der relativen Absorption um die Absorption im entsprechenden organischen Film in einer Zelle mit Nanostrukturen, relativ zur Absorption in einem organischen Film gleicher Filmdicke in einer Zelle ohne Nanostrukturierung.

4.3.2 Au-Nanogitter in OPV-Zellen

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen und die Ergebnisse der Simulationen für Zellen mit Goldstrukturen bzw. Goldfilmen

vorgestellt. Experimentell gelang nur die Realisierung einer vollständigen Zelle mit einem durchgehenden Goldfilm. In Abbildung 4.18 sind die experimentellen

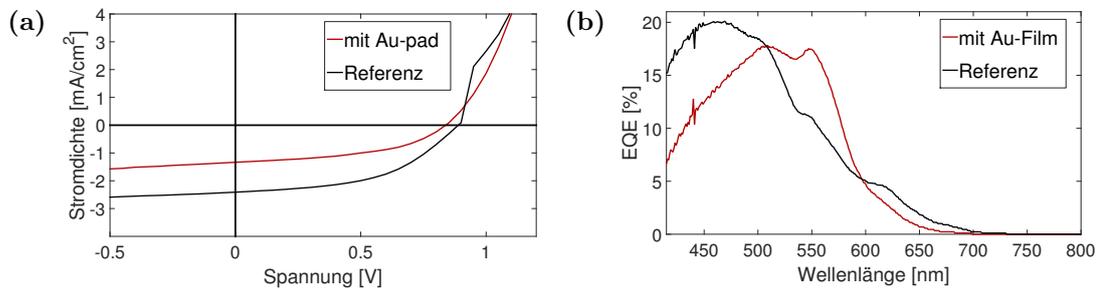


Abbildung 4.18: In (a) ist die I-U-Kennlinie einer OPV-Zelle mit einem Au-Film auf der ITO-Elektrode und einer Referenzzelle gezeigt, (b) zeigt die dazugehörigen Spektren der externen Quanteneffizienz. (Gemessen von Theresa Linderl, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Wolfgang Brütting, Universität Augsburg)

Ergebnisse für diese Zelle gezeigt. Für die I-U-Kennlinie dieser Zelle in Abbildung 4.18 (a) ist ein deutlich geringerer Kurzschlussstrom gegenüber einer Referenzzelle zu erkennen. Die externe Quanteneffizienz einer Zelle mit Goldfilm (Abb. 4.18 b) ist gegenüber einer Referenzzelle ohne Gold für Wellenlängen < 508 nm und > 595 nm reduziert. Speziell für Wellenlängen kleiner als 470 nm ist eine deutliche Reduzierung der externen Quanteneffizienz gegenüber einer Referenzzelle zu erkennen. Für das Wellenlängenintervall von 508-595 nm ist dagegen eine verstärkte externe Quanteneffizienz zu beobachten.

In den Abbildungen 4.19 und 4.20 sind die Ergebnisse der Simulationen der optischen Eigenschaften der Solarzellen gezeigt. In diesen Abbildungen sind jeweils in (a) und (b) die Absorptionsspektren im DIP bzw. C_{60} mit und ohne Goldfilm, sowie das Absorptionsspektrum im Goldfilm gezeigt. Die Abbildungen 4.19 (c) und (d) zeigen die simulierte relative Absorption im DIP für TM- und TE-Polarisation bei einer Wellenlänge von 545 nm für verschiedene Gitterperioden und Gitterlinienbreiten des Nanogitters. Hierbei entspricht eine Periode von 160 nm mit einer Linienbreite von 160 nm quasi einem geschlossenen Film. In den Abbildungen 4.19 (e) und (f) sowie 4.20 (c) und (d) sind ebenfalls die relative Absorption im DIP bzw. C_{60} in Abhängigkeit der Gitterperiode und der Gitterlinienbreite für die unterschiedlichen Polarisationen gezeigt. Hier handelt es sich jedoch um die integrierte relative Absorption im Wellenlängenintervall von 415-704 nm für DIP und von 415-566 nm für C_{60} .

Für die Absorption im DIP-Film in Abbildung 4.19 (a) und (b) ist für Au-Film und Au-Gitter eine Verstärkung der Absorption relativ zu einer Zelle ohne Gold im Wellenlängenintervall von 510-575 nm zu erkennen. Bei Wellenlängen größer als 575 nm und Wellenlängen kleiner als 510 nm ist dagegen eine verminderte

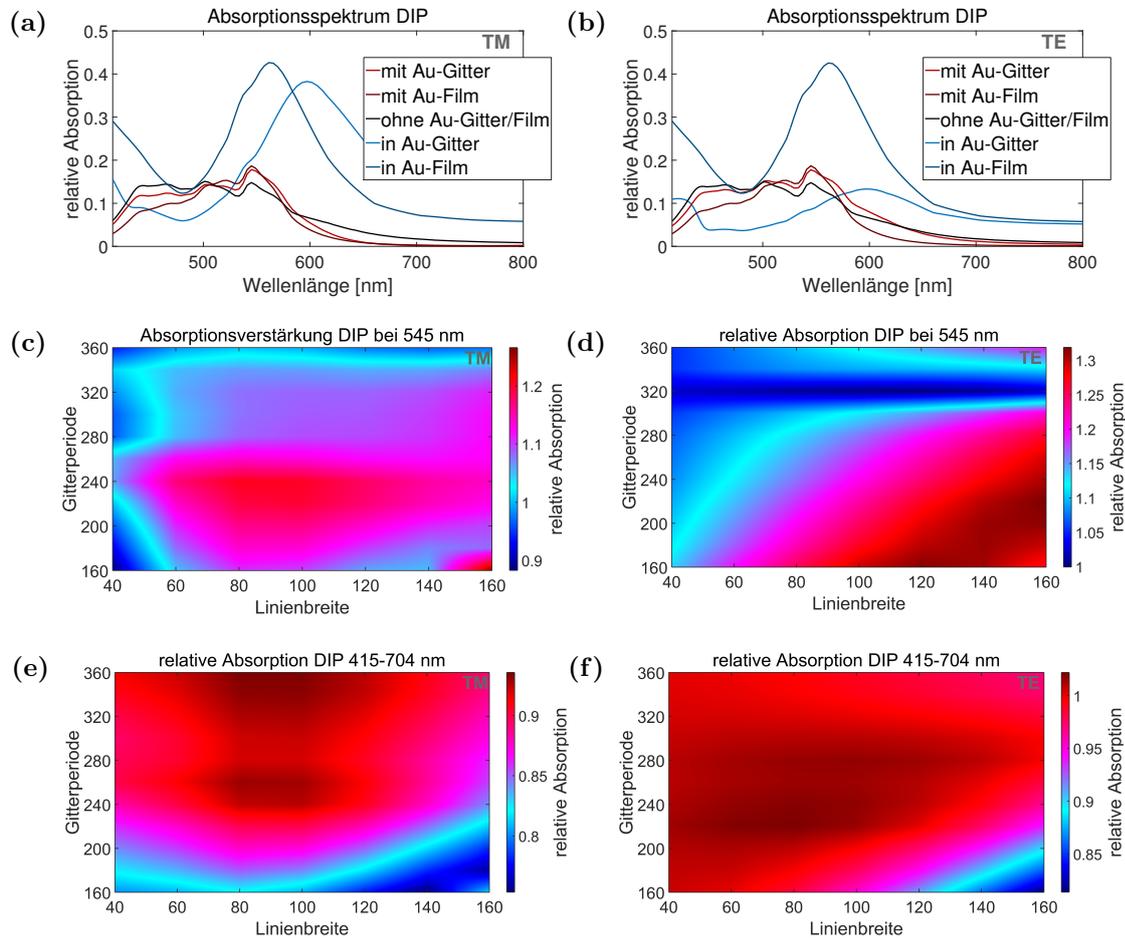


Abbildung 4.19: In (a) und (b) sind für TM- bzw. TE-Polarisation die simulierten Spektren der relativen Absorption im DIP-Film einer OPV-Zelle für eine Zelle mit einem Au-Film, eine Zelle mit einem Au-Gitter und eine Zelle ohne Au-Film/Gitter zu sehen. Außerdem ist die relative Absorption im Au-Film/Gitter selbst gezeigt. Das Au-Gitter hat eine Periode von 240 nm und eine Linienbreite von 100 nm. (c) und (d) zeigen die Absorptionsverstärkung im DIP-Film bei 545 nm für TM- und TE-Polarisation, in (e) und (f) die Absorptionsverstärkung für die integrierte Absorption von 415-704 nm. Die Werte wurden für Perioden von 160-360 nm und Linienbreiten von 40-160 nm jeweils in 20 nm-Schritten bestimmt und linear interpoliert.

Absorption im DIP-Film relativ zu einer Referenzzelle zu beobachten. Für kleine Wellenlängen ergibt sich eine Verminderung um bis zu $\sim 50\%$. Dies kann auf die Absorption im Goldfilm zurückgeführt werden, welche für kleinere Wellenlängen, auch aufgrund intrinsischer Goldeigenschaften [Joh72], ansteigt (siehe Abb. 4.19 a und b).

Der Verlauf der simulierten Absorption im DIP-Film in Abhängigkeit der Gitterperiode und Gitterlinienbreite in Abbildung 4.19 (c)-(f) zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom betrachteten Spektralbereich. Wird nur die relative Absorption bei 545 nm im DIP berücksichtigt (Abb. 4.19 c und d), so unterscheidet sich dieses Ergebnis stark vom Ergebnis für die relative Absorption bei Berücksichtigung des Wellenlängenbereichs von 415-704 nm (Abb. 4.19 e und f). Bei TM-Polarisation ist die relative Absorption bei 545 nm für Linienbreiten größer als 60 nm und Perioden kleiner als 340 nm immer > 1 , mit einem Maximum für eine Linienbreite von 70-110 nm und eine Periode von 230-240 nm. Für kleine Strukturgrößen ergibt sich eine deutliche Verminderung der relativen Absorption. Für TE-Polarisation ist die Absorption im DIP-Film bei 545 nm, unabhängig der Gitterperiode und Gitterlinienbreite, immer ≥ 1 . Es zeigt sich eine maximale Verstärkung für Perioden von 160-240 nm und Linienbreiten größer als 100 nm. Weiter sind die Auswirkungen des ITO-Wellenleiters deutlich zu erkennen. Für eine Periode von etwa 320 nm ist eine Verminderung der relativen Absorption im DIP-Film im Vergleich zum Maximalwert in Abbildung 4.19 (d), unabhängig von der Gitterlinienbreite, zu erkennen. Dies kann auf Anregung einer Wellenleitermode im ITO-Film für diese Periode bei einer Wellenlänge von etwa 545 nm zurückgeführt werden [Chr03].

Betrachtet man die relative Absorption im DIP über den Wellenlängenbereich von 415-704 nm, so ist für TM-Polarisation dieser Wert im betrachteten Perioden- und Linienbreitenbereich immer < 1 . Für eine stärkere Oberflächenbedeckung mit Goldstrukturen sinkt die relative Absorption hier deutlich ab. Bei TE-Polarisation gibt es zwar ein lokales Maximum für Perioden von etwa 220-280 nm mit Werten der relativen Absorption > 1 , jedoch nimmt hier ebenfalls tendenziell die relative Absorption im DIP-Film für eine größere Flächenbedeckung mit Gold ab. Dieses Verhalten lässt sich mit der spektralen Darstellung in Abbildung 4.19 (a) erklären. Dort ist zwar eine verstärkte relative Absorption im DIP-Film um 545 nm zu erkennen, jedoch ist für größere und besonders für kleinere Wellenlängen unterhalb 510 nm eine Verringerung der relativen Absorption zu sehen. Dies führt zu deutlich kleineren Werten der relativen Absorption bei Betrachtung des Wellenlängenbereichs von 415-704 nm.

Für die Absorption in C_{60} in Abbildung 4.20 (a) und (b) ist ebenfalls eine Verstärkung im Wellenlängenintervall von 510-560 nm zu erkennen (HOMO-LUMO $C_{60} \sim 653$ nm [Sai91]), jedoch ergibt sich auch eine starke Absorptionsverminde-

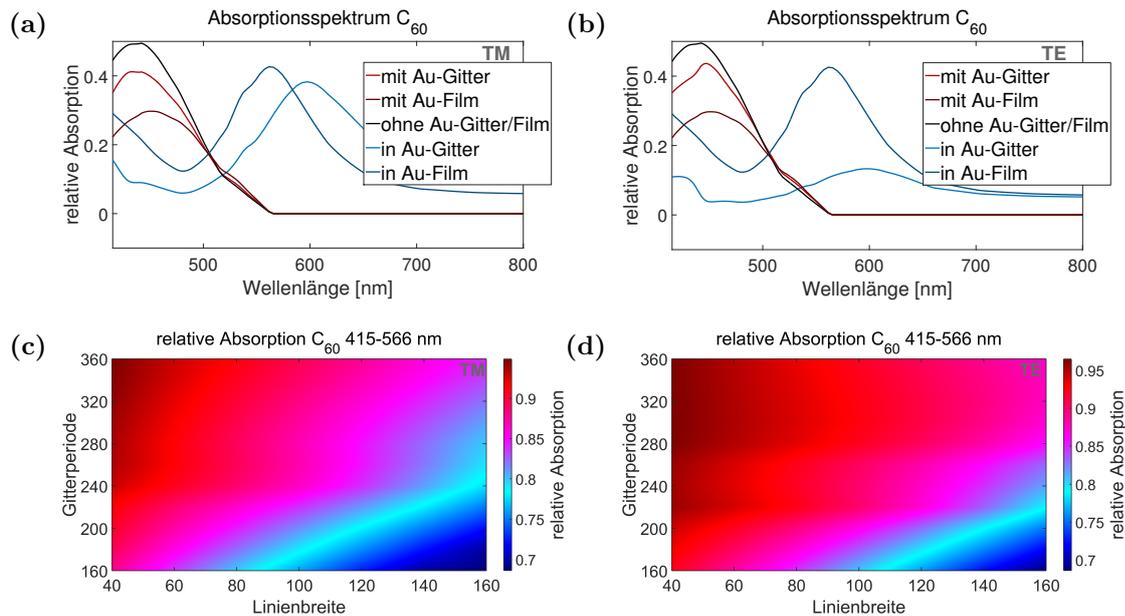


Abbildung 4.20: In (a) und (b) sind für TM- bzw. TE-Polarisation die simulierten Spektren der relativen Absorption im C_{60} -Film einer OPV-Zelle für eine Zelle mit und eine Zelle ohne Au-Nanogitter/Film sowie die relative Absorption im Au-Gitter/Film selbst gezeigt. Das Au-Gitter hat eine Periode von 240 nm und eine Linienbreite von 100 nm. (c) und (d) zeigen die Absorptionsverstärkung im C_{60} -Film für die integrierte Absorption von 415-566 nm, für Perioden von 160-360 nm und Linienbreiten von 40-160 nm. Die Werte wurden hier ebenfalls für Perioden von 160-360 nm und Linienbreiten von 40-160 nm jeweils in 20 nm-Schritten bestimmt und linear interpoliert.

rung für kleinere Wellenlängen. So fällt die relative Absorption bei 415 nm bei der Zelle mit einem Goldfilm auf etwa die Hälfte des Wertes der Referenzzelle ab. Die Simulationsergebnisse in Abbildung 4.20 (c) und (d) zeigen, dass sowohl für TM- als auch TE-polarisierte Anregung die relative Absorption im C_{60} -Film unabhängig von der angenommenen Periode und Linienbreite immer kleiner als die Absorption in einer Referenzzelle ist. Dabei nehmen die Absorptionsverluste mit der Reduzierung der Goldfläche in der Zelle ab, was auf die geringere Absorption im Metall zurückgeführt werden kann. Der Verlauf der Absorption im C_{60} -Film in Abhängigkeit der Gitterperiode und Linienbreite ist nach diesen Ergebnissen weniger stark von der Polarisation abhängig als für die Absorption im DIP. Hier scheint eher, wie oben erwähnt, die mit Metall bedeckte Fläche bzw. das Metallvolumen entscheidend für den Wert der relativen Absorption zu sein.

Insgesamt können die Ergebnisse der Simulationen zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse beitragen. Der Goldfilm führt nach den Simulationen zu einer erhöhten Absorption in der Kavität aus organischen Dünnschichten in einem etwa 65 nm breiten Wellenlängenintervall um 545 nm (siehe Abb. 4.19 b und a). Dies

führt speziell im DIP-Film zu einer verstärkten Absorption, da für dieses Material eine Absorptionsbande in diesem Wellenlängenbereich vorhanden ist [Hei08]. Für größere Wellenlängen ist eine verminderte Absorption im DIP für eine Zelle mit Goldfilm zu beobachten (siehe Abbildung 4.19 a und b). Für kleinere Wellenlängen verringert sich nach den Simulationen die Absorption sowohl im DIP-Film als auch im C₆₀-Film, was auf die Absorption im Gold zurückgeführt werden kann. Diese steigt für Wellenlängen kleiner als 480 nm an (siehe auch Abbildung 4.19 a).

Diese Ergebnisse sind mit den experimentellen Ergebnissen der externen Quanteneffizienzmessungen vergleichbar. Hier ist ebenfalls eine gegenüber einer Referenzzelle verringerte externe Quanteneffizienz in den Wellenlängenbereichen größer 595 nm und kleiner 508 nm zu sehen (Abbildung 4.18 b). Im Wellenlängenbereich von 508-595 nm zeigt sich dagegen eine Steigerung der externen Quanteneffizienz. Diese Steigerung findet in einem ähnlichen Wellenlängenintervall statt wie die Absorptionsverstärkung in den Simulationen. Die Erhöhung der Quanteneffizienz im genannten Bereich in Abbildung 4.18 (b) könnte daher auf die verstärkte Absorption in diesem Bereich durch eine Mode in der Kavität zurückgeführt werden. Die deutlich verringerte externe Quanteneffizienz relativ zur Referenzmessung für kleinere Wellenlängen kann dagegen durch die verringerte Absorption in den organischen Filmen durch die starke Absorption im Gold erklärt werden.

Die Simulationsergebnisse in Abbildung 4.19 (a)-(f) und in Abbildung 4.20 (a)-(d) zeigen aber auch, dass die Absorption im Metall durch die Nutzung eines Gitters anstatt eines Metallfilms deutlich verringert werden kann, wobei die Absorptionsverstärkung in den organischen Filmen im genannten Wellenlängenbereich ähnlich ist. Für die spektrale Darstellung in den Abbildungen 4.19 (a) und (b) und 4.20 (a) und (b) ist dies für ein Gitter mit einer Periode von 240 nm und einer Linienbreite von 100 nm gezeigt. Die Verwendung eines Gitters anstatt eines Films führt auch zu geringeren Absorptionsverminderungen speziell im C₆₀-Film (Abb. 4.20 d und d). Weiter kann die Absorption im Metall durch ein Materialwechsel reduziert werden. Hier kann Silber anstatt Gold verwendet werden, da für dieses Material eine geringere Absorption in diesem Wellenlängenbereich erwartet wird [Joh72]. Beide Weiterentwicklungsmöglichkeiten sind in den Zellen, welche im folgenden Abschnitt vorgestellt werden, berücksichtigt.

4.3.3 Ag-Nanogitter in OPV-Zellen

Um die Absorption des einfallenden Lichts für Wellenlängen unterhalb ~ 500 nm in den Metallstrukturen zu verringern, können die Nanostrukturen aus Silber anstatt Gold hergestellt werden. Für Silbernanostrukturen ist, aufgrund der optischen Eigenschaften des Silbers, eine geringere Absorption in diesem Wellenlängenbereich

zu erwarten [Joh72]. Weiter kann die Absorption im Metall durch die Nutzung von Gittern anstatt eines Metallfilms vermindert werden, wie im vorhergehenden Abschnitt diskutiert. Die Zielgrößen der Ag-Nanogitter waren eine Periode von

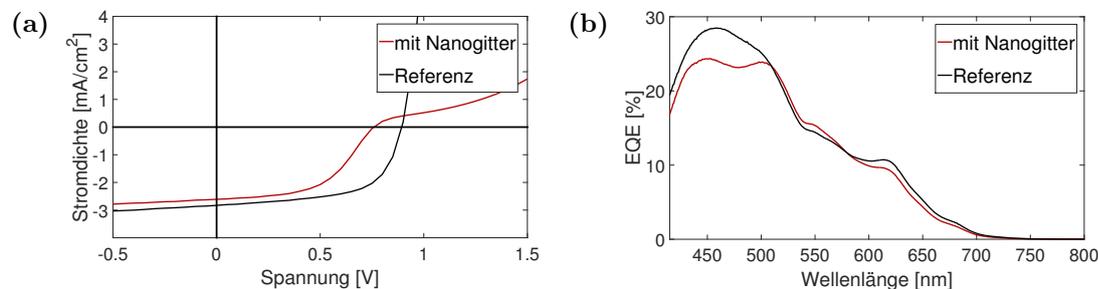


Abbildung 4.21: In (a) ist die I-U-Kennlinie einer OPV-Zelle mit Ag-Nanogitter und einer Referenzzelle gezeigt. (b) zeigt die dazugehörigen spektral aufgelösten Kurven der externen Quanteneffizienz. (Gemessen von Dr. Mark Gruber, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Wolfgang Brütting, Universität Augsburg)

240 nm und eine Linienbreite von 100 nm. Es wurde hier wiederum die Fläche eines Quadratmillimeters strukturiert. Die Strukturen wurden, wie in Abschnitt 4.1.1 für Goldstrukturen beschrieben, durch Strukturierung des Positivlacks, thermischen Verdampfens des Silbers und Lift-off-Verfahren hergestellt. Nach dem Lift-off-Verfahren wurden die Ag-Gitter passiviert, um die Korrosion des Silbers in den weiteren Prozessschritten der Zellenherstellung zu verhindern. Dazu wurde ein ähnliches Verfahren wie bei der Passivierung von Silberkegeln mit Aluminiumoxid (siehe Abschnitt 3.2) verwendet. Zur Passivierung wurde hier jedoch Indiumzinnoxid mit einer nominellen Filmdicke von 8-9 nm aufgesputtert (Leistung: 20 W, Prozessdruck: $3,0 \cdot 10^{-3}$ mbar, 150 s, Leybold Univex 300). Der transparente Halbleiter Indiumzinnoxid wurde hier zur Passivierung der Strukturen verwendet, anstatt des in Abschnitt 3.2 verwendeten Isolators Aluminiumoxid, um einen zusätzlichen elektrischen Widerstand in den organischen Photovoltaikzellen zu vermeiden. Die Extinktionsspektren im Anhang (Abb. A.11) wurden an bereits passivierten Gittern, vor der Aufbringung des organischen Filmsystems, durchgeführt. Diese Spektren wurden an verschiedenen Stellen der strukturierten Fläche aufgenommen. Es ist eine Variation des Verlaufs der einzelnen Spektren zu erkennen, speziell der spektralen Position der Plasmonenresonanz, was auf eine Variation der Linienbreite über die Probe schließen lässt. Diese könnte auf die Instabilität des Lithographiesystems während der Elektronenstrahlolithographie zurückgeführt werden. Nach den Plasmonenresonanzen in den Simulationen (Abb. A.11) beträgt die Gitterlinienbreite der hergestellten Gitter nur etwa 40-60 nm und ist damit deutlich kleiner als die nominelle Breite von 100 nm. Neben der Plasmonenresonanz sind auch spektral schmalbandige Wellenleitermoden bei etwa 420 nm für TE-Polarisation zu erkennen

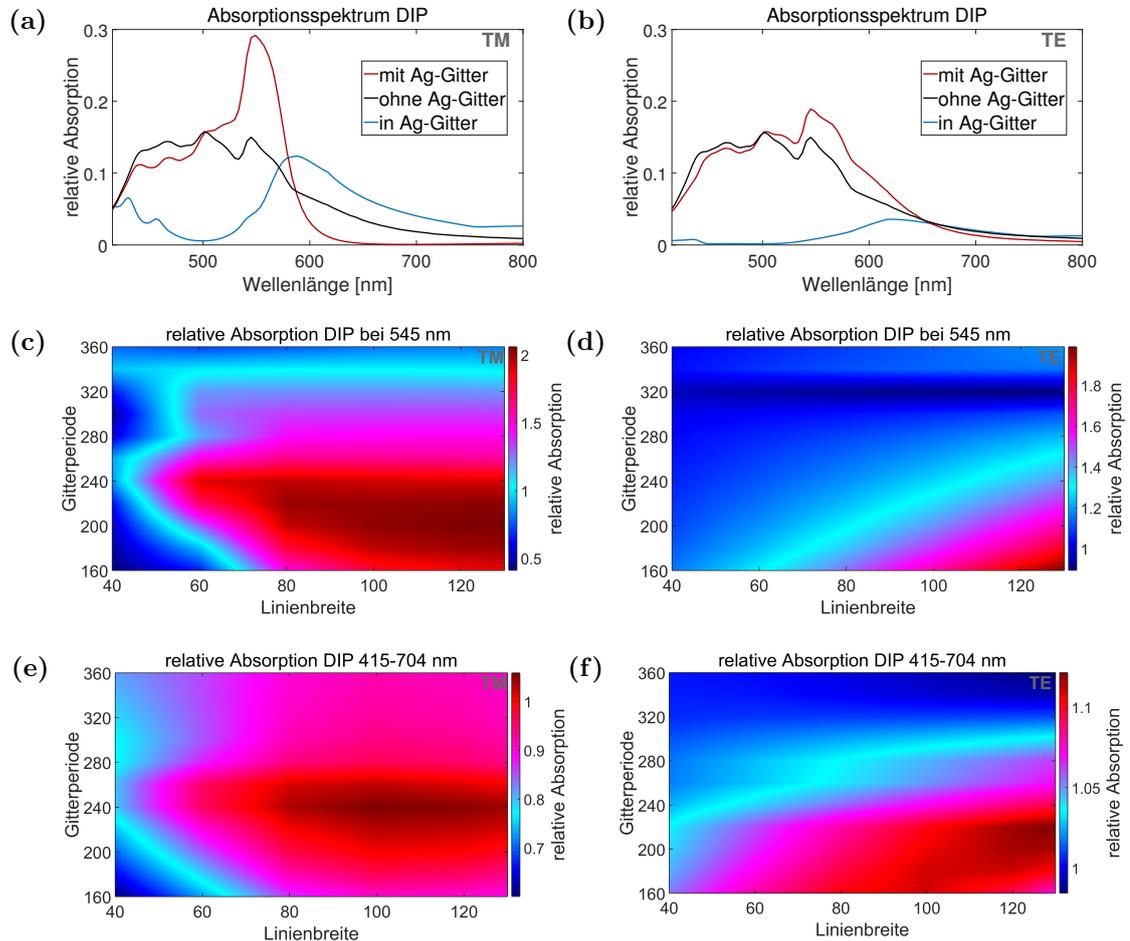


Abbildung 4.22: In (a) und (b) sind für TM- bzw- TE-Polarisation die simulierten Spektren der relativen Absorption im DIP-Film einer OPV-Zelle für eine Zelle mit und eine Zelle ohne Ag-Nanogitter sowie die relative Absorption im Ag-Gitter selbst gezeigt. Die Bestimmung der relativen Absorption ist im Text erläutert. Das Ag-Gitter hat eine Periode von 240 nm und eine Linienbreite von 100 nm. (c) und (d) zeigen die Absorptionsverstärkung im DIP-Film bei 545 nm für TM- und TE-Polarisation, (e) und (f) die Absorptionsverstärkung für die integrierte Absorption von 415-704 nm, für Perioden von 160-360 nm und Linienbreiten von 40-130 nm. Die Werte wurden für Perioden von 160-360 nm in 20 nm-Schritten sowie für Linienbreiten von 40-120 nm in 20 nm-Schritten und zusätzlich für eine Linienbreite von 130 nm bestimmt. Diese Ergebnisse wurden linear interpoliert.

[Chr03]. Für TM-Polarisation sind in den Simulationen (Abb. A.11 b) Hybridmoden unterhalb von 420 nm zu erkennen, welche in den experimentellen Ergebnissen schwer zu lokalisieren sind (Abb. A.11 a). In den Simulationen ist der zusätzliche dünne ITO-Film auf den Strukturen nicht berücksichtigt.

Auf die passivierten Nanogitter wurde das gleiche organische Filmsystem wie auf die Goldstrukturen im vorhergehenden Abschnitt aufgebracht. In Abbildung 4.21 sind die experimentellen Ergebnisse, die I-U-Kennlinie und die spektral aufgelöste Quanteneffizienz für eine Photovoltaikzelle mit Silbernanostrukturen dargestellt. Die Kennlinie der unstrukturierten Zelle zeigt einen typischen Verlauf für eine Solarzelle, wohingegen die Kennlinie der strukturierten Zelle eine sogenannte s-Form aufweist [Wag10a, Wag12, San14]. Die Ursache der s-Form könnte der zusätzlich aufgesputterte dünne ITO-Film sein, dessen Eigenschaften sich vermutlich von denen des kommerziellen ITOs unterscheiden und so zu diesem Effekt beitragen können, oder auch durch eine erhöhte Rekombination durch das Silber an der Elektrode hervorgerufen werden, falls dieses Kontakt zur aktiven Schicht besitzt⁴ (sowie [Wag10a, Wag12, San14, Top10]). Dieses Phänomen soll aber an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden, da es über den Fokus dieser Arbeit hinausgeht.

Gegenüber der Situation mit einem Goldfilm in der Zelle im vorherigen Abschnitt ist der Kurzschlussstrom der Zelle mit Silber gegenüber einer Referenzzelle weniger stark vermindert (Abb. 4.21 a). Ebenfalls ist die externe Quanteneffizienz in Abbildung 4.21 (b) für Wellenlängen < 500 nm bei diesen Zellen mit Silberstrukturen gegenüber einer Referenz weniger stark verringert. Die Verstärkung der externen Quanteneffizienz im Wellenlängenintervall von 510-575 nm ist hier ebenfalls vorhanden. Diese fällt jedoch deutlich geringer aus als für die Zelle mit dem Goldfilm. Die Simulationen der Absorption im DIP-Film für TM-Polarisation in Abbildung 4.22 (a) zeigt für das Silbergitter eine deutliche Steigerung gegenüber dem System mit einem Goldfilm bzw. einem Goldgitter. Bei einer Wellenlänge von 545 nm ist hier die relative Absorption im DIP-Film in den Simulationen etwa doppelt so groß wie bei einer Zelle ohne Silberstrukturen. Das Wellenlängenintervall, in dem die Verstärkung auftritt, ist für den Goldfilm, das Goldgitter und das Silbergitter ähnlich. Für einen Goldfilm tritt die Absorptionsverstärkung im DIP-Film zwischen 508 nm und 575 nm, für ein Goldgitter bei etwa 512-590 nm und für ein Silbergitter bei etwa 502-587 nm auf. Auffallend ist die leichte Verschiebung der unteren Grenze für das Silbergitter zu kleineren Wellenlängen, was auf die geringere Absorption des Silbers in diesem Wellenlängenbereich zurückgeführt werden kann (siehe Abb. 4.22 a). Abbildung 4.22 (c) zeigt die relative Absorption im DIP-Film bei 545 nm für verschiedene Perioden und Linienbreiten bei TM-Polarisation. Hier ist ebenfalls eine deutliche Steigerung der Absorption im DIP-Film bei einer Wellenlänge von

⁴Persönliche Kommunikation Dr. Mark Gruber, Universität Augsburg.

545 nm gegenüber dem System mit Goldnanogittern (Abb. 4.19 c) zu sehen. Für die integrierte Absorption im Wellenlängenbereich von 415-704 nm im DIP-Film in Abbildung 4.22 (e) wird für bestimmte Silbernanogitter eine Absorptionsverstärkung erreicht (Werte > 1), gegenüber einer Verminderung unabhängig der Gitterparameter für die Gitter aus Gold (siehe Abbildung 4.19 e). Diese Ergebnisse lassen sich auf die Verminderung der Absorption im Silber gegenüber der Absorption in Gold zurückführen, speziell für Wellenlängen < 500 nm. Dies wird durch den Vergleich der Absorptionsspektren in Abbildung 4.19 (a) für Goldstrukturen und in Abbildung 4.22 (a) für Silberstrukturen deutlich. Für TE-Polarisation ist in Abbildung 4.22 (d) für die spektrale Verteilung der Absorption im DIP-Film zunächst zu erkennen, dass der Maximalwert der Absorption deutlich geringer ist als für TM-Polarisation. Zusätzlich ist die Absorption im Metall für TE-Polarisation aber auch deutlich geringer. Dies führt dazu, dass der Wellenlängenbereich mit Absorptionsverstärkung deutlich größer ist als für TM-Polarisation (500-650 nm). Die Auswirkungen dieser spektralen Eigenschaften sind auch in Abbildung 4.22 (d) zu erkennen, wo die Absorption im DIP-Film bei 545 nm für TE-Polarisation für unterschiedliche Perioden und Linienbreiten zu sehen ist. Der Maximalwert der relativen Absorption für TM-Polarisation wird hier nicht erreicht. Jedoch ist unabhängig der Gitterparameter, außer bei einer Periode von etwa 320 nm, vermutlich durch Anregung einer Wellenleitermode im ITO, eine Absorptionsverstärkung zu erkennen. Für die relative Absorption im DIP-Film über das Wellenlängenintervall von 415-704 nm zeigt sich die breite moderate Absorptionsverstärkung und die geringere Dämpfung in den Silberstrukturen durch Werte der relativen Absorption > 1 für Perioden < 320 nm, unabhängig von der Linienbreite. Gegenüber der Situation mit Goldstrukturen bzw. einem Goldfilm ist bei TE-Polarisation für die Silberstrukturen die Verminderung der Absorption im Metall in der spektralen Darstellung (Abb. 4.22 b), aber auch in der Darstellung in Abhängigkeit der Periode und Linienbreite (Abb. 4.22 d und f) deutlich zu erkennen, da hier jeweils höhere Werte für die relative Absorption im organischen Film zu erkennen sind.

Für die Ergebnisse der Simulationen der Absorption im C_{60} -Film bei Zellen mit Silberstrukturen (Abb. 4.23) ist festzuhalten, dass eine Verminderung der Verluste gegenüber einem Goldfilm erreicht werden kann. Vergleicht man die Spektren in Abbildung 4.20 (a) und 4.23 (a) für TM-Polarisation und in Abbildung 4.20 (b) und 4.23 (b) für TE-Polarisation, jeweils für beide Materialien, so lässt sich erkennen, dass die Verringerung der Dämpfung hier eher durch die Verwendung eines Gitters anstatt eines Metallfilms erreicht wird und Unterschiede der optischen Eigenschaften des Metalls eine geringere Rolle spielen. Dies zeigt sich auch in den Darstellungen der Absorption im C_{60} -Film in Abhängigkeit der Gitterperiode und Linienbreite für Goldstrukturen (Abb. 4.20 c und d) und für Silberstrukturen (Abb. 4.23 c und d), wo geringe Unterschiede der jeweiligen Maximalwerte zu

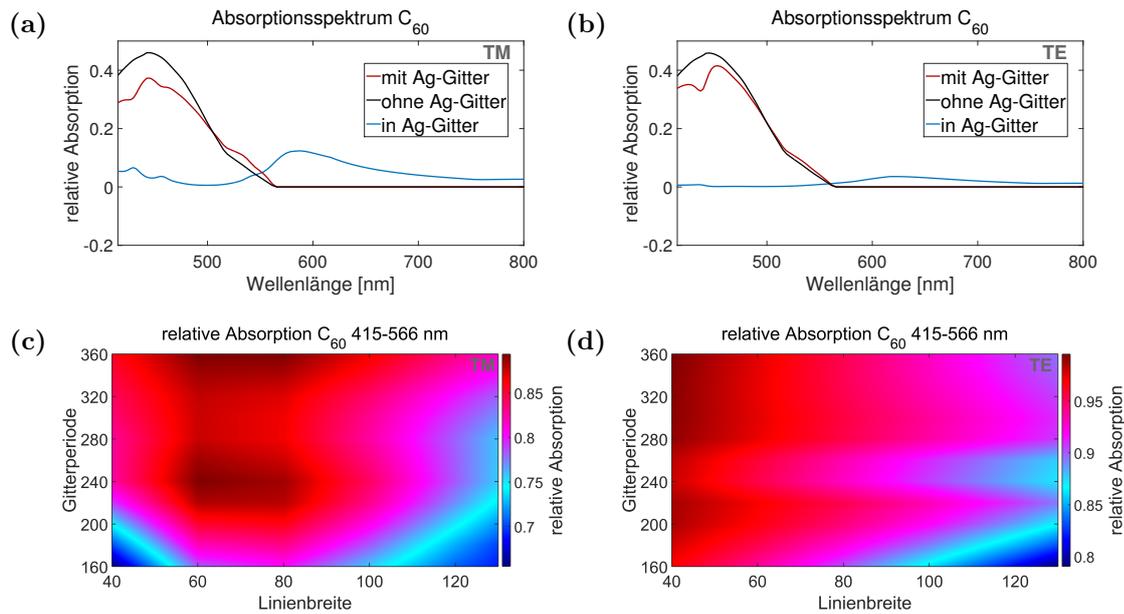


Abbildung 4.23: In (a) und (b) sind für TM- bzw- TE-Polarisation die simulierten Spektren der relativen Absorption im C_{60} -Film einer OPV-Zelle für eine Zelle mit und eine Zelle ohne Ag-Nanogitter sowie die relative Absorption im Ag-Gitter selbst gezeigt. Die Normierung der Spektren ist im Text erläutert. Das Ag-Gitter hat eine Periode von 240 nm und eine Linienbreite von 100 nm. (c) und (d) zeigen die Absorptionsverstärkung im C_{60} -Film für die integrierte Absorption von 415-566 nm, für Perioden von 160-360 nm und Linienbreiten von 40-130 nm. Es wurden für dieselben Parameter wie in Abbildung 4.22 Simulationen durchgeführt und die Ergebnisse anschließend linear interpoliert.

erkennen sind. Die experimentellen Ergebnisse der externen Quanteneffizienz in Abbildung 4.21 (b), mit einer leichten Verstärkung im Wellenlängenbereich von 510-580 nm und einer geringen Verminderung der externen Quanteneffizienz für Wellenlängen < 500 nm, lassen sich durch die simulierten Absorptionseigenschaften der organischen Filme erklären. Im Anhang in Abschnitt A.2.4.3 ist zusätzlich die simulierte Absorption in der aktiven Schicht der Solarzelle (DIP-Film und C_{60} -Film) mit und ohne Metallfilm bzw. Nanostrukturierung gezeigt (Anhang Abb. A.12). Dort ist nochmals die qualitative Übereinstimmung des spektralen Verlaufs der simulierten Absorption zu den Messungen der externen Quanteneffizienz zu sehen. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Verluste durch das Metall, Gold oder Silber, durch die Nutzung von Nanogittern und durch den Materialwechsel von Gold nach Silber, reduziert werden konnten. Technologische Herausforderungen betreffend der notwendigen Passivierung der Silberstrukturen konnten gelöst werden. Hier ist ein ähnliches Verfahren erfolgreich eingesetzt worden, wie das im Rahmen dieser Arbeit genutzte Verfahren zur Passivierung von Silbernanokegeln (siehe Abschnitt 3.2). Dadurch konnte erfolgreich eine organische Solarzelle mit Ag-

Nanogitter auf der ITO-Elektrode hergestellt werden, welche für einen bestimmten Wellenlängenbereich eine erhöhte Quanteneffizienz gegenüber einer Referenzzelle ohne Nanostrukturierung zeigt. Dennoch bleibt festzuhalten, dass die hergestellte organische Photovoltaikzelle mit Nanostrukturierung, über das gesamte sichtbare Spektrum integriert, eine Verminderung der Effizienz gegenüber einer Referenzzelle aufweist. Das experimentelle Ergebnis der spektral aufgelösten externen Quanteneffizienz zeigt hier einen ähnlichen Verlauf wie die simulierte Absorptionsverstärkung bzw. Absorptionsverminderung in den organischen Filmen.

4.3.4 Zusammenfassung und Ausblick – Planare plasmonische Nanogitter in organischen Photovoltaikzellen

Die hier gezeigten Ergebnisse der Kombination von metallischen Nanogittern und dem Materialsystem DIP/C₆₀ mit wellenlängenabhängigen Effizienzsteigerungen und -verminderungen stellen eine Erweiterung zu bisherigen Ergebnissen mit anderen organischen Materialsystemen und Nanogittern dar [Lin08, Min10]. Weitere theoretischen Arbeiten haben neben einer Verstärkung der Absorption, für bestimmte Parameter der plasmonischen Nanostrukturen wellenlängenabhängig ebenfalls eine Absorptionsverminderung in der aktiven Schicht organischer Zellen behandelt [Sha11, Kim12].

Eine Möglichkeit, die Auswirkungen der Absorption in den plasmonischen Nanostrukturen zu vermindern oder Nahfeldeffekte stärker zu nutzen, wäre die Positionierung der plasmonischen Strukturen innerhalb der aktiven Schicht oder an der Metallelektrode, beziehungsweise die Strukturierung der Metallelektrode [Ran04, She09, Tvi07]. Dies ist jedoch mit technologischen Herausforderungen für den hier genutzten Aufbau und Herstellungsprozess der Zellen verbunden, da die genannten Stellen innerhalb des Filmsystems schwer zugänglich sind und ein direkter Kontakt der Metallstrukturen mit den organischen Filmen der aktiven Schicht möglicherweise vermieden werden sollte [Top10]. Eine breitbandige und möglichst einfallswinkelunabhängige Einkopplung des Lichts in die Kavität bestehend aus den organischen Filmen kann möglicherweise durch die Nutzung komplexer Gittergeometrien erreicht werden [Yu10, Ayd11]

Weiter können auch Nanostrukturen aus einem Dielektrikum genutzt werden, wo geringere Verluste als in Metallen auftreten können [Lar15]. Für auf Silizium basierende Dünnschichtzellen konnte gezeigt werden, dass mit gitterförmig angeordneten dielektrischen Strukturen auf dem Metallrückkontakt eine Absorptionsverstärkung in der aktiven Schicht erreicht werden kann [Lar15]. In den für diese Arbeit genutzten Zellen könnten durch die Strukturierung der ITO-Elektrode Gitter erzeugt werden, welche zu einer verstärkten Absorption in den aktiven organischen Filmen

führen können, wie in Simulationen gezeigt wurde [Ram11, Le12]. Die direkte Strukturierung der ITO-Elektrode kann mit den im Rahmen dieser Arbeit etablierten Prozessen durchgeführt (siehe Abschnitt 4.1.1) und potentiell in den hier genutzten Prozess zur Herstellung organischer Photovoltaikzellen durch thermisches Verdampfen integriert werden.

Ein weiterer Ansatz zur Modifikation der optischen Eigenschaften der aktiven Schicht wäre deren direkte definierte Strukturierung, wie für Zellen aus Polymeren bereits gezeigt [Kim07, Ko09]. Für die hier verwendeten Zellen aus kleinen Molekülen könnte dies durch die definierte Verdampfung zuvor aufgebracht organischer Filme mit Hilfe einer nanoskopischen Spitze erreicht werden [Pir10]. Die aktive Schicht könnte in solchen Zellen einen photonischen Kristall bilden [Duc08, Ko09]. Neben den optischen Eigenschaften können in einem solchen System potentiell auch die elektrischen Eigenschaften verbessert werden [Kim07, Ko09].

4.4 Eindimensionale plasmonische Nanogitter aus Strukturen mit dreieckigem Querschnitt

Bisher beschränkte sich die Betrachtung auf plasmonische Nanogitter aus flachen Strukturen (Linienbreite: ~ 100 nm, Höhe: 20-30 nm). Im Weiteren werden Strukturen mit ähnlicher Linienbreite (~ 100 nm), aber einer Höhe von 120 nm, untersucht. Diese Strukturen sind ebenfalls als eindimensionale Gitter aus Gold mit einer Periode von 350 nm angeordnet und befinden sich auf Glas/ITO-Substrat, wobei der ITO-Film hier eine Dicke von ~ 25 nm aufweist. Die einzelnen Linien besitzen dabei keine senkrechten Flanken, sondern ein dreieckiges Profil (siehe Abb. 4.24).

Wie einleitend in diesem Kapitel erwähnt, kann für orthogonale Gitterresonanzen die Ausbildung von Gittermoden durch eine konstruktive Überlagerung von Dipolfeldern einzelner Strukturen beschrieben werden [Mei85, Car86, Lam00, Zou04a]. Für parallele Gitterresonanzen könnte eine solche Überlagerung für nicht senkrechte Beleuchtung mit TM-polarisiertem Licht und die daraus resultierende Kopplung von angeregten out-of-plane Dipolen relevant sein [Zho11, Zho12]. In [Zho11, Zho12] werden Gitterresonanzen, welche dort auf eine out-of-plane dipolare Wechselwirkung der einzelnen Strukturen zurückgeführt werden, in zweidimensionalen Gittern untersucht. Wie in [Din14] erwähnt, gibt es aber auch weitere Erklärungsansätze für die Kopplung der einzelnen Strukturen bei Anregung paralleler Gitterresonanzen unter schräger Beleuchtung. So werden in [Nik14] bei senkrechter sowie schräger Beleuchtung Untersuchungen mit zweidimensionalen Gittern aus Strukturen gezeigt, welche eine geringere Ausdehnung in z-Richtung haben als in [Zho11, Zho12]. Dort wird die Wechselwirkung der einzelnen Strukturen, wie in [Vit14, Lin15a, Lin15b] bei senkrechter Beleuchtung, auf parallel zur Gitterebene propagierende Moden mit z-Polarisation zurückgeführt [Nik14].

In den hier untersuchten Nanogittern aus Strukturen mit einer Höhe von 120 nm können parallele Gitterresonanzen bei senkrechter Beleuchtung auftreten, aber möglicherweise auch eine Kopplung von out-of-plane Dipolen bei schräger Beleuchtung. Die Ergebnisse der Untersuchungen der optischen Eigenschaften dieser eindimensionalen Gitter werden im Folgenden vorgestellt. Es wird zunächst gezeigt, dass neben der in-plane lokalisierten Plasmonenresonanz und der Gitterresonanz auch eine out-of-plane lokalisierte Plasmonenresonanz bei schräger Beleuchtung angeregt werden kann. Ebenfalls wird auf die Kopplungsmechanismen der einzelnen Strukturen bei senkrechter und schräger Beleuchtung eingegangen. Abschließend wird die Kopplung der out-of-plane lokalisierten Plasmonenresonanz und der Gitterresonanz untersucht. Die hier gezeigten Ergebnisse sind auch Gegenstand von [Gol16a].

4.4.1 Herstellung plasmonischer Nanogitter mit dreieckigem Querschnitt

Das Herstellungsverfahren dieser Nanogitter ist vergleichbar zum Herstellungsverfahren plasmonischer Nanokegel durch Aufdampfen von Metall auf nanoskopische Vertiefungen in einem Lackfilm [Fre07, Kon09, Kon10, Ful15]. Die einzelnen Prozessschritte für die hergestellten Strukturen sind ähnlich zu denen für die planaren Gitter auf Glas/ITO-Substrat, welche in Abschnitt 4.1.1 beschrieben sind. In Abbildung 4.24 (a)–(e) sind die einzelnen Schritte der Herstellung gezeigt.

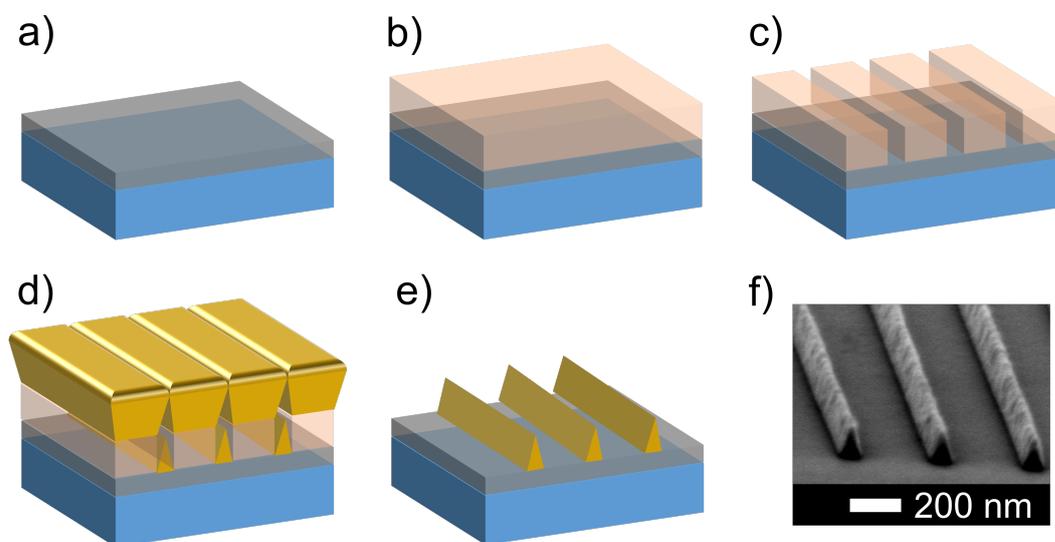


Abbildung 4.24: Der Herstellungsprozess von eindimensionalen Nanogittern mit einem keilförmigen Querschnitt der einzelnen Strukturen setzt sich aus (a-b) Aufbringen des Lacks, (c) Elektronenstrahlithographie, (d) Aufdampfprozess und (e) Lift-off-Prozess zusammen. In (f) ist eine REM-Aufnahme eines Gitters mit einer Periode von $\sim 351,0 \pm 0,3$ nm, einer Linienbreite von 100 ± 5 nm an der Basis und einer nominellen Höhe von 120 nm zu sehen. Der Radius an der oberen Kante beträgt ~ 15 nm. Die REM-Aufnahme wurde bei Verkippung der Probe um 80° erstellt. Die für das hergestellte Gitter genannten Mittelwerte und ihre Unsicherheiten basieren auf jeweils wenigstens zehn Werten.

Die Parameter des genutzten Herstellungsprozesses sind im Anhang im Abschnitt A.2.1.4 zu finden. Ausgangspunkt ist wiederum ein Glas/ITO-Substrat (Abb. 4.24 a). Für die Herstellung der Strukturen mit dieser Höhe muss die Dicke des PMMA-Films gegenüber der Lackdicke für planare Strukturen erhöht werden. Dazu werden zwei Schichten PMMA-Lack aufgeschleudert. Während des Aufdampfprozesses wachsen die Gräben, welche mit Hilfe von Elektronenstrahlithographie im Lack erzeugt wurden, zu, sodass sich keilförmige Strukturen bilden (Abb. 4.24 d) [Fre07, Kon09, Kon10, Ful15]. Die Breite der Vertiefungen im Lack geben dabei die Basisbreite

der Strukturen vor. Abschließend wird der PMMA-Lack entfernt und Linien mit einem keilförmigen Querschnitt bleiben auf dem Substrat zurück (Abb. 4.24 e). In Abbildung 4.24 (f) ist eine REM-Aufnahme eines solchen Gitters unter einem Betrachtungswinkel von 80° zu sehen, wobei die sich vertikal verjüngende Form deutlich zu erkennen ist.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der optischen Charakterisierung dieser Gitter vorgestellt. Die Gitter wurden mit den in den Abschnitten 4.1.2 und 4.1.3 vorgestellten Methoden untersucht. Die Extinktionsspektroskopie wurde für verschiedene Beleuchtungswinkel durchgeführt und durch Simulationen ergänzt.

4.4.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.25 (a) sind die Ergebnisse der Extinktionsspektroskopie für verschiedene Beleuchtungswinkel an Strukturen mit 350 nm Gitterperiode gezeigt, in Abbildung 4.25 (b) die dazugehörigen Simulationen.

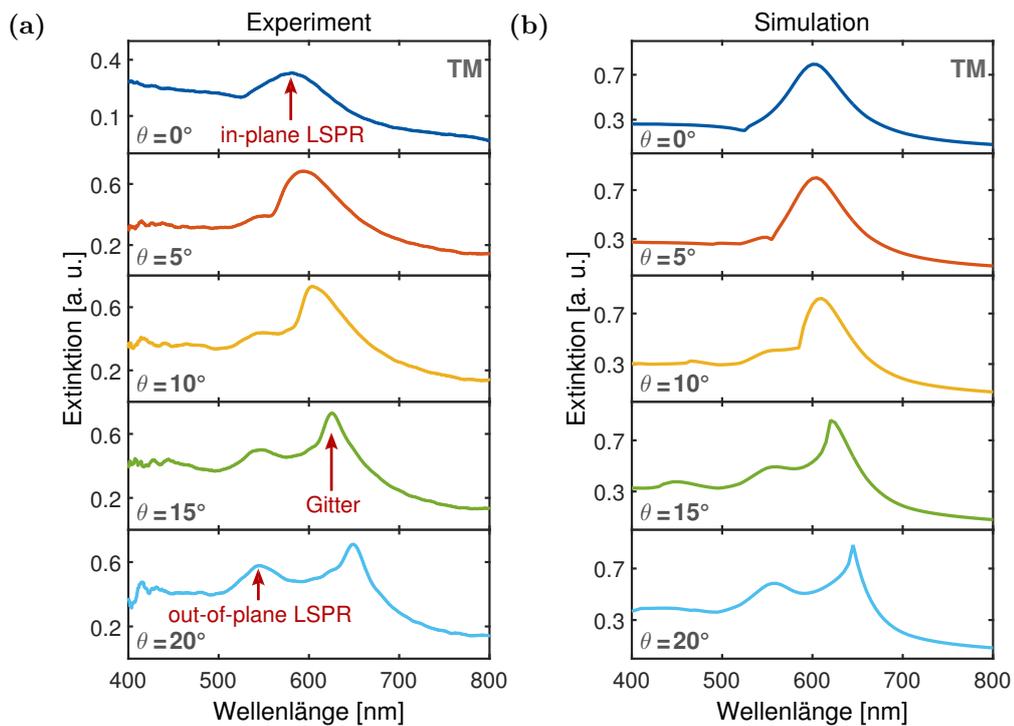


Abbildung 4.25: (a) Ergebnisse der Extinktionsmessungen (Periode: $351,0 \pm 0,3$ nm, Basisbreite: 106 ± 3 nm, Linienhöhe: ~ 120 nm) und (b) simulierte Ergebnisse der Extinktion eines Gitters mit 350 nm Periode, 100 nm Basis und 120 nm Linienhöhe bei Einfallswinkeln von 0° - 20° (modifiziert aus [Gol16a]).

In den Simulationen ist der Radius an der oberen Kante mit $r = 15$ nm angenom-

men und der Radius der Basiskante mit 2 nm. Es ist eine gute Übereinstimmung der experimentellen Kurven mit den Simulationen zu erkennen. Bei senkrechter Beleuchtung zeigen die experimentelle und die simulierte Kurve eine Resonanz bei 600 nm sowie einen charakteristischen Dip bei der Position der substratseitigen Gitteranomalie bei 525 nm (vgl. Abschnitt 4.1) [Chr04, Aug08, Fra12]. Bei Vergrößerung des Einfallswinkels lässt sich eine Resonanz bei 560 nm erkennen, die für den maximalen Einfallswinkel von $\theta = 20^\circ$ am stärksten hervortritt. Außerdem ist eine Verschiebung der gitterinduzierten Mode mit dem Einfallswinkel zu erkennen, welche für kleine Einfallswinkel als Dip ($\theta < 15^\circ$) und für größere Einfallswinkel als Peak erscheint [Chr04, Aug08, Fra12].

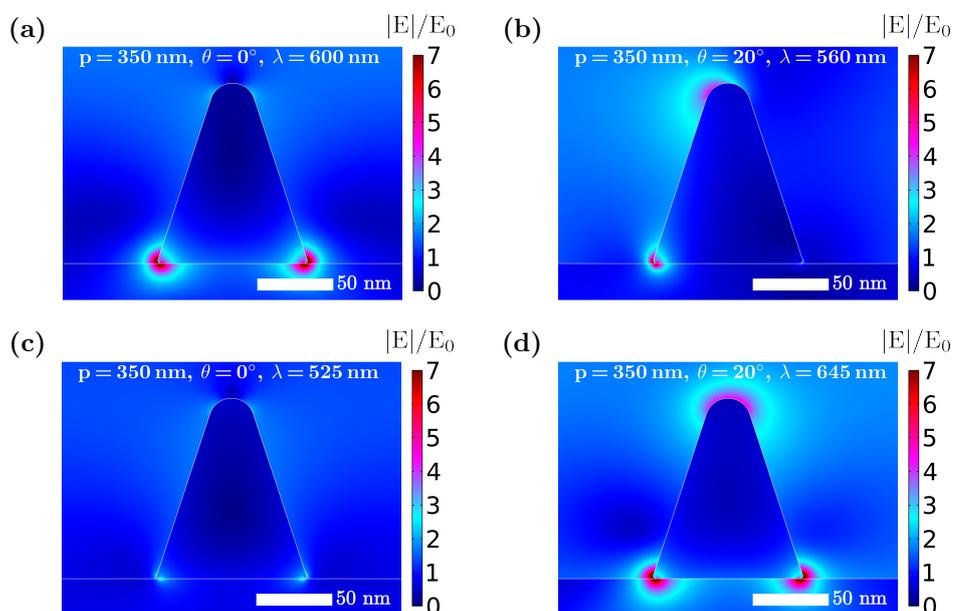


Abbildung 4.26: Ergebnisse der Nahfeldsimulationen eines Nanogitters mit Periode $p = 350$ nm, Basisbreite $b = 100$ nm und Höhe $h = 120$ nm für verschiedene Einfallswinkel θ und Wellenlängen (vgl. Spektren in Abb. 4.25). Der gezeigte Maximalwert der Nahfeldverstärkung beträgt 7, alle Werte darüber haben denselben Farbwert wie bei einem Wert von 7 (modifiziert aus [Gol16a]).

Um die Eigenschaften der einzelnen Resonanzen genauer zu betrachten, ist in Abbildung 4.26 die Nahfeldverteilung an den in Abbildung 4.25 gekennzeichneten Wellenlängenpositionen gezeigt. Die Farbskala ist für alle gezeigten Parameter identisch. Abbildung 4.26 (a) zeigt das normalisierte Nahfeld an der Position der Resonanz von 600 nm bei senkrechter Anregung. Es ist ein starkes Nahfeld an der Basis der Struktur zu erkennen, sodass die Resonanz in Abbildung 4.25 bei einem Einfallswinkel von 0° als in-plane Plasmonenmode identifiziert werden kann. In Abbildung 4.26 (b) ist das Nahfeld bei Anregung mit einem Einfallswinkel von $\theta = 20^\circ$ bei 560 nm gezeigt. Hier ist neben einem starken Feld an der unteren Kante

der der Wellenfront zugewandten Seite der Struktur auch ein starkes Nahfeld an der Spitze zu erkennen. Da an der Seite der Struktur, welche der Wellenfront abgewandt ist, an der Basiskante nur ein schwaches Feld zu erkennen ist, ist hier von einer out-of-plane Plasmonenmode auszugehen, welche sich nach der Nahfeldverteilung jedoch eher entlang der Flanke ausbildet und nicht entlang der Oberflächennormalen des Substrats. Zusätzlich ist ein gegenüber der in-plane Anregung verstärktes elektrisches Feld zwischen den einzelnen Linien zu beobachten. In Abbildung 4.26 (c) und (d) ist das Nahfeld bei den Wellenlängen der Gitterresonanzen bei den Einfallswinkeln von 0° und 20° gezeigt. Bei einem Einfallswinkel von 0° ist bei einer Wellenlänge von 525 nm nur ein schwaches Nahfeld an den Basiskanten zu erkennen (Abb. 4.26 c). Für einen Einfallswinkel von 20° bei einer Wellenlänge von 645 nm ist neben einem starken Nahfeld an der Basis auch ein solches an der oberen Kante zu erkennen. Die Feldverteilung ist gegenüber der Situation in Abbildung 4.26 (b) fast symmetrisch. Diese Gitterresonanz könnte durch eine konstruktive Kopplung der dipolaren out-of-plane Anregungen in den einzelnen Strukturen erklärt werden [Zho11, Zho12]. Im Gegensatz zu [Zho11, Zho12] handelt es hier jedoch um ein System mit Symmetriebruch bezüglich des Brechungsindex. Dadurch können solche Kopplungseffekte abgeschwächt oder unterdrückt werden [Aug08]. In Gittern aus Strukturen mit entsprechend großer Polarisierbarkeit können jedoch trotzdem solche Gitterresonanzen auftreten [Aug10, Nik13], was für die hier verwendete Geometrie und Größe der Strukturen der Fall sein kann.

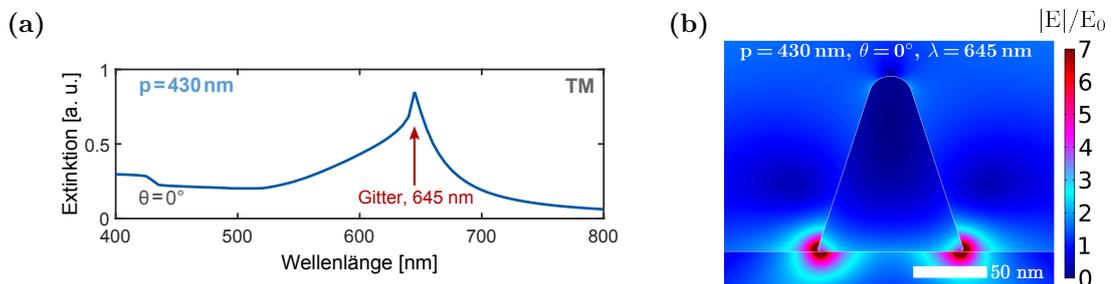


Abbildung 4.27: Simuliertes Extinktionsspektrum und Nahfeldverteilung eines Gitters aus Strukturen mit dreieckigem Querschnitt, einer Periode von 430 nm, einer Linienhöhe von 120 nm und einer Basisbreite der Linien von 100 nm bei senkrechtem Einfall. In (b) beträgt der gezeigte Maximalwert der Nahfeldverstärkung 7, alle Werte darüber haben denselben Farbwert wie bei einem Wert von 7 (modifiziert aus [Gol16a]).

Im Weiteren soll der Unterschied zwischen einer solchen Gitterresonanz und einer parallelen Gitterresonanz untersucht werden. Dazu wird ein Gitter betrachtet, bei welchem die parallele Gitterresonanz bei senkrechter Beleuchtung für dieselbe Wellenlänge auftritt wie für das oben beschriebene Gitter mit einer Periode von 350 nm bei Beleuchtung unter einem Winkel von 20° . In Abbildung 4.27 (a) ist die

simulierte Extinktion eines Gitters mit einer Periode von 430 nm gezeigt. Es ist eine schmalbandige Resonanz an der Wellenlängenposition der Gitteranomalie bei 645 nm zu erkennen. Diese Resonanzkurve ist vergleichbar mit der Resonanz in Abbildung 4.25 für ein Gitter mit 350 nm Periode bei einem Einfallswinkel von 20° . Das Nahfeld dieser parallelen Gitterresonanz ist in 4.27 (b) gezeigt. Zu erkennen ist dort ein starkes Nahfeld an der Basis. Die Nahfeldverteilung unterscheidet sich deutlich von derjenigen bei Anregung der Gitterresonanz bei schräger Beleuchtung (Abb. 4.26 d). Es ist daher davon auszugehen, dass in der hier untersuchten Gittergeometrie parallele Gitterresonanzen durch in der Gitterebene propagierende z-polarisierte Moden angeregt werden können [Nik14, Vit14, Lin15a, Lin15b], aber auch parallele Gitterresonanzen durch die Kopplung von out-of-plane Dipolen bei schräger Beleuchtung möglich sind [Zho11, Zho12]. Möglicherweise gibt es auch Mischformen der beiden Wechselwirkungen, zu deren Untersuchung jedoch weitere Experimente und Simulationen notwendig sind.

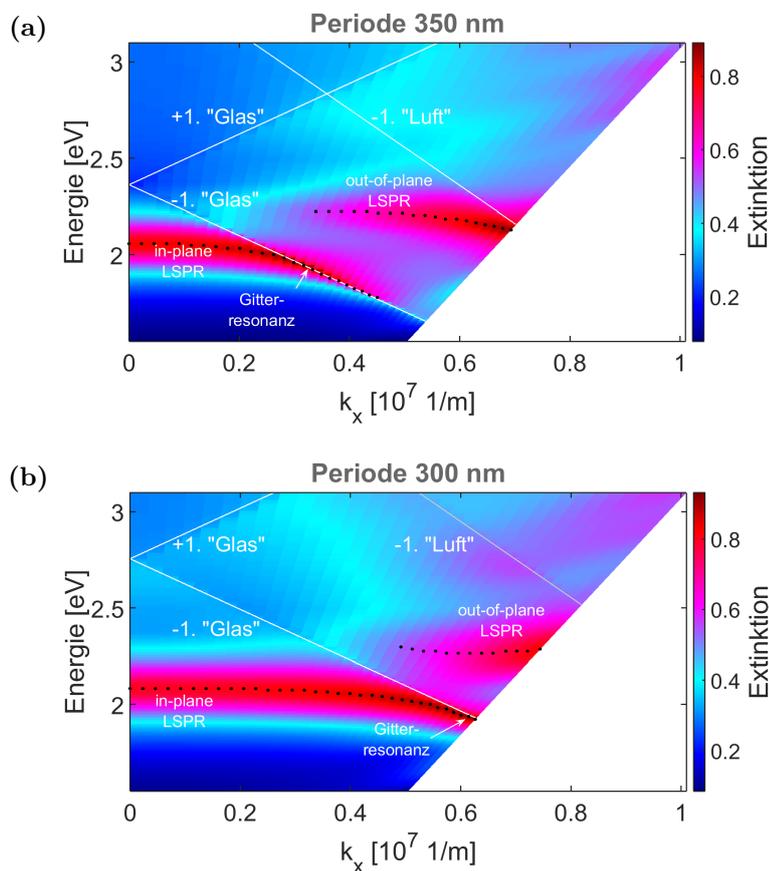


Abbildung 4.28: Simulierte Extinktion eines Nanogitters (a) mit einer Periode von 350 nm und (b) mit einer Periode von 300 nm in Abhängigkeit der Energie und des in-plane Wellenvektors $k_x = k_0 \sin(\theta)$ senkrecht zu den Gitterlinien (modifiziert aus [Gol16a]).

Abschließend soll die Kopplung der Gitterresonanz und der out-of-plane Mode betrachtet werden. Dazu wird zunächst die spektrale Verschiebung der Gitterresonanz in Abhängigkeit des in-plane Wellenvektors $k_{x0} = k_0 \sin \theta$ senkrecht zu den Linien untersucht. In Abbildung 4.28 (a) sind Ergebnisse der simulierten Extinktion für das Einfallswinkelintervall von 0° - 40° für ein Gitter mit 350 nm Periode gezeigt. Gekennzeichnet sind außerdem der Verlauf der Gitteranomalien substrat- und luftseitig mit der jeweiligen Ordnung sowie die Maxima der Plasmonenresonanzen bzw. der Gitterresonanz. Diese Maxima sind als schwarze Punkte in Abbildung 4.28 zu erkennen. Sie sind jeweils für die berechneten Extinktionsspektren bestimmt, aus welchen sich Abbildung 4.28 zusammensetzt.

Zu sehen ist für kleine k_{x0} die in-plane LSPR bei 2,1 eV, welche für größere k_{x0} von der Gitterresonanz beeinflusst wird. Für größere k_{x0} nimmt auch die Intensität der out-of-plane LSPR bei 2,2 eV zu. Um eine mögliche Kopplung der out-of-plane Gitterresonanz und der out-of-plane Plasmonenresonanz zu untersuchen, wurde die Gitteranomalie zu größeren Energien verschoben, indem die Periode auf 300 nm verringert wurde (Abb. 4.28 (b)). Die out-of-plane LSPR tritt hier erst für größere k_{x0} auf und wird zu größeren Energien hin verschoben (2,3 eV). Insgesamt deutet sich hier ein „avoided crossing“-Verhalten der beiden Resonanzen an, wie es für in-plane LSPR und orthogonale Resonanzen beobachtet wurde [Vä14]. Ein solches Verhalten ist ein Hinweis auf eine starke Kopplung der lokalisierten und der kollektiven Mode [Vä14].

4.4.3 Zusammenfassung und Ausblick – Eindimensionale plasmonische Nanogitter aus Strukturen mit dreieckigem Querschnitt

In diesem Abschnitt wurde ein eindimensionales plasmonisches Nanogitter untersucht, bei welchem Gitterresonanzen mit unterschiedlichen Kopplungsmechanismen auftreten können. Dabei handelt es sich um sogenannte parallele Gitterresonanzen [Nik14, Vit14, Lin15a, Lin15b] und solche, die auch in-Phase-Kopplung von out-of-plane Dipolen als Kopplungsmechanismus besitzen können [Zho11, Zho12]. Diese beiden Arten von Gitterresonanzen treten hier im gleichen System für verschiedene Beleuchtungswinkel und Gitterperioden auf. Weiter wurde erstmals die Kopplung der out-of-plane LSPR und der substratseitigen out-of-plane Gitterresonanz mit Hilfe von Simulationen untersucht. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen zeigen diese Moden ein „avoided-crossing“.

Diese speziellen plasmonischen Nanogitter bieten sich für die weitere Untersuchung verschiedener Kopplungsmechanismen an. Es können sowohl parallele Gitterresonanzen als auch Gitterresonanzen mit dipolarer Kopplung untersucht werden, da

beide Arten von Resonanzen im diesen Nanogittern auftreten können. Außerdem kann in weiteren Untersuchungen das Kopplungsverhalten der lokalisierten Plasmonenresonanzen und der Gitterresonanzen untersucht werden, insbesondere die Kopplung der substratseitigen bzw. luftseitigen out-of-plane Gitterresonanzen und der out-of-plane LSPR.

Aufgrund der starken parallelen und out-of-plane Gitterresonanzen für diese Gittergeometrie könnten sich diese Gitter für Hybridsysteme, z. B. zur Absorptionsverstärkung wie in Kapitel 4.2, eignen.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden einzelne plasmonische Nanostrukturen, welche nicht mit anderen Strukturen wechselwirken, und plasmonische Nanostrukturen, welche in Gittern mit Perioden von 300-700 nm angeordnet sind und kollektive Resonanzen aufweisen, behandelt. Es werden jeweils die Herstellung der Strukturen, die Ergebnisse der Charakterisierung der Geometrie und die Ergebnisse der optischen Charakterisierung aus Experiment und Simulation vorgestellt.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden einzelne, untereinander nicht wechselwirkende plasmonische Nanokegel behandelt. Zunächst wird das Herstellungsverfahren für diese Strukturen beschrieben. Das hier genutzte Verfahren basiert auf einem etablierten Verfahren zur Herstellung solcher Strukturen [Sta07a, Fle09, Fle10] und wurde im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich weiterentwickelt, was unter anderem die Zuverlässigkeit des Herstellungsverfahrens erhöhte [Rei14]. Es wurden Gold- und Silbernanokegel unterschiedlicher Höhe hergestellt. Die Größe und Geometrie der Strukturen wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops kontrolliert. Insbesondere die Geometrie der Goldnanokegel wurde untersucht und dabei Abweichungen der Kegel von der Rotationssymmetrie festgestellt.

Die Silbernanokegel erwiesen sich an Luft als chemisch nicht stabil. Für diese Kegel wurde ein Passivierungsverfahren angewendet. Die Kegel konnten mit einem etwa 5 nm dicken Aluminiumoxidfilm erfolgreich passiviert werden. Die Korrosion der Strukturen und ihre erfolgreiche Passivierung wurden mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen, Dunkelfeldaufnahmen und EDX-Spektren untersucht und kontrolliert.

Die linearen optischen Eigenschaften der Goldnanokegel wurden mit Hilfe von Einzelpartikel-Dunkelfeldspektroskopie und Simulationen bestimmt. Teile der Messungen hierzu wurden durch Christian Schäfer an der Molecular Foundry in Berkeley vorgenommen. In den Simulationen ist die genaue Anregungs- und Detektionsgeometrie des Experiments berücksichtigt, was eine Erweiterung zu bisherigen Untersuchungen [Sch13a] darstellt. Die Untersuchungen wurden für die Medien Luft und Öl durchgeführt. Weiter ist die Geometrie der Kegel mit ihrer Abweichung von der Rotationssymmetrie in den Modellen näherungsweise berücksichtigt. Durch diese Simulationen lässt sich ein sehr gutes Verständnis der experimentellen Spektren erlangen, da diese stark von der tatsächlichen Anregungs- und Detektions-

geometrie sowie der Kegelgeometrie abhängig sind. Es wurde weiter gezeigt, dass in nicht rotationssymmetrischen Kegeln eher Moden höherer Ordnung auftreten.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der Kegelgeometrie sowie die linearen optischen Eigenschaften wurden auch für die Interpretation der nichtlinearen optischen Eigenschaften der Goldnanokegel verwendet. Diese Untersuchungen der nichtlinearen optischen Eigenschaften fanden in Kooperation mit den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Lukas Eng von der Technischen Universität Dresden sowie der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Alfred. J. Meixner und PD Dr. Dai Zhang von der Universität Tübingen statt. Bei den untersuchten nichtlinearen optischen Prozessen handelt es sich um die Frequenzverdopplung (*engl.* Second Harmonic Generation, SHG) und die Zwei-Photonen-Photolumineszenz (*engl.* Two Photon Photoluminescence, TPPL). Die Beleuchtung erfolgte jeweils durch gepulste Nahinfrarotlaser und sogenannte Donut-Moden [You00, Lie01, Lie02, Zü11]. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine geeignete Kegelgeometrie, Variation des Mediums und entsprechende Beleuchtung eine dominante Anregung der Kegelspitze erreicht werden kann, sodass die untersuchten Kegel als nichtlineare Punktlichtquellen dienen können [Rei14].

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und optischen Charakterisierung eindimensionaler plasmonischer Goldnanogitter mit Gitterperioden von mehreren 100 nm. Bei den Strukturen handelt es sich zunächst um flache Linien mit einer Höhe von 20-30 nm und einer Linienbreite von etwa 100 nm. Es folgt die Vorstellung von Herstellungsprozessen planarer Gitter auf einem Glas/ITO-Substrat, aber auch von Prozessen, welche die Versenkung der Strukturen in das Substrat zum Ziel haben. Die Strukturen können dabei in den ITO-Film versenkt werden und plan zur Probenoberfläche vorliegen oder unter den ITO-Film in das Glassubstrat eingebettet werden [Gol14]. Diese Prozesse wurden von Felicitas Walter mitentwickelt, deren Diplomarbeit im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit mitbetreut wurde [Wal13].

Die versenkten Strukturen könnten für Hybridsysteme aus einem Fluorophor und einem solchen Gitter eingesetzt werden, um z. B. eine mögliche Fluoreszenzmissionsverstärkung oder Quenchingeffekte ohne einen Einfluss der Topographie zu untersuchen. Diese Effekte könnten für die Gitter im Glassubstrat auch abstandsabhängig durch Aufbringen eines definierten Oxidfilms durchgeführt werden. Die hergestellten Nanogitter wurden mit Hilfe von Extinktionsspektroskopie optisch charakterisiert. In solchen Gittern treten neben der lokalisierten Plasmonenresonanz auch sogenannte parallele Gitterresonanzen durch Kopplung von Gitteranomalie und lokalisierter Plasmonenresonanz auf [Chr04, Nik14, Vit14, Lin15a, Lin15b]. Bei diesen Gitterresonanzen befindet sich der elektrische Feldvektor des anregenden Feldes in der Ebene, welche durch die Kopplungsrichtung und den Wellenvektor der einfallenden Welle definiert ist [Nik14, Vit14]. Diese kollektiven Resonanzen

sind mit dem Auftreten von luft- oder substratseitigen evaneszenten Beugungsordnungen verbunden, sogenannten Rayleigh-Anomalien [Woo02, Ray07a, Ray07b]. Die Eigenschaften dieser Gitterresonanzen wurden für die Gittergeometrien mit planaren Liniengittern auf einem Glas/ITO-Substrat, unter einem ITO-Film im Glassubstrat und in einem ITO-Film untersucht. Die Untersuchungen der Eigenschaften der Gitter im Glassubstrat unter einem ITO-Film und in einem ITO-Film stellen dabei Neuheiten gegenüber bisherigen Untersuchungen dar. Es wurde gezeigt, inwieweit sich die plasmonischen Eigenschaften durch die Lage der Nanostrukturen im Substratsystem verändern. Diese Eigenschaften haben Einfluss auf die Stärke der Gitterresonanz, da diese durch die Plasmonenresonanz resonant verstärkt werden kann [Chr04, Vit14].

Im darauffolgenden Abschnitt werden erstmals die optischen Eigenschaften eines Hybridsystems bestehend aus einem planaren plasmonischen Nanogitter aus Goldlinien auf einem Glas/ITO-Substrat und dem organischen Halbleiter Diindenoperylen (DIP) gezeigt. Der organische Halbleiter wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Schreiber von der Universität Tübingen aufgebracht. Ziel ist es, mögliche Absorptionsverstärkungen im organischen Halbleiter des Hybridsystems zu untersuchen. Es wurde festgestellt, dass eine Verstärkung der Absorption im Halbleiter sowohl für ein anregendes elektrisches Feld parallel zu den Gitterlinien (TE-Polarisation) als auch für ein elektrisches Feld senkrecht zu den Gitterlinien (TM-Polarisation) möglich ist. Um Mechanismen, welche durch kollektive Gittereigenschaften hervorgerufen werden, von solchen, welche optische Eigenschaften einzelner Gitterlinien als Ursache haben, zu unterscheiden, wurden auch Hybridsysteme aus Einzelstrukturen und dem organischen Halbleiter in Simulationen betrachtet. Es konnte festgestellt werden, dass es sich bei TE-Polarisation um eine Verstärkung handelt, welche durch kollektive Gittereigenschaften hervorgerufen wird, und bei TM-Polarisation um eine lokale Verstärkung an den einzelnen Gitterlinien, welche auch für Einzelstrukturen auftritt. Diese Ergebnisse und die Ergebnisse der oben erwähnten Untersuchungen der Gitter ohne organischen Halbleiter können dazu genutzt werden, die kollektiven Resonanzen der Gitterstrukturen durch die geometrischen Parameter des Gitters so einzustellen, dass durch sie die verstärkte Absorption in einem Hybridsystem optimiert wird.

Die beschriebenen planaren Gitter wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfgang Brütting von der Universität Augsburg und der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Schreiber von der Universität Tübingen in vollständige organische Photovoltaikzellen integriert. Es kamen die Metalle Gold und Silber zum Einsatz. Die Metallstrukturen bzw. ein durchgehender Metallfilm befinden sich dabei an der transparenten Frontelektrode. Als Elektronendonator in diesen Zellen wurde DIP und als Elektronenakzeptor C₆₀ verwendet. Das Aufbringen des organischen Filmsystems und die Charakterisierung der Zellen mit Hilfe von Strom-Spannungs-

Kennlinien und spektral aufgelösten externen Quanteneffizienzmessungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfgang Brütting vorgenommen. Weiter wurden die optischen Eigenschaften der vollständigen Photovoltaikzellen mit den Nanogittern bzw. dem Metallfilm im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von Simulationen untersucht. Es konnte eine Verstärkung der externen Quanteneffizienz für einen bestimmten Wellenlängenbereich von etwa 510-575 nm erreicht werden. Gleichzeitig ist eine Verringerung der Quanteneffizienz insbesondere für Wellenlängen < 500 nm zu beobachten, speziell für das System mit Gold. In Simulationen wurde gezeigt, dass dies auf die verringerte Absorption in der aktiven Schicht in diesem Wellenlängenbereich durch die Absorption im Nanogitter bzw. dem Metallfilm zurückgeführt werden kann. Durch einen Materialwechsel von Gold nach Silber und dem Einsatz von Gittern anstelle eines Metallfilms konnten diese Verluste verringert werden. Die Umsetzung dieses Materialwechsels konnte demonstriert werden, wobei die Silbernanogitter hier ebenfalls erfolgreich passiviert wurden. Als passivierendes Material wurde Indium-Zinn-Oxid (ITO) verwendet. Für das photovoltaische System mit einem Silbernanogitter konnte wiederum eine Steigerung der externen Quanteneffizienz im Bereich des HOMO-LUMO-Übergangs im DIP erreicht werden, bei einer gleichzeitig reduzierten Verminderung der Effizienz für Wellenlängen < 500 nm. Die hier beschriebenen Untersuchungen stellen eine Erweiterung zu bisherigen Untersuchungen, insbesondere für das verwendete Materialsystem, dar.

Im abschließenden Abschnitt dieser Arbeit wird eine weitere Art plasmonischer Nanogitter betrachtet. Statt den planaren eindimensionalen Goldnanogittern werden hier Gitter aus einzelnen Linien mit einem dreieckigen Querschnitt und einer Höhe von 120 nm sowie einer Linienbreite an der Basis von etwa 100 nm betrachtet [Gol16a]. Es wird zunächst der Herstellungsprozess für solche Gitter beschrieben. Außerdem wurden die optischen Eigenschaften dieses Systems untersucht. In diesen Gittern tritt neben der lokalisierten in-plane Plasmonenresonanz (parallel zur Substratoberfläche) auch eine out-of-plane Plasmonenresonanz (senkrecht zur Substratoberfläche) auf. Weiter wurden die kollektiven Resonanzen dieses Systems untersucht. Nach den hier vorgestellten Ergebnissen können in diesen Gittern bei TM-polarisierter Beleuchtung unter senkrechtem Einfall die oben eingeführten parallelen Gitterresonanzen angeregt werden. Bei schräger, TM-polarisierter Beleuchtung kann dagegen auch eine Kopplung von dipolaren out-of-plane Anregungen in den einzelnen Gitterlinien bei der Ausbildung der Gitterresonanzen eine Rolle spielen [Zho11, Zho12]. Weiter wird die Kopplung dieser out-of-plane Gitterresonanz genannten kollektiven Anregung und der lokalisierten out-of-plane Plasmonenresonanz betrachtet. Dabei deuten die hier gezeigten Ergebnisse auf ein „avoided-crossing“-Verhalten der lokalisierten und der substratseitigen kollektiven Resonanz hin. Dieses Verhalten wurde für eindimensionale Gitter und

out-of-plane Plasmonen- und Gitterresonanzen bisher nicht beobachtet. Die Untersuchungen stellen daher eine wichtige Neuerung gegenüber Ergebnissen bisheriger Untersuchungen dar. Außerdem können diese Gitter aufgrund der genannten Gitterresonanzen möglicherweise in einem Hybridsystem z. B. zur Absorptionsverstärkung oder Fluoreszenzverstärkung eingesetzt werden.

A Anhang

A.1 Plasmonische Nanokegel

A.1.1 Herstellung plasmonischer Nanokegel

Die hier genannten Daten zur Herstellung plasmonischer Nanostrukturen sind typische Parameter.

1. **Substratreinigung:** Deckglas (Stärke 1, Dicke 130-160 μm) 3 min in einer KOH-Lösung im Ultraschallbad reinigen, gefolgt von 3 min Reinigung im Ultraschallbad in einer KOH-H₂O₂-Lösung. Das Glassubstrat muss anschließend 3 min in H₂O im Ultraschallbad gereinigt werden, wobei dieser Schritt gegebenenfalls mehrmals wiederholt werden muss.
2. **Indiumzinnoxid (ITO)** aufbringen durch Magnetronspütern (Leybold Univex 300, Abpumpdruck: $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar, Prozessdruck: $3 \cdot 10^{-3}$ mbar, Leistung: 20 W, Prozessdauer: 12-15 min [abhängig vom Abstand Quelle/Substrat], Filmdicke: ~ 50 nm).
3. **Metallisierung durch thermisches Verdampfen von Gold** (Balzers, Abpumpdruck: $\lesssim 5 \cdot 10^{-6}$ mbar, Strom: 6,5 A [Schiffchen mit Keramikeinlage], $\sim 3,5$ -4 A [Wolframschiffchen], Rate: 0,3-1 $\text{\AA}/\text{s}$ [Schiffchen mit Keramikeinlage], 0,8-2,8 \AA [Wolframschiffchen]).
alternativ: Magnetronspütern (Leybold Univex 300, Abpumpdruck: $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar, Prozessdruck: $3 \cdot 10^{-3}$ mbar, Leistung: 100 W, Rate: ~ 100 nm/150 s).
4. **Lack aufschleudern:** 2,5-prozentige PMMA-Lösung, Schleuderparameter (Umdrehungen pro Minute-Beschleunigungsparameter-Zeit in Sekunden): 2600-6-6, 5000-6-60, ergibt eine Lackdicke von 160-180 nm, anschließend Lack ca. eine Stunde bei 150 °C im Wärmeschrank trocknen.
Lack auf Silberfilmen nur etwa 10 min im Wärmeschrank (150 °C) oder bei 100 °C auf der Heizplatte trocknen.
5. **Elektronenstrahlithographie:** Philips XL30, 30 kV, Punktdosis je nach Kegelgröße typ. 30-100 fC (Blende 1, Spot 3, Strom typ. 90-100 pA).
6. **Entwicklung:** in Methylisobutylketon (MIBK) und 2-Propanol, MIBK : 2-

Propanol 1 : 3, Entwicklungszeit 60-105 s, Entwicklungsstopp in 2-Propanol.

7. **O₂-Plasma:** Verascher TePla 100-E, Prozessdruck: 0,5 mbar, Leistung: 100 W, Prozessdauer: 15 s.
alternativ: Oxford Plasmalab 80 Plus, Prozessdruck: 0,1 Torr, Leistung: 100 W, Prozessdauer: 10 s (bei diesem Prozess wird die Lackdicke um ~ 100 nm reduziert).
8. **Aufdampfen des Aluminiumoxides** durch Elektronenstrahlverdampfung, (Balzers, Abpumpdruck: $\lesssim 5 \cdot 10^{-6}$ mbar, Strom: 20-35 mA Rate: 0,1-2,9 Å/s, Filmdicke $\sim 1/4$ der Gold-/Silberfilmdicke).
9. **Lift-off** in Aceton).
10. **Ionenstrahlätzen:** Roth&Rau UniLab, Druck $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ mbar, mass flow controller (MFC) 7 sccm/3,2 sccm, $U_{\text{beam}} = 300$ V, $U_{\text{Acceleration}} = 700$ V, Kathode: $\sim 14 \pm 3$ A, Discharge: $\sim 30 \pm 6$ V, 1-2 A, Ätzrate stark variierend: ~ 2 min 30 s-3 min 30 s für 100 nm Au/Ag.
11. **Strukturen im REM kontrollieren** und gegebenenfalls weiteres Ionenstrahlätzen.

A.1.2 Passivierung von Silbernanokegeln

Zur Passivierung der Silberstrukturen wird ein dünner Al-Film aufgesputtert, welcher an Luft zu Aluminiumoxid oxidiert [Ver27, Bar09] (Leybold Univex 300, Abpumpdruck: $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar, Prozessdruck: $3 \cdot 10^{-3}$ mbar, Leistung: 100 W, Prozessdauer: 20 s, Filmdicke: ~ 5 nm).

A.1.3 Lineare optische Eigenschaften von Goldnanokegeln

A.1.3.1 Vergleich der simulierten Spektren eines Goldnanokegels mit 77 nm Höhe für verschiedene Objektive

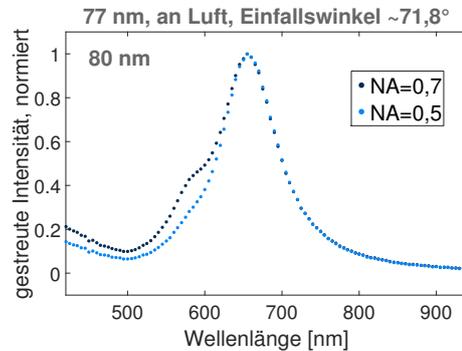


Abbildung A.1: Simulierte Spektren des gestreuten Lichts an einem Kegel mit 77 nm Höhe für verschiedene simulierte Objektive mit numerischen Aperturen von 0,5 und 0,7. Die einfallende ebene Welle ist TM-polarisiert bei einem Einfallswinkel von etwa $71,8^\circ$ relativ zur Oberflächennormalen.

A.1.3.2 Optische Eigenschaften eines rotationssymmetrischen Goldnanokegels mit 137 nm Höhe

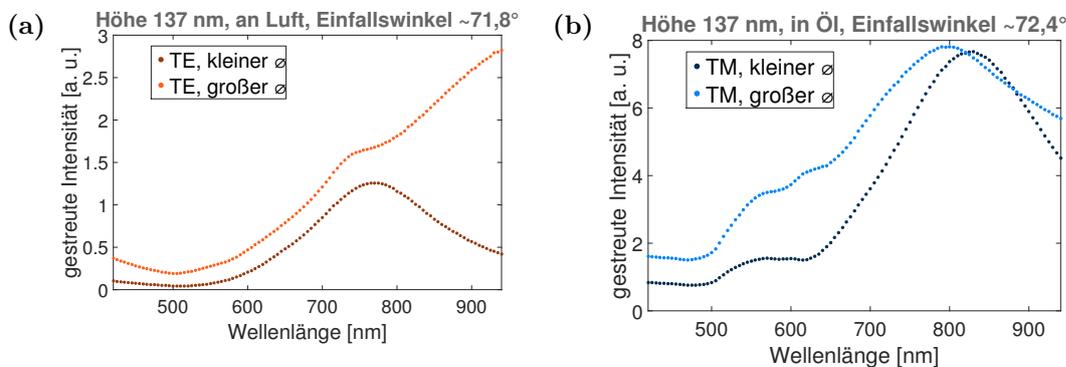


Abbildung A.2: Simulierte Spektren des gestreuten Lichts an einem Kegel mit 137 nm Höhe und einem rotationssymmetrischen Basisdurchmesser von 162 nm („kleiner ø“) bzw. 248 nm („großer ø“). In (a) ist die anregende Welle TE-polarisiert und der Kegel befindet sich an Luft (Einfallswinkel $71,8^\circ$). Der Einfallswinkel der anregenden TM-polarisierten ebenen Welle beträgt in (b) etwa $72,4^\circ$, wobei der Kegel sich hier in einem Medium mit Brechungsindex 1,5 befindet. Die abgestrahlte Leistung je Fläche ist jeweils über eine Kugeloberfläche um die Struktur integriert.

A.1.3.3 Simulierte Nahfeldverteilung der Kegel mit 137 nm Höhe und elliptischer Basis

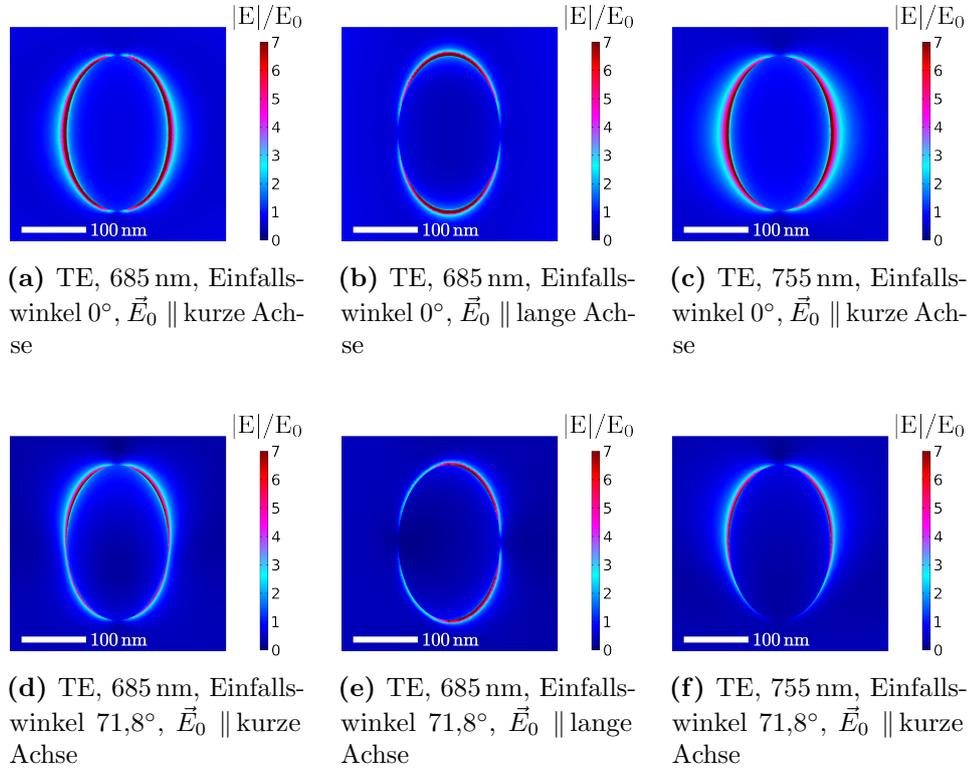


Abbildung A.3: Simuliertes Nahfeld der Kegel mit 137 nm Höhe in der Substratebene bei TE-polarisierter Anregung an Luft und unterschiedlichen Einfallswinkeln. Das elektrische Feld ist dabei parallel zur kurzen oder langen Halbachse der Basis. Der gezeigte Maximalwert der Nahfeldverstärkung beträgt 7, alle Werte darüber haben denselben Farbwert wie bei einem Wert von 7.

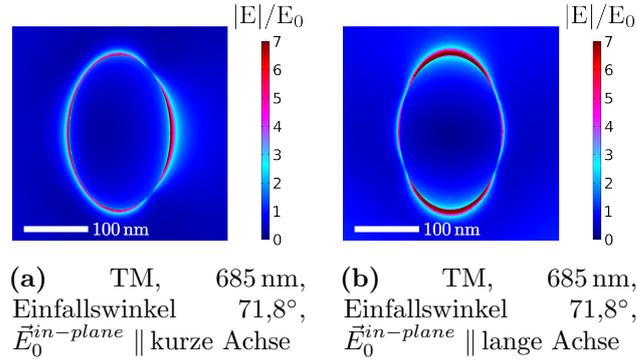


Abbildung A.4: Simuliertes Nahfeld der Kegel mit 137 nm Höhe in der Substratebene bei TM-polarisierter Anregung an Luft unter einem Einfallswinkel von $71,8^\circ$. Die elektrische Feldkomponente in der Basisebene ist dabei parallel zur kurzen oder langen Halbachse der Basis. Der gezeigte Maximalwert der Nahfeldverstärkung beträgt 7, alle Werte darüber haben denselben Farbwert wie bei einem Wert von 7.

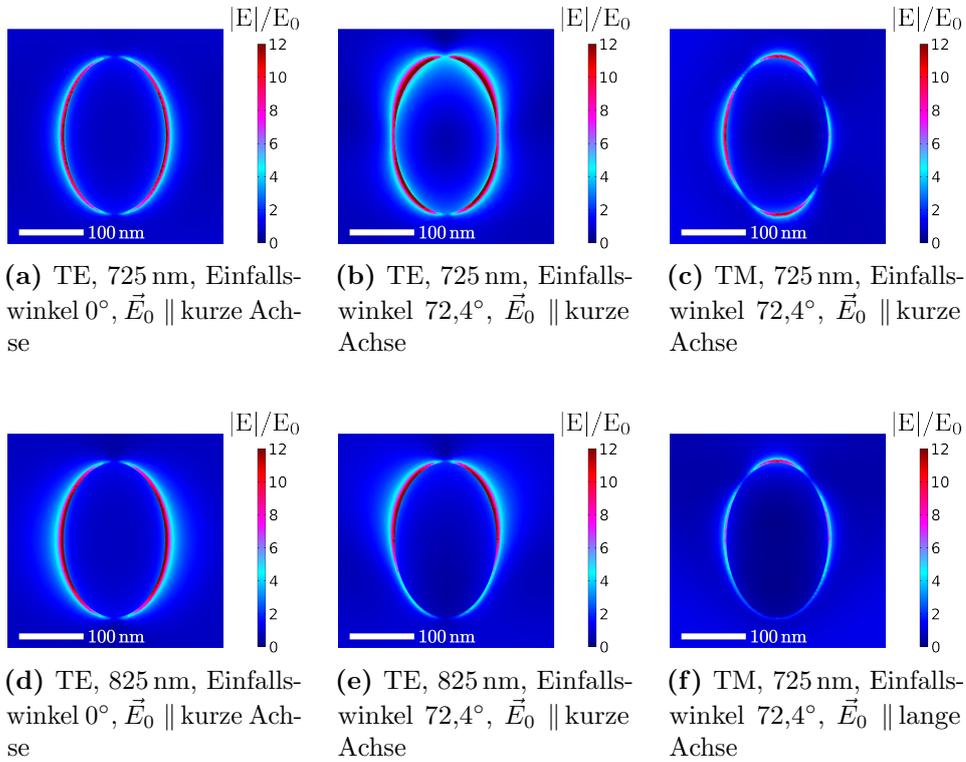


Abbildung A.5: Simuliertes Nahfeld der Kegel mit 137 nm Höhe in der Substratebene bei TE- und TM-polarisierter Anregung unter verschiedenen Einfallswinkeln. Das anregende elektrische Feld in der Basisebene ist dabei parallel zur kurzen oder langen Halbachse der Basis. Für TM-Polarisation gibt es eine out-of-plane Komponente des anregenden Feldes. Die Kegel befinden sich in Öl (Brechungsindex 1,5). Der gezeigte Maximalwert der Nahfeldverstärkung beträgt 12, alle Werte darüber haben denselben Farbwert wie bei einem Wert von 12.

A.1.4 Nichtlineare optische Eigenschaften von Goldnanokegeln

A.1.4.1 Nichtlineare optische Eigenschaften von Goldnanokegeln mit 137 nm und 205 nm Höhe

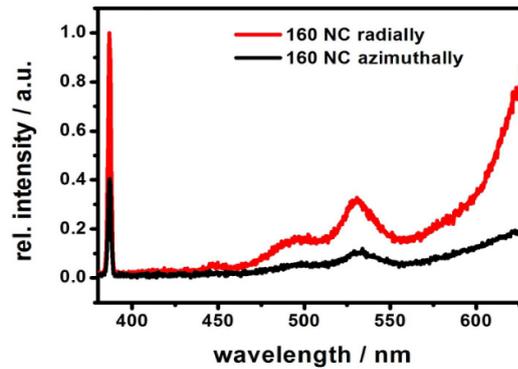


Abbildung A.6: Nichtlineare Spektren bei Beleuchtung eines Goldnanokegels mit 165 nm Höhe im Parabolspiegelaufbau (Anregungswellenlänge 774 nm) mit radialer (rote Kurve) und azimuthaler Polarisation (schwarze Kurve). Bei 387 nm ist das frequenzverdoppelte Signal als scharfer Peak zu erkennen. Bei größeren Wellenlängen zeigt sich die breitbandige Zwei-Photonen-Photolumineszenz (Gemessen von Dr. Anke Horneber, Universität Tübingen, modifiziert aus [Rei14]).

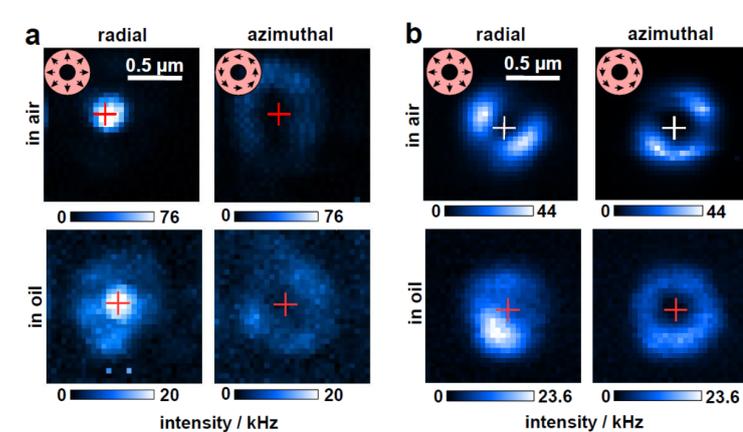


Abbildung A.7: Ergebnisse der Scans mit radialem und azimuthalem Fokus für die Kegelgröße von (a) 205 nm und (b) 137 nm mit dem Objektiv Aufbau in Luft und in Öl. Zu sehen sind die Ergebnisse für die Frequenzverdopplung (Gemessen von Dr. Philipp Reichenbach, Technische Universität Dresden, modifiziert aus [Rei14]).

A.2 Eindimensionale plasmonische Nanogitter

A.2.1 Herstellungsprozesse für plasmonische Nanogitter

A.2.1.1 Planare Strukturen auf Glas/ITO-Substrat hergestellt mittels Elektronenstrahlithographie

1. **Substratreinigung:** wie in A.1.1
2. **Indiumzinnoxid** aufspütern: wie in A.1.1
3. **Lack aufschleudern:** wie in A.1.1
4. **Elektronenstrahlithographie:** Philips XL30, 30 kV, Liniendosis: $\sim 2-20 \frac{nC}{cm}$, je nach Periode des Gitters entsprechende Anpassung der nominellen Dosis im Belichtungsfile notwendig wegen Proximity-Effekt (Blende 1, Spot 3, Strom typ. 90-100 pA).
5. **Entwicklung:** in Methylisobutylketon (MIBK) und 2-Propanol, MIBK : 2-Propanol 1 : 3, Entwicklungszeit 75 s, Entwicklungsstopp in 2-Propanol.
6. **O₂-Plasma:** Verascher TePla 100-E, Prozessdruck: 0,5 mbar, Leistung: 100 W, Prozessdauer: 15 s.
alternativ: Oxford Plasmalab 80 Plus, Prozessdruck: 0,1 Torr, Leistung: 100 W, Prozessdauer: 10 s (bei diesem Prozess wird die Lackdicke um ~ 100 nm reduziert).
7. **Metallisierung durch thermisches Verdampfen von Gold:** Wolframschiffchen, Filmdicke: 20 nm (Balzers, Abpumpdruck: $\lesssim 5 \cdot 10^{-6}$ mbar, Strom: $\sim 3,5-4$ A, $0,8-2,8 \text{ \AA}$).
8. **Lift-off** in Aceton.

A.2.1.2 Strukturen im Glassubstrat

1. **Substratreinigung:** wie in A.1.1
2. **Lack aufschleudern:** 2,5-prozentige PMMA-Lösung, Schleuderparameter: 2600-6-6, 5000-6-60, ergibt eine Lackdicke von 160-180 nm, anschließend Lack ca. eine Stunde bei 150 °C im Wärmeschrank trocknen, anschließend diesen Prozessschritt wiederholen.
3. **Aluminium aufbringen** durch thermisches Verdampfen, als leitfähiger Film für die Elektronenstrahlithographie, Filmdicke 15-20 nm (Balzers, Abpumpdruck: $\lesssim 5 \cdot 10^{-6}$ mbar, Schiffchen mit Keramikeinlage Strom: 5,5 A, Rate: $1,4-2,7 \text{ \AA/s}$).

4. **Elektronenstrahlithographie:** wie in A.2.1.1.
5. **Aluminiumfilm entfernen** mit ma-D 331 (Microresist Technology), ca. 30-40 s.
6. **Entwicklung:** wie in A.2.1.1, aber 90 s.
7. **Gräben in das Glassubstrat ätzen:** Oxford Plasmalab 80 Plus, 122 W, 79 mTorr, 40 sccm CHF₃, 1,4 sccm N₂, 56 s für 20 nm).
8. **Au aufdampfen:** wie in A.2.1.1.
9. **Lift-off** in Aceton.
10. **Strukturen im AFM (Rasterkraftmikroskop) kontrollieren.**
11. **ITO aufspattern:** Filmdicke über die Prozessdauer einstellbar (siehe A.1.1).

A.2.1.3 Strukturen im ITO-Film

1. **Substratreinigung:** wie in A.1.1.
2. **Indiumzinnoxid aufspattern:** wie in A.1.1.
3. **Lack aufschleudern:** wie in A.2.1.1.
4. **Elektronenstrahlithographie:** wie in A.2.1.1.
5. **Entwicklung:** wie in A.2.1.1.
6. **Gräben in ITO ätzen** durch Ionenstrahlätzen, Parameter wie in A.1.1, Ätzzeit für ~20 nm tiefe Gräben: 85 s
7. **Au aufdampfen:** wie in A.2.1.1.
8. **Strukturen im AFM (Rasterkraftmikroskop) kontrollieren.**
9. **Lift-off** in Aceton.

A.2.1.4 Herstellungsverfahren von Nanogittern mit einem dreieckigen Querschnitt der Linien und einer Linienhöhe von 120 nm

1. **Substratreinigung:** wie in Abschnitt A.1.1
2. **Indiumzinnoxid aufspattern:** wie in Abschnitt A.1.1, Parameter für die verwendete Filmdicke von ~25 nm: Prozessdruck $3 \cdot 10^{-3}$ mbar, Leistung 20 W, Zeit: 7 min 30 s.
3. **Lack aufschleudern:** wie in A.2.1.1 Prozessschritt zweimal durchführen.
4. **Elektronenstrahlithographie:** wie in A.2.1.1.

5. **Entwicklung:** wie in A.2.1.1.
6. **Metallisierung** wie in A.2.1.1, aber Au-Filmdicke ~ 120 nm Gold aufbringen.
7. **Lift-off** in Aceton.

A.2.2 Optische Eigenschaften von planaren plasmonischen Nanogittern

A.2.2.1 Dispersion der Gitteranomalien planarer Gitter auf Glas/ITO-Substrat

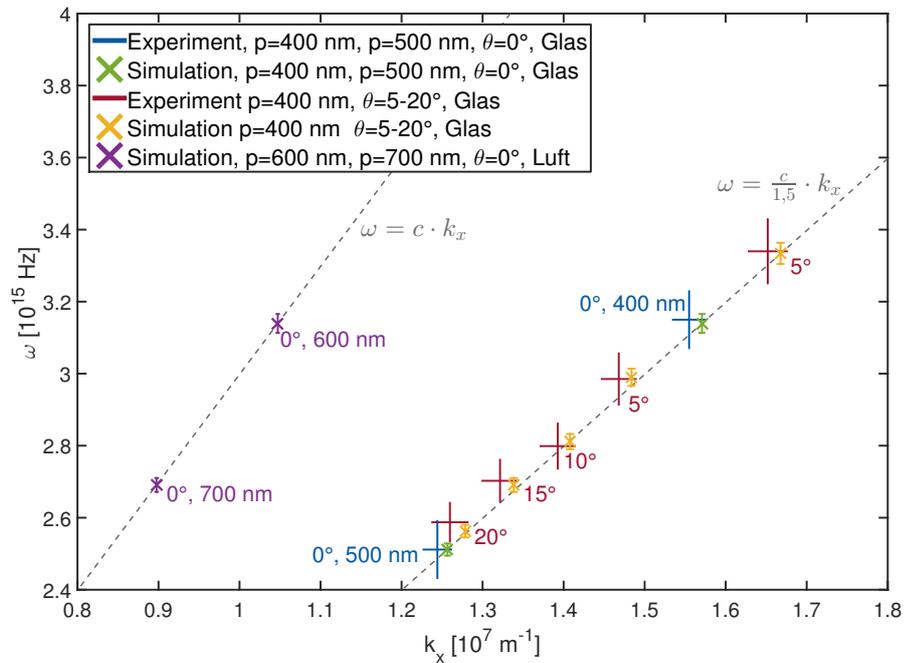


Abbildung A.8: Frequenzen der Gitteranomalien planarer Gitter auf Glas/ITO-Substrat in Abhängigkeit der in-plane Wellenvektoren k_x (siehe Abschnitt 2.7). Zusätzlich sind die Geraden $\omega = c \cdot k_x$ sowie $\omega = \frac{c}{1,5} \cdot k_x$ gezeigt. Die spektralen Positionen der Gitteranomalien wurden aus den Spektren in Abbildung 4.7 und 4.9 abgeschätzt. Für die Unsicherheit der Wellenlängenposition wurden bei den experimentellen Daten 15 nm verwendet, bei den Simulationen 5 nm, was dort der Wellenlängenschrittweite entspricht. Bei der Berechnung von $k_x = k_0 \sin \theta + \frac{2\pi}{p}$ für das Experiment wurden diese Werte, die bestimmten Werte für die Perioden p aus Abschnitt 4.1.4.2 mit ihren Unsicherheiten sowie der Einfallswinkel θ mit einer Unsicherheit von 1° berücksichtigt. Die Länge der Markerlinien (horizontal und vertikal) für die experimentellen Daten (rote und blaue Marker) entsprechen jeweils den Unsicherheiten. Für die simulierten Daten ist die Unsicherheit der spektralen Position wie oben erwähnt berücksichtigt.

A.2.3 Hybridsysteme aus eindimensionalen, planaren Nanogittern und Diindenoperylen

A.2.3.1 Schema der Simulationen der optischen Eigenschaften des Hybridsystems und Schema der Nahfeldberechnungen

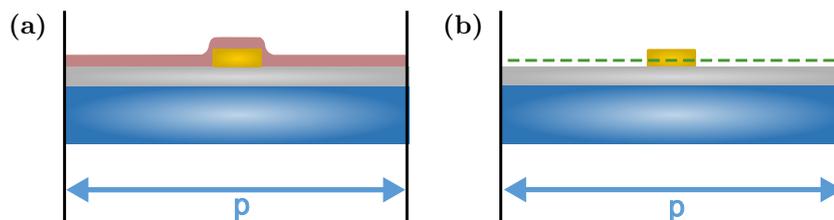


Abbildung A.9: (a) Schema der Simulationen des Hybridsystems aus Nanogitter und DIP-Film sowie (b) Schema der Simulationen zur Nahfeldbestimmung. Diese Simulationen wurden auch jeweils ohne periodische Randbedingungen für Einzelstrukturen durchgeführt.

A.2.4 Organische Photovoltaikzellen mit plasmonischen Nanogittern

A.2.4.1 Schema der Simulationen von optischen Eigenschaften organischer Solarzellen mit plasmonischen Nanogittern

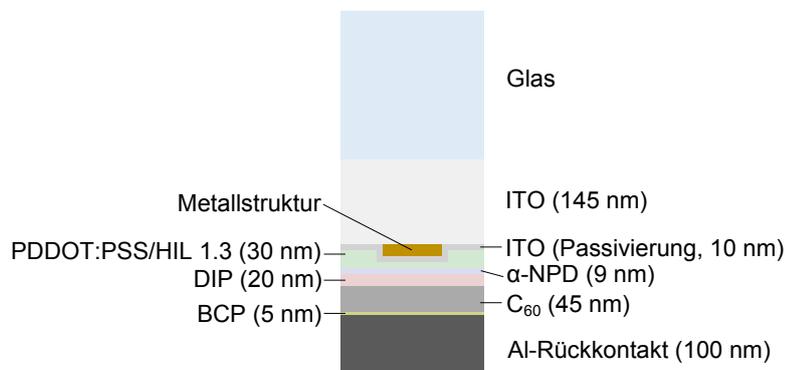


Abbildung A.10: Schematische Darstellung des Simulationsmodells einer organischen Photovoltaikzelle mit Gold- bzw. Silberstrukturen. Die ITO-Passivierung wurde im Experiment nur bei den Zellen mit Silberstrukturen verwendet und ist daher auch nur in den dazugehörigen Simulationen berücksichtigt.

A.2.4.2 Ag-Nanogitter in organischen Photovoltaikzellen

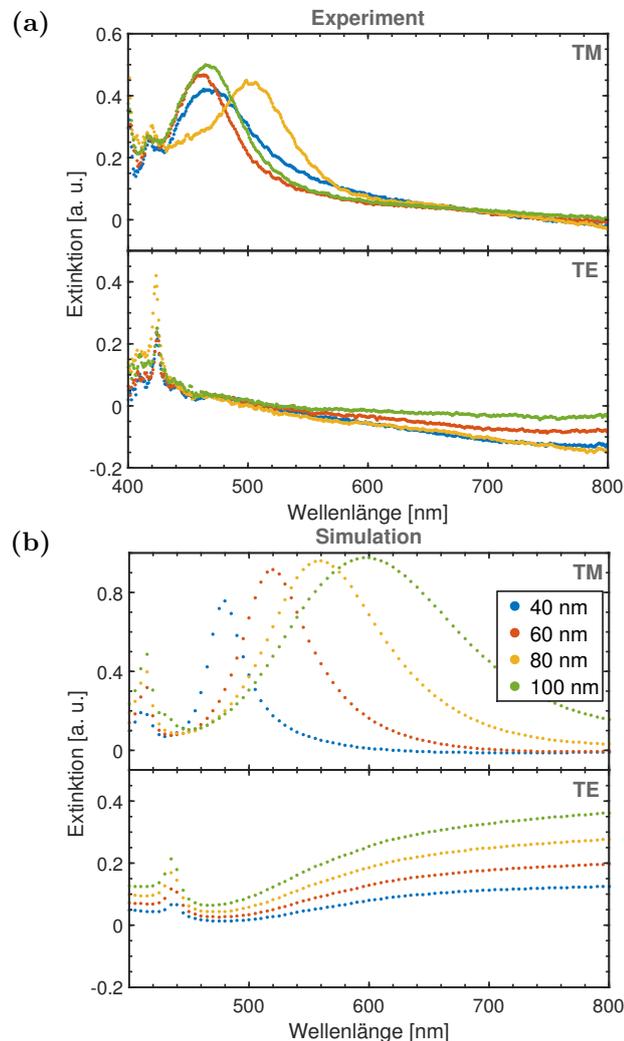


Abbildung A.11: (a) Experimentelle Extinktionsspektren von Ag-Nanogittern auf einem ~ 140 nm dicken ITO-Film, welche zusätzlich mit einem nominell 9 nm dicken ITO-Film passiviert sind. Die nominelle Periode und Linienbreite betragen 240 nm bzw. 100 nm. Die unterschiedlichen Positionen der Resonanzen können durch eine Variation der Linienbreite verursacht werden. Es ist wiederum eine erhöhte Transmission gegenüber dem Referenzspektrum zu beobachten, da die Extinktion für bestimmte Wellenlängen Werte < 0 annimmt (siehe auch Abschnitt 4.1.2). In (b) sind die Simulationsergebnisse für ein Ag-Nanogitter auf einem 145 nm dicken ITO-Film mit einer Periode von 240 nm und unterschiedlichen Linienbreiten von 40-100 nm zu sehen. Die Position der Plasmonenresonanz stimmt hier für eine Linienbreite von 40-60 nm mit den experimentellen Ergebnissen überein. Zu beachten ist, dass hier kein zusätzlicher dünner ITO-Film auf den Strukturen in dem Modell berücksichtigt ist.

A.2.4.3 Simulierte Absorption in der aktiven Schicht (DIP/C₆₀) einer organischen Photovoltaikzelle

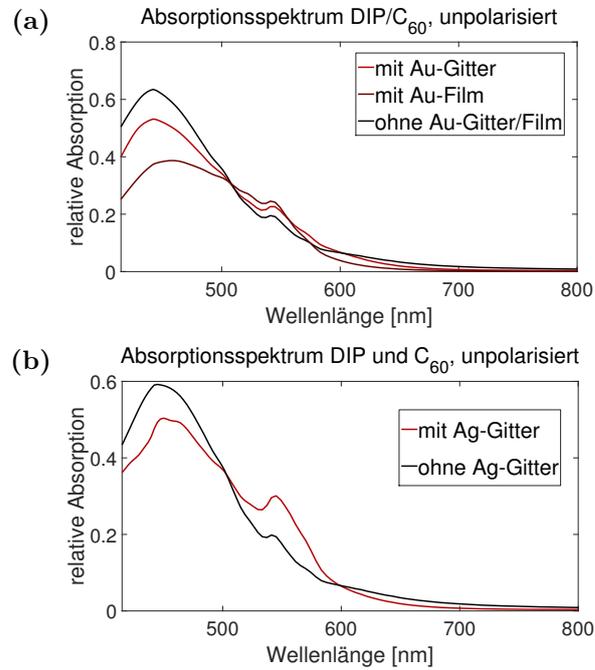


Abbildung A.12: (a) zeigt die Absorption in DIP/C₆₀ für den Mittelwert aus TM- und TE-Polarisation für eine Referenzzelle, eine Zelle mit Goldfilm und eine Zelle mit Au-Nanogitter (Periode 240 nm, Linienbreite 100 nm). In (b) sind die entsprechenden Spektren für eine Zelle mit Ag-Nanogitter (Periode 240 nm, Linienbreite 100 nm) und einer Referenzzelle gezeigt. Die Simulationen wurden entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 4.3.1.3 durchgeführt.

A.3 Mitbetreute Bachelor- und Diplomarbeiten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die nachfolgend aufgezählten Bachelor- und Diplomarbeiten mitbetreut.

Bachelorarbeiten:

- Brian Paquelet-Wütz, „Mikro- und Nanostrukturierung für Photoströmmesungen“, 2014
- Richard Santiago Schäufele, „Herstellung von metallischen Nanostrukturen mittels Nanoimprint-Lift-off“, 2014
- Simon Schlipf, „Nanoimprint von Gitterlinien für organische Photovoltaik“, 2015

Diplomarbeiten:

- Felicitas Walter, „Herstellung plasmonischer Nanostrukturen für organische Photovoltaik“, 2013
- Yagmur Ipek, „Plasmonische Nanostrukturen für organische Photovoltaikzellen“, 2014

A.4 Publikationen

A.4.1 Tagungsbeiträge

A.4.1.1 Posterbeiträge

- DPG Frühjahrstagung 13.–18. März 2011, Dresden, „Plasmonic Nanocones“
- Advanced DPG-School on Nano-Antennas, 25.–30. September 2011, Bad Honnef, „Plasmonic nanocones for near-field optical applications,“
- DPG Frühjahrstagung, 25.–30. März 2012, Berlin, „Surface passivation and dark field spectroscopy of metallic nanocones“
- Summer School On Plasmonics 3 (SSOP3), 28. Juli–3. August 2013, Cargèse, „Nonlinear optics at conical gold nanotips“
- 538. WE Heraeus-Seminar: Light at the Nanotip: Scanning Near-field Optical Microscopy and Spectroscopy, 5.–8. August 2013, Bad Honnef, „Nonlinear optics at conical gold nanotips“
- 39th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE2013), 16.–19. September 2013, London, „Metallic nanogratings for enhanced ab-

sorption in small-molecule organic photovoltaic cells“

- COST Action MP1302, NanoSpectroscopy, First Annual Conference on Optical Nanospectroscopy, 24.–28. März 2014, Tübingen, „Fabrication and characterization of plasmonic nanowire gratings for organic thin film photovoltaic cells“

A.4.1.2 Vortragsbeiträge

- COST Action MP1302, NanoSpectroscopy, Second Annual Conference on Optical Nanospectroscopy, 18.–20. März 2015, Dublin, „Coupling effects in hybrid systems of 1-D plasmonic nanogratings and organic semiconductors“
- COST Action MP1302, NanoSpectroscopy, Third Annual Conference on Optical Nanospectroscopy, 22.–25. März 2016, Rom, „Optical properties of 1-D plasmonic nanogratings and coupling effects in their hybrid systems with small-molecule organic semiconductors“

Literaturverzeichnis

- [Aba07] F. García de Abajo, *Colloquium : Light scattering by particle and hole arrays*, Rev. Mod. Phys. **79**, S. 1267–1290 (2007).
- [Ang06] P. Anger, P. Bharadwaj und L. Novotny, *Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence*, Phys. Rev. Lett. **96**, S. 113002-1–113002-4 (2006).
- [Ank08] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao und R. P. Van Duyne, *Biosensing with plasmonic nanosensors*, Nature materials **7**(6), S. 442–453 (2008).
- [Ash76] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid state physics*, Saunders College, Fort Worth [u.a.], college ed. Auflage (1976).
- [Atw10] H. A. Atwater und A. Polman, *Plasmonics for improved photovoltaic devices*, Nat Mater **9**(10), S. 865–865 (2010).
- [Aug08] B. Auguié und W. L. Barnes, *Collective Resonances in Gold Nanoparticle Arrays*, Phys. Rev. Lett. **101**, S. 143902-1–143902-4 (2008).
- [Aug10] B. Auguié, X. M. Bendaña, W. L. Barnes und F. J. García de Abajo, *Diffraction arrays of gold nanoparticles near an interface: Critical role of the substrate*, Phys. Rev. B **82**, S. 155447-1–155447-7 (2010).
- [Ayd11] K. Aydin, V. E. Ferry, R. M. Briggs und H. A. Atwater, *Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers*, Nature communications **2**, S. 517 1–7 (2011).
- [Bac08] G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin und P.-F. Brevet, *Multipolar second-harmonic generation in noble metal nanoparticles*, J. Opt. Soc. Am. B **25**(6), S. 955–960 (2008).
- [Bar09] C. A. Barrios, A. V. Malkovskiy, A. M. Kisliuk, A. P. Sokolov und M. D. Foster, *Highly Stable, Protected Plasmonic Nanostructures for Tip Enhanced Raman Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry C **113**(19), S. 8158–8161 (2009).
- [Bau12] G. Bautista, M. J. Huttunen, J. Mäkitalo, J. M. Kontio, J. Simonen und M. Kauranen, *Second-Harmonic Generation Imaging of Metal Nano-*

- Objects with Cylindrical Vector Beams*, Nano Letters **12**(6), S. 3207–3212 (2012).
- [Ben69] H. E. Bennett, R. L. Peck, D. K. Burge und J. M. Bennett, *Formation and Growth of Tarnish on Evaporated Silver Films*, Journal of Applied Physics **40**(8), S. 3351–3360 (1969).
- [Bha96] J. D. Bhawalkar, G. S. He und P. N. Prasad, *Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials*, Reports on Progress in Physics **59**(9), S. 1041–1071 (1996).
- [Boh83] C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley, New York [u.a.] (1983).
- [Bor70] M. Born und E. Wolf, *Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, Pergamon Press, Oxford; Braunschweig [u.a.], 4. ed. Auflage (1970).
- [Bou03a] A. Bouhelier, M. Beversluis, A. Hartschuh und L. Novotny, *Near-Field Second-Harmonic Generation Induced by Local Field Enhancement*, Phys. Rev. Lett. **90**, S. 013903-1–013903-4 (2003).
- [Bou03b] A. Bouhelier, M. R. Beversluis und L. Novotny, *Characterization of nanoplasmonic structures by locally excited photoluminescence*, Applied Physics Letters **83**(24), S. 5041–5043 (2003).
- [Bou05] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer und G. P. Wiederrecht, *Surface Plasmon Characteristics of Tunable Photoluminescence in Single Gold Nanorods*, Phys. Rev. Lett. **95**(26), S. 267405-1–267405-4 (2005).
- [Boy08] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, Academic Press, Burlington, MA, 3. Auflage (2008).
- [Bro00] M. L. Brongersma, J. W. Hartman und H. A. Atwater, *Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit*, Phys. Rev. B **62**, S. R16356–R16359 (2000).
- [Brü80] O. H. Brümmer, *Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*, Vieweg, Braunschweig; Wiesbaden (1980).
- [But13] J. Butet, K. Thyagarajan und O. J. F. Martin, *Ultrasensitive Optical Shape Characterization of Gold Nanoantennas Using Second Harmonic Generation*, Nano Letters **13**(4), S. 1787–1792 (2013).
- [Car86] K. T. Carron, W. Fluhr, M. Meier, A. Wokaun und H. W. Lehmann, *Resonances of two-dimensional particle gratings in surface-enhanced Raman scattering*, J. Opt. Soc. Am. B **3**(3), S. 430–440 (1986).

- [Cha09] M. Chandra und P. K. Das, *Size dependence and dispersion behavior of the first hyperpolarizability of copper nanoparticles*, Chemical Physics Letters **476**(1–3), S. 62–64 (2009).
- [Che81] C. K. Chen, A. R. B. de Castro und Y. R. Shen, *Surface-Enhanced Second-Harmonic Generation*, Phys. Rev. Lett. **46**(2), S. 145–148 (1981).
- [Cho95] S. Y. Chou, P. R. Krauss und P. J. Renstrom, *Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers*, Applied Physics Letters **67**(21), S. 3114–3116 (1995).
- [Chr03] A. Christ, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, J. Kuhl und H. Giessen, *Waveguide-Plasmon Polaritons: Strong Coupling of Photonic and Electronic Resonances in a Metallic Photonic Crystal Slab*, Phys. Rev. Lett. **91**, S. 183901-1–183901-4 (2003).
- [Chr04] A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius und H. Giessen, *Optical properties of planar metallic photonic crystal structures: Experiment and theory*, Phys. Rev. B **70**, S. 125113-1–125113-15 (2004).
- [Com15] Comsol (2015), URL www.comsol.com/models, Bereitgestellte Modelle von Comsol Multiphysics dienten teilweise als Ausgangspunkt der Simulationen. Für die Bestimmung der Streuspektren war dies insbesondere das Modell mit dem Titel “Scatterer on a Substrate”, für die Extinktionsspektren der Nanogitter das Modell “Plasmonic Wire Grating”. (Website aufgerufen am 17.09.2015).
- [Com16] Comsol (2013-2016), URL www.comsol.com, (Website zuletzt aufgerufen am 01.04.2016).
- [Cox64] J. Cox, H. Hass und J. Ramsey, *Improved dielectric films for multilayer coatings and mirror protection*, Journal de Physique **25**(1-2), S. 250–254 (1964).
- [Dü02] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Münch, N. Karl, B. Krause, V. Kruppa und H. Dosch, *High structural order in thin films of the organic semiconductor diindenoperylene*, Applied Physics Letters **81**(12), S. 2276–2278 (2002).
- [Dü03] A. C. Dürr, N. Koch, M. Kelsch, A. Rühm, J. Ghijsen, R. L. Johnson, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, F. Schreiber, H. Dosch und A. Kahn, *Interplay between morphology, structure, and electronic properties at diindenoperylene-gold interfaces*, Phys. Rev. B **68**, S. 115428-1–115428-12 (2003).
- [Dat10] D. Datta, S. Iyer und S. Kumar, *Role of exciton blocking layers as optical spacer in CuPc/C60 based organic solar cells*, in *Photovoltaic Specialists*

- Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, S. 000508–000512 (2010).
- [Din14] P. Ding, G. Cai, J. Wang, J. He, C. Fan, X. Liu und E. Liang, *Low-threshold resonance amplification of out-of-plane lattice plasmons in active plasmonic nanoparticle arrays*, *Journal of Optics* **16**(6), S. 065003 1–8 (2014).
- [Dit02] H. Ditlbacher, J. R. Krenn, N. Felidj, B. Lamprecht, G. Schider, M. Salerno, A. Leitner und F. R. Aussenegg, *Fluorescence imaging of surface plasmon fields*, *Applied Physics Letters* **80**(3), S. 404–406 (2002).
- [Dru00] P. Drude, *Zur Elektronentheorie der Metalle*, *Annalen der Physik* **306**(3), S. 566–613 (1900).
- [Duc08] D. Duché, L. Escoubas, J.-J. Simon, P. Torchio, W. Vervisch und F. Flory, *Slow Bloch modes for enhancing the absorption of light in thin films for photovoltaic cells*, *Applied Physics Letters* **92**(19), S. 193310-1–193310-3 (2008).
- [Dut13] F. Dutto, M. Heiss, A. Lovera, O. López-Sánchez, A. Fontcuberta i Morral und A. Radenovic, *Enhancement of Second Harmonic Signal in Nanofabricated Cones*, *Nano Letters* **13**(12), S. 6048–6054 (2013).
- [Ele05] J. L. Elechiguerra, L. Larios-Lopez, C. Liu, D. Garcia-Gutierrez, A. Camacho-Bragado und M. J. Yacaman, *Corrosion at the Nanoscale: The Case of Silver Nanowires and Nanoparticles*, *Chemistry of Materials* **17**(24), S. 6042–6052 (2005).
- [ES01] M. A. El-Sayed, *Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes*, *Accounts of Chemical Research* **34**(4), S. 257–264 (2001).
- [Fan61] U. Fano, *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, *Phys. Rev.* **124**, S. 1866–1878 (1961).
- [Fél05] N. Féridj, G. Laurent, J. Aubard, G. Lévi, A. Hohenau, J. Krenn und F. Aussenegg, *Grating-induced plasmon mode in gold nanoparticle arrays*, *The Journal of chemical physics* **123**, S. 221103-1–221103-5 (2005).
- [Fis89] U. C. Fischer und D. W. Pohl, *Observation of Single-Particle Plasmons by Near-Field Optical Microscopy*, *Phys. Rev. Lett.* **62**, S. 458–461 (1989).
- [Fle08] M. Fleischer, C. Stanciu, F. Stade, J. Stadler, K. Braun, A. Heeren, M. Häffner, D. Kern und A. Meixner, *Three-dimensional optical antennas: Nanocones in an apertureless scanning near-field microscope*, *Applied Physics Letters* **93**, S. 111114-1–111114-3 (2008).
- [Fle09] M. Fleischer, F. Stade, A. Heeren, M. Häffner, K. Braun, C. Stanciu,

- R. Ehlich, J. Hörber, A. Meixner und D. Kern, *Nanocones on transparent substrates for investigations in scanning probe microscopes*, *Microelectronic Engineering* **86**(4–6), S. 1219–1221 (2009), MNE '08 The 34th International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE).
- [Fle10] M. Fleischer, D. Zhang, K. Braun, S. Jäger, R. Ehlich, M. Häffner, C. Stanciu, J. K. H. Hörber, A. J. Meixner und D. P. Kern, *Tailoring gold nanostructures for near-field optical applications*, *Nanotechnology* **21**, S. 065301-1–065301-7 (2010).
- [Fle11] M. Fleischer, A. Weber-Bargioni, M. V. P. Altoe, A. M. Schwartzberg, P. J. Schuck, S. Cabrini und D. P. Kern, *Gold Nanocone Near-Field Scanning Optical Microscopy Probes*, *ACS Nano* **5**(4), S. 2570–2579 (2011).
- [Fra85] J. Franey, G. Kammlott und T. Graedel, *The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases*, *Corrosion Science* **25**(2), S. 133–143 (1985).
- [Fra12] Y. Francescato, V. Giannini und S. A. Maier, *Plasmonic Systems Unveiled by Fano Resonances*, *ACS Nano* **6**(2), S. 1830–1838 (2012).
- [Fre98] R. H. French, H. Müllejans und D. J. Jones, *Optical Properties of Aluminum Oxide: Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy-Loss Spectroscopies*, *Journal of the American Ceramic Society* **81**(10), S. 2549–2557 (1998).
- [Fre07] H. Fredriksson, Y. Alaverdyan, A. Dmitriev, C. Langhammer, D. S. Sutherland, M. Zäch und B. Kasemo, *Hole-Mask Colloidal Lithography*, *Advanced Materials* **19**(23), S. 4297–4302 (2007).
- [Ful15] J. Fulmes, R. Jager, A. Brauer, C. Schafer, S. Jager, D. A. Gollmer, A. Horrer, E. Nadler, T. Chasse, D. Zhang, A. J. Meixner, D. P. Kern und M. Fleischer, *Self-aligned placement and detection of quantum dots on the tips of individual conical plasmonic nanostructures*, *Nanoscale* **7**, S. 14691–14696 (2015).
- [Gal99] P. Galletto, P. F. Brevet, H. H. Girault, R. Antoine und M. Broyer, *Size dependence of the surface plasmon enhanced second harmonic response of gold colloids: towards a new calibration method*, *Chemical Communications* (7), S. 581–582 (1999).
- [Gan13] Q. Gan, F. J. Bartoli und Z. H. Kafafi, *Plasmonic-Enhanced Organic Photovoltaics: Breaking the 10% Efficiency Barrier*, *Advanced Materials* **25**(17), S. 2385–2396 (2013).
- [Gol14] D. A. Gollmer, F. Walter, C. Lorch, J. Novák, R. Banerjee, J. Dieterle, G. Santoro, F. Schreiber, D. P. Kern und M. Fleischer, *Fabrication and*

- characterization of combined metallic nanogratings and ITO electrodes for organic photovoltaic cells*, *Microelectronic Engineering* **119**(0), S. 122–126 (2014).
- [Gol16a] D. A. Gollmer, D. P. Kern und M. Fleischer, *Localized and collective resonances in 1-D plasmonic nanogratings of wedge-shaped structures*, (in Vorbereitung) (2016).
- [Gol16b] D. A. Gollmer, C. Lorch, F. Schreiber, D. P. Kern und M. Fleischer, *Improving light absorption of organic thin films by plasmonic gratings*, (in Vorbereitung) (2016).
- [Gra81] T. Graedel, G. Kammlott und J. Franey, *Carbonyl sulfide: Potential agent of atmospheric sulfur corrosion*, *Science* **212**(4495), S. 663–665 (1981).
- [Gro14] S. Grob, M. Gruber, A. N. Bartynski, U. Hörmann, T. Linderl, M. E. Thompson und W. Brütting, *Amorphous vs crystalline exciton blocking layers at the anode interface in planar and planar-mixed heterojunction organic solar cells*, *Applied Physics Letters* **104**(21), S. 213304-1–213304-5 (2014).
- [Hö09] C. Höppener, R. Beams und L. Novotny, *Background Suppression in Near-Field Optical Imaging*, *Nano Letters* **9**(2), S. 903–908 (2009).
- [Hai96] J. Haisma, M. Verheijen, K. van den Heuvel und J. van den Berg, *Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication*, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **14**(6), S. 4124–4128 (1996).
- [Har13] H. Harutyunyan, G. Volpe und L. Novotny, *Nonlinear optical antennas*, in M. Agio und A. Alù (Herausgeber), *Optical antennas*, Cambridge University Press, Cambridge (2013).
- [Hec96] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye und D. W. Pohl, *Local Excitation, Scattering, and Interference of Surface Plasmons*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, S. 1889–1892 (1996).
- [Hei08] U. Heinemeyer, R. Scholz, L. Gisslén, M. I. Alonso, J. O. Ossó, M. Garriga, A. Hinderhofer, M. Kytka, S. Kowarik, A. Gerlach und F. Schreiber, *Exciton-phonon coupling in diindenoperylene thin films*, *Phys. Rev. B* **78**, S. 085210-1–085210-10 (2008).
- [Hei10] U. Heinemeyer, K. Broch, A. Hinderhofer, M. Kytka, R. Scholz, A. Gerlach und F. Schreiber, *Real-Time Changes in the Optical Spectrum of Organic Semiconducting Films and Their Thickness Regimes during Growth*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, S. 257401-1–257401-4 (2010).
- [Her05] S. Hermann, O. D. Gordan, M. Friedrich und D. R. T. Zahn, *Opti-*

- cal properties of multilayered Alq₃/α-NPD structures investigated with spectroscopic ellipsometry*, *physica status solidi (c)* **2**(12), S. 4037–4042 (2005).
- [Hin12] A. Hinderhofer und F. Schreiber, *Organic–Organic Heterostructures: Concepts and Applications*, *ChemPhysChem* **13**(3), S. 628–643 (2012).
- [Hoo02] I. R. Hooper und J. R. Sambles, *Dispersion of surface plasmon polaritons on short-pitch metal gratings*, *Phys. Rev. B* **65**, S. 165432-1–165432-9 (2002).
- [Hor13] A. Horrer, C. Schäfer, K. Broch, D. A. Gollmer, J. Rogalski, J. Fulmes, D. Zhang, A. J. Meixner, F. Schreiber, D. P. Kern und M. Fleischer, *Parallel Fabrication of Plasmonic Nanocone Sensing Arrays*, *Small* **9**(23), S. 3987–3992 (2013).
- [Hua12] T. Huang, W. Cao, H. E. Elsayed-Ali und X.-H. N. Xu, *High-throughput ultrasensitive characterization of chemical, structural and plasmonic properties of EBL-fabricated single silver nanoparticles*, *Nanoscale* **4**, S. 380–385 (2012).
- [Hub07] C. Hubert, L. Billot, P.-M. Adam, R. Bachelot, P. Royer, J. Grand, D. Gindre, K. D. Dorkenoo und A. Fort, *Role of surface plasmon in second harmonic generation from gold nanorods*, *Applied Physics Letters* **90**(18), S. 181105-1–181105-3 (2007).
- [Iba02] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik : Einführung in die Grundlagen*, Springer-Lehrbuch, Springer, Berlin ; Heidelberg [u.a.], 6. Aufl. Auflage (2002).
- [Isa10] L. Isa, K. Kumar, M. Müller, J. Grolig, M. Textor und E. Reimhult, *Particle Lithography from Colloidal Self-Assembly at Liquid–Liquid Interfaces*, *ACS Nano* **4**(10), S. 5665–5670 (2010).
- [Jac75] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, Wiley, New York [u.a.], 2. Auflage (1975).
- [Jin10] J.-M. Jin, *Theory and computation of electromagnetic fields*, IEEE Press, Piscataway, NJ (2010).
- [Jin14] J. Jin, *The finite element method in electromagnetics*, John Wiley & Sons, 3. ed. Auflage (2014).
- [Joh72] P. B. Johnson und R. W. Christy, *Optical Constants of the Noble Metals*, *Phys. Rev. B* **6**, S. 4370–4379 (1972), abgerufen von <http://refractiveindex.info/>.
- [Kau12] M. Kauranen und A. V. Zayats, *Nonlinear plasmonics*, *Nature Photonics*

- 6**(11), S. 737–748 (2012).
- [Kim07] M.-S. Kim, J.-S. Kim, J. C. Cho, M. Shtein, J. Kim, L. J. Guo und J. Kim, *Flexible conjugated polymer photovoltaic cells with controlled heterojunctions fabricated using nanoimprint lithography*, Applied Physics Letters **90**(12), S. 123113-1–123113-3 (2007).
- [Kim08] T.-I. Kim, J.-H. Kim, S. J. Son und S.-M. Seo, *Gold nanocones fabricated by nanotransfer printing and their application for field emission*, Nanotechnology **19**(29), S. 295302 1–4 (2008).
- [Kim12] I. Kim, T. S. Lee, D. S. Jeong, W. S. Lee und K.-S. Lee, *Size effects of metal nanoparticles embedded in a buffer layer of organic photovoltaics on plasmonic absorption enhancement*, Journal of Physics D: Applied Physics **45**(6), S. 065101 1–6 (2012).
- [Kir11] T. Kirchartz, K. Ding und U. Rau, *Fundamental electrical characterization of thin-film solar cells*, in D. Abou-Ras, T. Kirchartz und U. Rau (Herausgeber), *Advanced characterization techniques for thin film solar cells*, Wiley-VCH, Weinheim (2011).
- [Kne97] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari und M. S. Feld, *Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*, Phys. Rev. Lett. **78**, S. 1667–1670 (1997).
- [Kni03] D. Knipp, R. A. Street, A. Völkel und J. Ho, *Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport*, Journal of Applied Physics **93**(1), S. 347–355 (2003).
- [Kni09] M. Knight, Y. Wu, J. Lassiter, P. Nordlander und N. Halas, *Substrates matter: influence of an adjacent dielectric on an individual plasmonic nanoparticle*, Nano letters **9**(5), S. 2188–2192 (2009).
- [Kni10] M. W. Knight, J. Fan, F. Capasso und N. J. Halas, *Influence of excitation and collection geometry on the dark field spectra of individual plasmonic nanostructures*, Opt. Express **18**(3), S. 2579–2587 (2010).
- [Ko09] D.-H. Ko, J. R. Tumbleston, L. Zhang, S. Williams, J. M. DeSimone, R. Lopez und E. T. Samulski, *Photonic Crystal Geometry for Organic Solar Cells*, Nano Letters **9**(7), S. 2742–2746 (2009).
- [Kon09] J. M. Kontio, H. Husu, J. Simonen, M. J. Huttunen, J. Tommila, M. Pessa und M. Kauranen, *Nanoimprint fabrication of gold nanocones with ~ 10 nm tips for enhanced optical interactions*, Opt. Lett. **34**(13), S. 1979–1981 (2009).
- [Kon10] J. M. Kontio, J. Simonen, J. Tommila und M. Pessa, *Arrays of metallic nanocones fabricated by UV-nanoimprint lithography*, Microelectronic

- Engineering **87**(9), S. 1711–1715 (2010), 11th SEMATECH Surface Preparation and Cleaning Conference.
- [Kra08] V. G. Kravets, F. Schedin und A. N. Grigorenko, *Extremely Narrow Plasmon Resonances Based on Diffraction Coupling of Localized Plasmons in Arrays of Metallic Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **101**, S. 087403-1–087403-4 (2008).
- [Kre68] E. Kretschmann und H. Raether, *Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light*, Zeitschrift Fuer Naturforschung, Teil A **23**, S. 2135–2136 (1968).
- [Kre95] U. Kreibig und M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer, Berlin [u.a.] (1995).
- [Kre00] J. R. Krenn, G. Schider, W. Rechberger, B. Lamprecht, A. Leitner, F. R. Aussenegg und J. C. Weeber, *Design of multipolar plasmon excitations in silver nanoparticles*, Applied Physics Letters **77**(21), S. 3379–3381 (2000).
- [Kuw03] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi und K. Miyano, *Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond Rayleigh approximation*, Applied Physics Letters **83**, S. 4625–4627 (2003).
- [Lam00] B. Lamprecht, 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**, S. 4721–4724 (2000).
- [Lar15] C. van Lare, F. Lenzmann, M. A. Verschuuren und A. Polman, *Dielectric Scattering Patterns for Efficient Light Trapping in Thin-Film Solar Cells*, Nano Letters **15**(8), S. 4846–4852 (2015).
- [Lav14] P. Laven, *MiePlot* (2014), URL www.philiplaven.com/mieplot.htm, (Website zuletzt aufgerufen am 01.04.2016).
- [Le12] K. Q. Le, A. Abass, B. Maes, P. Bienstman und A. Alù, *Comparing plasmonic and dielectric gratings for absorption enhancement in thin-film organic solar cells*, Opt. Express **20**(S1), S. A39–A50 (2012).
- [Lie01] M. Lieb und A. Meixner, *A high numerical aperture parabolic mirror as imaging device for confocal microscopy*, Optics Express **8**(7), S. 458–474 (2001).
- [Lie02] M. A. Lieb, *Mikroskopie mit Parabolspiegeloptik: Theorie, Aufbau und Charakterisierung eines kombinierten konfokalen und nahfeld-optischen Mikroskops für die Einzelmolekül-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen*, Dissertation, Universität Siegen (2002).

- [Lin65] J. Lindhard, *Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles*, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **34**, S. 1–42 (1965).
- [Lin01] S. Linden, J. Kuhl und H. Giessen, *Controlling the Interaction between Light and Gold Nanoparticles: Selective Suppression of Extinction*, Phys. Rev. Lett. **86**, S. 4688–4691 (2001).
- [Lin05] S. Linden, N. Rau, U. Neuberth, A. Naber, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, A. Christ und J. Kuhl, *Near-field optical microscopy and spectroscopy of one-dimensional metallic photonic crystal slabs*, Phys. Rev. B **71**, S. 245119-1–245119-6 (2005).
- [Lin08] N. C. Lindquist, W. A. Luhman, S.-H. Oh und R. J. Holmes, *Plasmonic nanocavity arrays for enhanced efficiency in organic photovoltaic cells*, Applied Physics Letters **93**(12), S. 123308-1–123308-3 (2008).
- [Lin15a] L. Lin und Y. Yi, *Orthogonal and parallel lattice plasmon resonance in core-shell SiO₂/Au nanocylinder arrays*, Opt. Express **23**(1), S. 130–142 (2015).
- [Lin15b] L. Lin und Y. Zheng, *Engineering of parallel plasmonic-photonic interactions for on-chip refractive index sensors*, Nanoscale **7**, S. 12205–12214 (2015).
- [Löf12] R. Löffler, M. Fleischer, D. P. Kern, C. Matschegewski, S. Stahlke, B. Nabe und R. Lange, *Pyramid array substrates for biomedical studies*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **30**(6), S. 06F901-1–06F901-5 (2012).
- [Loz13] G. Lozano, D. J. Louwers, S. R. Rodríguez, S. Murai, O. T. Jansen, M. A. Verschuuren und J. G. Rivas, *Plasmonics for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources*, Light: Science & Applications **2**(5), S. e66 1–7 (2013).
- [Mai02] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik und H. A. Atwater, *Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy*, Phys. Rev. B **65**, S. 193408-1–193408-4 (2002).
- [Mai05] S. A. Maier und H. A. Atwater, *Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures*, Journal of Applied Physics **98**(1), S. 011101-1–011101-10 (2005).
- [Mai07] S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*, Springer, New York, NY (2007).
- [Mar93] V. Markel, *Coupled-dipole Approach to Scattering of Light from a One-dimensional Periodic Dipole Structure*, Journal of Modern Optics **40**(11), S. 2281–2291 (1993).

- [Mar00] M. P. Marder, *Condensed matter physics*, Wiley, New York; Weinheim [u.a.], corr. print. Auflage (2000).
- [Mei85] M. Meier, 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**(6), S. 931–949 (1985).
- [Mic99] A. M. Michaels, M. Nirmal und L. E. Brus, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Individual Rhodamine 6G Molecules on Large Ag Nanocrystals*, Journal of the American Chemical Society **121**(43), S. 9932–9939 (1999).
- [Mie08] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Annalen der Physik **330**(3), S. 377–445 (1908).
- [Min10] C. Min, J. Li, G. Veronis, J.-Y. Lee, S. Fan und P. Peumans, *Enhancement of optical absorption in thin-film organic solar cells through the excitation of plasmonic modes in metallic gratings*, Applied Physics Letters **96**(13), S. 133302-1–133302-3 (2010).
- [Müh05] P. Mühlshlegel, H. Eisler, O. Martin, B. Hecht und D. Pohl, *Resonant optical antennas*, Science **308**(5728), S. 1607–1609 (2005).
- [Nap05] J. Nappa, G. Revillod, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin und P. F. Brevet, *Electric dipole origin of the second harmonic generation of small metallic particles*, Phys. Rev. B **71**, S. 165407-1–165407-4 (2005).
- [Nie97] S. Nie und S. R. Emory, *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering*, Science **275**(5303), S. 1102–1106 (1997).
- [Nik13] A. G. Nikitin, T. Nguyen und H. Dallaporta, *Narrow plasmon resonances in diffractive arrays of gold nanoparticles in asymmetric environment: Experimental studies*, Applied Physics Letters **102**(22), S. 221116-1–221116-4 (2013).
- [Nik14] A. G. Nikitin, *Diffraction-induced subradiant transverse-magnetic lattice plasmon modes in metal nanoparticle arrays*, Applied Physics Letters **104**(6), S. 061107-1–061107-4 (2014).
- [Nov97] L. Novotny, B. Hecht und D. W. Pohl, *Interference of locally excited surface plasmons*, Journal of Applied Physics **81**(4), S. 1798–1806 (1997).
- [Nov06] L. Novotny und B. Hecht, *Principles of nano-optics*, Cambridge University Press, Cambridge [u.a.], 1. publ. Auflage (2006).
- [Nov11] L. Novotny und N. Van Hulst, *Antennas for light*, Nature Photonics **5**(2), S. 83–90 (2011).

- [Oka01] T. Okamoto, *Near-Field Spectral Analysis of Metallic Beads*, in S. Kawata (Herausgeber), *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, Springer, Berlin (2001).
- [Ott68] A. Otto, *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*, *Zeitschrift für Physik* **216**(4), S. 398–410 (1968).
- [Pel11] G. Pellegrini, G. Mattei und P. Mazzoldi, *Nanoantenna Arrays for Large-Area Emission Enhancement*, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**(50), S. 24662–24665 (2011).
- [Pir10] D. Pires, J. L. Hedrick, A. De Silva, J. Frommer, B. Gotsmann, H. Wolf, M. Despont, U. Duerig und A. W. Knoll, *Nanoscale three-dimensional patterning of molecular resists by scanning probes*, *Science* **328**(5979), S. 732–735 (2010).
- [Pu10] Y. Pu, R. Grange, C.-L. Hsieh und D. Psaltis, *Nonlinear Optical Properties of Core-Shell Nanocavities for Enhanced Second-Harmonic Generation*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, S. 207402-1–207402-4 (2010).
- [Qua05] S. Quabis, R. Dorn und G. Leuchs, *Generation of a radially polarized doughnut mode of high quality*, *Applied Physics B* **81**(5), S. 597–600 (2005).
- [Rae88] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer, Berlin (1988).
- [Rak98] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar und M. L. Majewski, *Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices*, *Appl. Opt.* **37**(22), S. 5271–5283 (1998).
- [Ram11] A. Raman, Z. Yu und S. Fan, *Dielectric nanostructures for broadband light trapping in organic solar cells*, *Opt. Express* **19**(20), S. 19015–19026 (2011).
- [Ran04] B. P. Rand, P. Peumans und S. R. Forrest, *Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters*, *Journal of Applied Physics* **96**(12), S. 7519–7526 (2004).
- [Ray07a] L. Rayleigh, *III. Note on the remarkable case of diffraction spectra described by Prof. Wood*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **14**(79), S. 60–65 (1907).
- [Ray07b] L. Rayleigh, *On the dynamical theory of gratings*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **79**(532), S. 399–416 (1907).

- [Rei14] P. Reichenbach, A. Horneber, D. A. Gollmer, A. Hille, J. Mihaljevic, C. Schäfer, D. P. Kern, A. J. Meixner, D. Zhang, M. Fleischer und L. M. Eng, *Nonlinear optical point light sources through field enhancement at metallic nanocones*, Opt. Express **22**(13), S. 15484–15501 (2014).
- [Ren91] S. L. Ren, Y. Wang, A. M. Rao, E. McRae, J. M. Holden, T. Hager, K. Wang, W. Lee, H. F. Ni, J. Selegue und P. C. Eklund, *Ellipsometric determination of the optical constants of C₆₀ (Buckminsterfullerene) films*, Applied Physics Letters **59**(21), S. 2678–2680 (1991).
- [Rod11] S. R. K. Rodriguez, A. Abass, B. Maes, O. T. A. Janssen, G. Vecchi und J. Gómez Rivas, *Coupling Bright and Dark Plasmonic Lattice Resonances*, Phys. Rev. X **1**, S. 021019-1–021019-7 (2011).
- [Rod13] S. R. K. Rodriguez, J. Feist, M. A. Verschuuren, F. J. Garcia Vidal und J. Gómez Rivas, *Thermalization and Cooling of Plasmon-Exciton Polaritons: Towards Quantum Condensation*, Phys. Rev. Lett. **111**, S. 166802-1–166802-5 (2013).
- [Rod14] S. R. K. Rodriguez, F. B. Arango, T. P. Steinbusch, M. A. Verschuuren, A. F. Koenderink und J. G. Rivas, *Breaking the Symmetry of Forward-Backward Light Emission with Localized and Collective Magnetolectric Resonances in Arrays of Pyramid-Shaped Aluminum Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **113**, S. 247401-1–247401-5 (2014).
- [Sai91] S. Saito und A. Oshiyama, *Cohesive mechanism and energy bands of solid C₆₀*, Phys. Rev. Lett. **66**, S. 2637–2640 (1991).
- [San14] O. J. Sandberg, M. Nyman und R. Österbacka, *Effect of Contacts in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells*, Phys. Rev. Applied **1**, S. 024003-1–024003-15 (2014).
- [Sch01] G. Schider, J. R. Krenn, W. Gotschy, B. Lamprecht, H. Ditlbacher, A. Leitner und F. R. Aussenegg, *Optical properties of Ag and Au nanowire gratings*, Journal of Applied Physics **90**(8), S. 3825–3830 (2001).
- [Sch03] G. Schider, J. R. Krenn, A. Hohenau, H. Ditlbacher, A. Leitner, F. R. Aussenegg, W. L. Schaich, I. Puscasu, B. Monacelli und G. Boreman, *Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires*, Phys. Rev. B **68**, S. 155427-1–155427-4 (2003).
- [Sch05] P. J. Schuck, D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, G. S. Kino und W. E. Moerner, *Improving the Mismatch between Light and Nanoscale Objects with Gold Bowtie Nanoantennas*, Phys. Rev. Lett. **94**, S. 017402-1–017402-4 (2005).
- [Sch10] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White und M. L.

- Brongersma, *Plasmonics for extreme light concentration and manipulation*, Nature materials **9**(3), S. 193–204 (2010).
- [Sch13a] C. Schäfer, D. A. Gollmer, A. Horrer, J. Fulmes, A. Weber-Bargioni, S. Cabrini, P. J. Schuck, D. P. Kern und M. Fleischer, *A single particle plasmon resonance study of 3D conical nanoantennas*, Nanoscale **5**, S. 7861–7866 (2013).
- [Sch13b] A. Schöll und F. Schreiber, *Chapter 26 - Thin films of organic molecules: interfaces and epitaxial growth*, in *Molecular Beam Epitaxy*, S. 591–609, Elsevier, Oxford (2013).
- [Sch14] R. S. Schäufele, *Herstellung von metallischen Nanostrukturen mittels Nanoimprint-Lift-off*, Bachelorarbeit, Universität Tübingen (2014).
- [Sch15a] C. Schäfer, D. P. Kern und M. Fleischer, *Capturing molecules with plasmonic nanotips in microfluidic channels by dielectrophoresis*, Lab Chip **15**, S. 1066–1071 (2015).
- [Sch15b] S. Schlipf, *Nanoimprint von Gitterlinien für organische Photovoltaik*, Bachelorarbeit, Universität Tübingen (2015).
- [Sha11] W. E. I. Sha, W. C. H. Choy, Y. G. Liu und W. Cho Chew, *Near-field multiple scattering effects of plasmonic nanospheres embedded into thin-film organic solar cells*, Applied Physics Letters **99**(11), S. 113304-1–113304-3 (2011).
- [She09] H. Shen, P. Bienstman und B. Maes, *Plasmonic absorption enhancement in organic solar cells with thin active layers*, Journal of Applied Physics **106**(7), S. 073109-1–073109-5 (2009).
- [Som67] A. Sommerfeld und H. A. Bethe, *Elektronentheorie der Metalle*, Band 19 von *Heidelberger Taschenbücher*, Springer, Berlin ; Heidelberg [u.a.] (1967), offsetnachdr. aus: Geiger/Scheel: Handbuch der Physik, Band 24/2.
- [Sop13] Sopra n&k Database (2013), URL www.sspectra.com/sopra.html, (Website zuletzt aufgerufen am 01.04.2016).
- [Sta96] M. Stalder und M. Schadt, *Linearly polarized light with axial symmetry generated by liquid-crystal polarization converters*, Opt. Lett. **21**(23), S. 1948–1950 (1996).
- [Sta07a] F. Stade, *Herstellung metallischer Nanostrukturen mittels Elektronenstrahlolithographie zur Untersuchung plasmonenvermittelter Feldverstärkung*, Diplomarbeit, Universität Tübingen (2007).
- [Sta07b] F. Stade, A. Heeren, M. Fleischer und D. Kern, *Fabrication of metal-*

- lic nanostructures for investigating plasmon-induced field enhancement*, *Microelectronic Engineering* **84**(5-8), S. 1589–1592 (2007).
- [Ste69] A. Stewart und M. Thompson, *Microtopography of surfaces eroded by ion-bombardment*, *Journal of Materials Science* **4**(1), S. 56–60 (1969).
- [Stö00] R. M. Stöckle, Y. D. Suh, V. Deckert und R. Zenobi, *Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy*, *Chemical Physics Letters* **318**(1), S. 131–136 (2000).
- [Str41] J. A. Stratton, *Electromagnetic theory*, McGraw-Hill (1941).
- [Szc13] M. Szczurowski, von www.refractiveindex.info (2013), (Website zuletzt aufgerufen am 01.04.2016).
- [Tak02] S. Takahashi und A. V. Zayats, *Near-field second-harmonic generation at a metal tip apex*, *Applied Physics Letters* **80**(19), S. 3479–3481 (2002).
- [Top10] K. Topp, H. Borchert, F. Johnen, A. V. Tunc, M. Knipper, E. von Hauff, J. Parisi und K. Al-Shamery, *Impact of the Incorporation of Au Nanoparticles into Polymer/Fullerene Solar Cells*, *The Journal of Physical Chemistry A* **114**(11), S. 3981–3989 (2010).
- [Tvi07] K. Tvingstedt, N.-K. Persson, O. Inganäs, A. Rahachou und I. V. Zozoulenko, *Surface plasmon increase absorption in polymer photovoltaic cells*, *Applied Physics Letters* **91**(11), S. 113514-1–113514-3 (2007).
- [Vä14] A. I. Väkeväinen, R. J. Moerland, H. T. Rekola, A.-P. Eskelinen, J.-P. Martikainen, D.-H. Kim und P. Törmä, *Plasmonic Surface Lattice Resonances at the Strong Coupling Regime*, *Nano Letters* **14**(4), S. 1721–1727 (2014).
- [Vec09a] G. Vecchi, V. Giannini und J. Gómez Rivas, *Shaping the Fluorescent Emission by Lattice Resonances in Plasmonic Crystals of Nanoantennas*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, S. 146807-1–146807-4 (2009).
- [Vec09b] G. Vecchi, V. Giannini und J. Gómez Rivas, *Surface modes in plasmonic crystals induced by diffractive coupling of nanoantennas*, *Phys. Rev. B* **80**, S. 201401-1–201401-4 (2009).
- [Ver27] W. Vernon, *Second Experimental Report to the Atmospheric Corrosion Research Committee (British Non-Ferrous Metals Research Association)*, *Transactions of the Faraday Society* **23**, S. 113–183 (1927).
- [Via05] A. Vial, A.-S. Grimault, D. Macías, D. Barchiesi und M. L. de la Chapelle, *Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method*, *Phys. Rev. B* **71**, S. 085416-1–085416-7 (2005).

- [Vit14] A. Vitrey, L. Aigouy, P. Prieto, J. M. García-Martín und M. U. González, *Parallel Collective Resonances in Arrays of Gold Nanorods*, Nano Letters **14**(4), S. 2079–2085 (2014).
- [Vos79] J. L. Vossen, *The preparation of substrates for film deposition using glow discharge techniques*, Journal of Physics E: Scientific Instruments **12**(3), S. 159–167 (1979).
- [Wag10a] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel und V. Dyakonov, *S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices*, Phys. Rev. B **82**, S. 115306-1–115306-8 (2010).
- [Wag10b] J. Wagner, M. Gruber, A. Hinderhofer, A. Wilke, B. Bröker, J. Frisch, P. Amsalem, A. Vollmer, A. Opitz, N. Koch, F. Schreiber und W. Brütting, *High Fill Factor and Open Circuit Voltage in Organic Photovoltaic Cells with Diindenoperylene as Donor Material*, Advanced Functional Materials **20**(24), S. 4295–4303 (2010).
- [Wag12] J. Wagner, M. Gruber, A. Wilke, Y. Tanaka, K. Topczak, A. Steindamm, U. Hörmann, A. Opitz, Y. Nakayama, H. Ishii, J. Pflaum, N. Koch und W. Brütting, *Identification of different origins for s-shaped current voltage characteristics in planar heterojunction organic solar cells*, Journal of Applied Physics **111**(5), S. 054509-1–054509-12 (2012).
- [Wal13] F. Walter, *Herstellung plasmonischer Nanostrukturen für organische Photovoltaik*, Diplomarbeit, Universität Tübingen (2013).
- [Wil71] I. Wilson und M. Kidd, *A study of cones developed by ion-bombardment of gold*, Journal of Materials Science **6**(11), S. 1362–1366 (1971).
- [Woo02] R. Wood, *XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **4**(21), S. 396–402 (1902).
- [Woo16] O. Woodford und Y. Altman, Mit Matlab erstellte Abbildungen wurden teilweise mit export_fig exportiert. (2016), URL www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/23629-export-fig, (Website zuletzt aufgerufen am 20.04.2016).
- [Yam89] R. Yamaguchi, T. Nose und S. Sato, *Liquid Crystal Polarizers with Axially Symmetrical Properties*, Japanese Journal of Applied Physics **28**(9R), S. 1730–1731 (1989).
- [You00] K. Youngworth und T. Brown, *Focusing of high numerical aperture cylindrical-vector beams*, Opt. Express **7**(2), S. 77–87 (2000).
- [Yu10] Z. Yu, A. Raman und S. Fan, *Fundamental limit of nanophotonic light trapping in solar cells*, Proceedings of the National Academy of Sciences

- 107**(41), S. 17491–17496 (2010).
- [Yus13] S. Yushmanov, J. S. Crompton und K. C. Koppenhoefer, *Mie Scattering of Electromagnetic Waves*, in *Proceedings of the COMSOL Conference, Boston* (2013).
- [Zü11] T. Züchner, A. V. Failla und A. J. Meixner, *Light Microscopy with Doughnut Modes: A Concept to Detect, Characterize, and Manipulate Individual Nanoobjects*, *Angewandte Chemie International Edition* **50**(23), S. 5274–5293 (2011).
- [Zay00] A. V. Zayats und V. Sandoghdar, *Apertureless scanning near-field second-harmonic microscopy*, *Optics Communications* **178**(1–3), S. 245–249 (2000).
- [Zee10a] B. Zeeb, *Herstellung von Nanokegel-Sondenspitzen für optische Nahfeldmikroskopie und vertikale Antennenanordnungen*, Diplomarbeit, Universität Tübingen (2010).
- [Zee10b] B. Zeeb, S. Jäger, C. Schäfer, P. Nill, A. Meixner, D. Kern und M. Fleischer, *Self-aligned gold nanocone probe tips*, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **28**, S. C6O34–C6O37 (2010).
- [Zen09] T. Zentgraf, S. Zhang, R. Oulton und X. Zhang, *Ultranarrow coupling-induced transparency bands in hybrid plasmonic systems*, *Phys. Rev. B* **80**, S. 195415-1–195415-6 (2009).
- [Zha03] Z. W. Zhao, B. K. Tay, S. P. Lau und C. Y. Xiao, *Microstructural and optical properties of aluminum oxide thin films prepared by off-plane filtered cathodic vacuum arc system*, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **21**(4), S. 906–910 (2003).
- [Zha10] D. Zhang, U. Heinemeyer, C. Stanciu, M. Sackrow, K. Braun, L. Henemann, X. Wang, R. Scholz, F. Schreiber und A. Meixner, *Nanoscale Spectroscopic Imaging of Organic Semiconductor Films by Plasmon-Polariton Coupling*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, S. 056601-1–056601-4 (2010).
- [Zha11] D. Zhang, A. Horneber, J. Mihaljevic, U. Heinemeyer, K. Braun, F. Schreiber, R. Scholz und A. Meixner, *Plasmon resonance modulated photoluminescence and Raman spectroscopy of diindenoperylene organic semiconductor thin film*, *Journal of Luminescence* **131**(3), S. 502–505 (2011), selected papers from DPC'10.
- [Zho10] L. Zhou, X.-F. Wang, Q. Han, J.-C. Wu und Z.-Y. Li, *Crystallitic orientation effects on charge transport in polythiophene thin-film transistors*, *Applied Physics Letters* **96**(6), S. 063301-1–063301-3 (2010).

- [Zho11] W. Zhou und T. W. Odom, *Tunable subradiant lattice plasmons by out-of-plane dipolar interactions*, Nature nanotechnology **6**(7), S. 423–427 (2011).
- [Zho12] W. Zhou, Y. Hua, M. D. Huntington und T. W. Odom, *Delocalized Lattice Plasmon Resonances Show Dispersive Quality Factors*, The Journal of Physical Chemistry Letters **3**(10), S. 1381–1385 (2012).
- [Zia07] B. Ziaie, A. Baldi und M. Z. Atashbar, *Introduction to Micro/Nanofabrication*, in B. Bhushan (Herausgeber), *Springer handbook of nanotechnology*, Kapitel 7, S. 197–237, Springer, Berlin ; Heidelberg ; New York, 2. Auflage (2007).
- [Zou04a] S. Zou, N. Janel und G. C. Schatz, *Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes*, The Journal of Chemical Physics **120**(23), S. 10871–10875 (2004).
- [Zou04b] S. Zou und G. C. Schatz, *Narrow plasmonic/photonic extinction and scattering line shapes for one and two dimensional silver nanoparticle arrays*, The Journal of Chemical Physics **121**(24), S. 12606–12612 (2004).
- [Zou05] S. Zou und G. C. Schatz, *Silver nanoparticle array structures that produce giant enhancements in electromagnetic fields*, Chemical Physics Letters **403**(1–3), S. 62–67 (2005).