

Individuell gestaltete plasmonische Gold-Nanostrukturen für die Anwendung in hybriden Systemen

Dissertation

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

vorgelegt von
M. Sc. Julia Fulmes
aus Ljubini / Ukraine

Tübingen
2018

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

Tag der mündlichen Qualifikation:	03.12.2018
Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Monika Fleischer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Alfred J. Meixner

Inhalt

1	Einleitung	6
1.1	Beschreibung des Themengebietes.....	6
1.2	Ziel und Aufbau der Arbeit	8
2	Theoretische Grundlagen	12
2.1	Nanotechnologie.....	12
2.1.1	Strukturierung und Lithographie	12
2.1.2	Belacken	13
2.1.3	Belichten	13
2.1.4	Entwickeln.....	16
2.1.5	Strukturübertragung.....	17
2.1.6	Lack-Entfernen	21
2.1.7	Lackmaterialien.....	21
2.2	Plasmonik	23
2.2.1	Dielektrische Funktion eines Drude-Metalls	23
2.2.2	Oberflächenplasmonen.....	26
2.2.3	Lokalisierte Oberflächenplasmonen – Partikelplasmonen.....	28
2.2.4	Kopplung der Partikelplasmonen.....	32
2.2.5	Nanopartikel als optische Antenne: Nahfeld und Fernfeld.....	33
2.2.6	Plasmonennachweis	34
2.3	Gold-Photolumineszenz.....	35
2.4	Raman-Streuung	37
2.5	Kopplungseffekte zwischen Nanopartikeln und Nanostrukturen	39
3	Probenherstellung	46
3.1	Herstellungsprozesse und -methoden	46
3.1.1	Substrat	46
3.1.2	Metallisierung	47
3.1.3	Optische Lithographie.....	48

3.1.4	Elektronenstrahlolithographie	49
3.1.5	Ionenstrahlätzen	54
3.2	Variation der Nanostrukturen	55
3.2.1	Variation des Ätzwinkels	56
3.2.2	Gold-Nanoringe	61
3.2.3	Ring-Segmente.....	66
3.2.4	Gold-Nanokorrals.....	69
3.2.5	Gold-Nanopfosten	71
3.2.6	Gold-Nanokegel	75
3.2.7	Nanostrukturen mit erweiterter Geometrie.....	82
4	Charakterisierung	84
4.1	Geometrische Vermessungen von Gold-Nanostrukturen	84
4.2	Methoden der optischen Charakterisierung	84
4.2.1	Dunkelfeld-Spektroskopie	85
4.2.2	Extinktions-Spektroskopie.....	86
4.2.3	Photolumineszenz-Abbildung und -Spektroskopie	88
4.2.4	Fluoreszenz-Messungen	91
4.2.5	Raman-Spektroskopie	92
4.3	Optische Eigenschaften von plasmonischen Gold-Nanostrukturen	94
4.3.1	Ringförmige Gold-Nanostrukturen	95
4.3.2	Gold-Nanopfosten: ein selektiver plasmonischer Sensor	116
4.3.3	Gold-Nanokegel: eine 3D Nanoantenne mit stark lokalisierter Feldüberhöhung	128
5	Anbinden von Nanoobjekten an Nanostrukturen	142
5.1	Gekoppelte Systeme „Teilchen-Nanostruktur“	143
5.1.1	Si-Nanokristalle – Gold-Nanokegel	143
5.1.2	BSA-Moleküle – Gold-Nanokegel.....	145
5.1.3	Quantenpunkte – Gold-Nanokegel.....	147

5.1.4	Organische Moleküle – Gold-Nanokegel für SERS Untersuchungen.....	149
5.2	Chemische Funktionalisierung der Gold-Nanostrukturen.....	152
5.3	Nanoobjekt an der Kegelspitze - Methoden.....	160
5.3.1	Selektives Einsetzen des Modell-Teilchens an die Pfostengipfel bzw. Kegelspitzen während des Herstellungsprozesses.....	160
5.3.2	Einbetten der Strukturen in eine Maske mit Freilegen der Pfostengipfel und Kegelspitzen für die gezielte Anbindung der Modell-Einzelteilchen.....	163
5.4	Anwendungen von hybriden Teilchen-Nanostruktur Systemen für SERS- und PL-Untersuchungen.....	170
5.4.1	Bewertung des Beitrages der unterschiedlichen Bereiche der Gold-Nanokegel zum Raman-Signal bei SERS.....	172
5.4.2	Anbinden von Quantenpunkten an die Spitze der individuellen 3D Nanoantennen	177
6	Zusammenfassung.....	184
7	Anhang.....	188
7.1	Reinigung des Substrates.....	188
7.2	Optische Lithographie.....	188
7.3	EBL.....	189
7.4	Ionenstrahlätzen.....	193
7.5	Aufbringen von Nanoobjekten auf eine Probe für gekoppelte Systeme „Teilchen-Nanostruktur“.....	194
7.6	Chemische Funktionalisierung der Gold-Nanostrukturen.....	194
7.7	Einbetten der Nanostrukturen in eine Maske und Freilegen der Kegelspitzen.....	198
7.8	Protokoll für partielle und vollständige Bedeckung von Gold-Nanokegeln mit 4-MBA.....	206
7.9	Protokoll für Anbinden von Quantenpunkten an die Spitze der individuellen Gold-Nanokegel.....	207
8	Danksagung.....	208
9	Literaturverzeichnis.....	210

1 Einleitung

1.1 Beschreibung des Themengebietes

Plasmonik ist derzeit ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet in der Wissenschaft. Plasmonen sind quantenmechanische Quasiteilchen, welche die quantisierten kollektiven Oszillationen der Ladungsträgerdichte darstellen. Man unterscheidet zwischen Volumenplasmonen, Oberflächenplasmonen und lokalisierten Oberflächenplasmonen (Partikelplasmonen). Die kollektiven Oszillationen von Leitungselektronen in metallischen Nanostrukturen sind als lokalisierte Oberflächenplasmonen bekannt. In der Nähe der metallischen Partikel mit den Abmessungen im sub-Wellenlängenbereich zeigen sich interessante Effekte der Licht-Materie-Wechselwirkung. Oberflächenwellen der Nanopartikel können direkt durch ein externes elektromagnetisches Feld angeregt werden [1]. Die Plasmonen vermitteln eine starke Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Licht und der Nanostruktur [2]. Das resultierende Nahfeld wird im Raum über der metallischen Oberfläche verstärkt.

Schon in der Antike wurden Nanopartikel aufgrund ihrer optischen Eigenschaften genutzt, wobei die ersten systematischen Untersuchungen erst ca. ein Jahrhundert zurückreichen [3,4,5]. Die aktive Forschung an Oberflächenplasmonen wurde in der Physik seit Jahrzehnten betrieben. Allerdings haben die neuesten Entwicklungen in der Nanowissenschaft (wie präzise Fabrikationsverfahren sowie hochauflösende Charakterisierungsmethoden) sowohl Grundlageforschung als auch Anwendungsentwicklung entscheidend stimuliert. Plasmonik ist zu einer interdisziplinären Wissenschaft geworden, die Physik kondensierter Materie, Optik, Biologie, physikalische Chemie und Elektrotechnik beinhaltet. Die wichtigen Meilensteine in der Entwicklung waren Fortschritte in der Herstellung und Charakterisierung von Nanostrukturen. Mit der Entwicklung der Nanotechnologien wurde die Realisierung von plasmonischen Oberflächen durch die Form der Partikel besser kontrollierbar. Verfügbarkeit der entwickelten Charakterisierungstechniken ermöglichte eine genaue Analyse der Nanopartikelform und -eigenschaften. Leistungsstarke numerische Simulationen gewährten eine enge Übereinstimmung zwischen beobachteten und vorhergesagten Eigenschaften.

Herstellung von Strukturen vielfältiger Form, wie Nanopunkte, Nanoringe, Nanopyramiden, Nanosterne, Nanoprismen, ringförmigen Korralen, Sombreros etc. [6,7,8,9,10,11,12], wurde von verschiedenen Gruppen demonstriert. Die elektrische Feldverstärkung durch solche optischen Antennen wurde sowohl theoretisch gezeigt [13] als auch praktisch nachgewiesen [14]. Meistens werden Gold-Nanostrukturen mit Abmessungen um 100 nm benutzt, weil sie im

sichtbaren Frequenzbereich ihre plasmonische Resonanz haben. Die exakte Resonanzfrequenz hängt sehr empfindlich von Material, Größe, Form, Aspektverhältnis, Morphologie und dielektrischer Umgebung des Partikels ab.

Es zeigte sich, dass plasmonische Nanostrukturen ein hohes Anwendungspotential besitzen. Eine der ersten Anwendungen, die immer noch ein wesentliches Interesse in der wissenschaftlichen Gesellschaft und darüber hinaus erzeugen, war Biosensing, unter anderen biologische Abbildung, Immunologie, Krebstherapie [15,16]. Plasmonische Nanostrukturen sind vielversprechend für Solarzellen-Industrie, Plasmon-basierende Nanolithographie, nanometerpräzise Thermometrie und Informationsübertragung [17,18,19,20]. Die oben genannten Beispiele unterschiedlich weit entwickelter Anwendungen zeigen, dass plasmonische Strukturen das Potential besitzen, nicht nur auf kurze Sicht, sondern auch in den kommenden Jahrzehnten in wichtigen Schlüsselbereichen der Halbleiterelektronik, Optik, Photonik, Sensorik und Medizin entscheidende Durchbrüche zu ermöglichen.

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Herstellung und der Charakterisierung von plasmonischen Gold-Nanostrukturen unterschiedlicher Größe und Form.

Die Nanostrukturen mit bestimmten optischen Eigenschaften können als einzelne Partikel sowie in großflächigen Anordnungen in zahlreichen Bereichen verwendet werden. Durch eine systematische Analyse der Plasmonenresonanzen von hergestellten Gold-Nanostrukturen werden die Bedingungen zu der Anpassung und Gestaltung gewünschter optischer Eigenschaften gefunden.

Neben den klassischen direkten Anwendungen spielen plasmonische Nanostrukturen eine zunehmend wichtige Rolle in hybriden Systemen, bestehend aus einer individuellen optischen Antenne mit einzelnen oder wenigen Nanoobjekten, wie Biomoleküle oder Quantenpunkte (QDs). Hybride Systeme sind ein anspruchsvolles, aber erfolgsversprechendes Ziel in der Plasmonik. Die Anbindung der Nanostrukturen mit besonderen elektrischen und photonischen Eigenschaften und der Biomoleküle mit besonderen Erkennungsmerkmalen aber schwieriger Detektion resultiert in neuartigen Nanobiomaterialien mit kombinierten Eigenschaften und Funktionen. Zugleich bietet das hybride System die Möglichkeit, mit Hilfe der plasmonischen Nanostruktur die angebondenen Nanoobjekte in wesentlich effektiverer Form zu detektieren. Analog ermöglicht die kontrollierte Kopplung von Quantenpunkten an plasmonische Nanostrukturen eine Modellierung der optischen Eigenschaften des Gesamtsystems. Die Positionierung von Quantenemittern in der Nähe des aktiven Bereichs solcher metallischen Nanostrukturen, die als optische Antenne dienen, hat eine Energieübertragung zwischen beiden Objekten zur Folge [21], was zu Auslöschung oder Verstärkung des Signals der QDs führt [22].

Die Kopplung ermöglicht eine positive Beeinflussung der Eigenschaften des Nanoobjekts, wie Lebensdauer und Anregungsrate, Photolumineszenz- oder Quantenausbeute [23,24,25]. Allerdings ist eine genaue Platzierung einzelner Nanoobjekte relativ zu einer Antenne technologisch sehr schwer umzusetzen, weshalb es noch wenige Untersuchungen an solchen Systemen gibt [26,27,28,29]. Die meisten Verfahren erweisen sich eher als zeitaufwendig oder haben eine begrenzte Erfolgsrate [30,31,32]. In dieser Arbeit werden Verfahren entwickelt, mit deren Hilfe es möglich ist, die einzelnen Nanoobjekte mit einer sehr hohen räumlichen Genauigkeit auf plasmonische Nanostrukturen mit vertikalem Hotspot zu platzieren. Die Nanoobjekte werden durch einen selbstjustierenden Prozess mit optischen Antennen kombiniert, um hybride Nanostrukturen mit neuartigen optischen Eigenschaften zu bilden. Die Herstellung von Gold-Nanostrukturen mit bestimmten Eigenschaften, eine präzise Positionierung von Nanoobjekten, die Anpassung der Eigenschaften der einzelnen Bestandteile sowie die Untersuchung der optischen Eigenschaften der resultierenden hybriden Systeme werden im Rahmen dieser Arbeit miteinander verbunden.

1.2 Ziel und Aufbau der Arbeit

Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit sind plasmonische Gold-Nanostrukturen. Die Form der Struktur variiert von Kegeln über Pfosten bis zu Ringen, Ring-Segmenten und Korralen, die Strukturgröße von wenigen zehn Nanometern bis zu Mikrometern. Die Arbeit widmet sich drei prinzipiell unterschiedlichen, aber voneinander abhängigen Gebieten: der Fabrikation, der Charakterisierung und dem Einsatz der plasmonischen Nanostrukturen.

Basierend auf in der Arbeitsgruppe entwickelten Herstellungsprozessen wird hier eine Übersicht über damit realisierbare Geometrien der plasmonischen Nanostrukturen vorgestellt, die eine vielseitige Werkzeugkiste für Plasmonik bilden. Die Untersuchungen der optischen Eigenschaften der hergestellten Nanostrukturen liefern wertvolle Information über die grundlegenden Prozesse der Licht-Materie-Wechselwirkung und beweisen das geometriebezogene Verhalten von Plasmonenresonanzen sowie Nahfeld-Verteilungen. Die Experimente werden durch die in der AG Prof. D. P. Kern / Prof. M. Fleischer (Institut für Angewandte Physik, Eberhard Karls Universität Tübingen) durchgeführten numerischen Simulationen zu Nahfeld-Verteilung und plasmonischen Spektren ergänzt. Eine systematische Analyse der Plasmonenresonanzen der hergestellten Gold-Nanostrukturen unterschiedlicher Geometrie zeigt die möglichen Wege der Beeinflussung und der Gestaltung der gewünschten optischen Eigenschaften.

In der Arbeit werden innovative Methoden vorgestellt, die in einer relativ einfachen, aber reproduzierbaren Weise eine präzise Positionierung von Nanoteilchen an plasmonische Nanostrukturen ermöglichen. Darüber hinaus wird der experimentelle Nachweis der Effektivität dieser Methoden erbracht, indem solche hybriden Systeme in zwei praktischen Anwendungen zum Einsatz kommen. In der ersten Anwendung werden hybride Systeme aus Gold-Nanokegeln und Test-Molekülen zur Bewertung des Beitrages der unterschiedlichen Bereiche der Gold-Nanokegel zum Raman-Signal eingesetzt. In der zweiten Anwendung werden QDs an der Kegelspitze mit hoher Genauigkeit immobilisiert, wodurch ein neuartiges Exziton-Plasmon System geformt wird.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in sechs Teile. Nach dieser Einleitung werden im Kapitel 2 theoretische Grundlagen vorgestellt, die für das Verständnis der Herstellung und Charakterisierung der nanostrukturierten Partikel notwendig sind.

In dem Kapitel 3 werden Herstellungsprozesse und -methoden sowie die resultierenden Nanostrukturen unterschiedlicher Abmessungen und Geometrie beschrieben.

Das darauf folgende Kapitel 4 befasst sich mit der Beschreibung der optischen Eigenschaften der hergestellten Gold-Nanostrukturen. Dieses Kapitel beginnt mit der knapp gehaltenen Beschreibung von Methoden der optischen Charakterisierung. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sowie der Simulationen werden ausführlicher dargestellt, wobei eine thematische Aufteilung in drei Bereiche „Ringförmige Gold-Nanostrukturen“, „Gold-Nanopfosten: ein selektiver plasmonischer Sensor“ und „Gold-Nanokegel: eine 3D Nanoantenne mit stark lokalisierter Feldüberhöhung“ gewählt wurde.

Naturgemäß ergeben sich zwischen den experimentellen Untersuchungen im Kapitel 4 und den Daten der Herstellung im Kapitel 3 vielfältige Querverbindungen. Dennoch müssen beide Bereiche als eigenständige Teile dieser Arbeit verstanden werden, womit eine Verschmelzung der Bereiche bewusst vermieden wurde.

Aufbauend auf Ergebnisse der vorherigen Kapitel wird im Kapitel 5 auf komplexe hybride Teilchen-Nanostruktur Systeme eingegangen, die ihren Einsatz in dem Nachweis und der Charakterisierung von Einzelpartikeln finden.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Herstellung und Charakterisierung von plasmonischen Nanostrukturen sowie deren Anwendung im Kapitel 6 bilden den Abschluss dieser Arbeit. In Anhang 7 sind einige technische Details, verwendete Parameter und Protokolle zur Herstellung, Funktionalisierung und Dekorierung von Nanostrukturen aufgeführt und besprochen.

Resümierend wird im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass Gold-Nanostrukturen mit bestimmten plasmonischen Eigenschaften in verschiedenen Fragestellungen der Optik und der Sensorik bedeutende existierende und zukunftsorientierte Anwendungsmöglichkeiten aufweisen.

Konkret werden Herstellungsprozesse und -methoden gezeigt, die eine reproduzierbare Fabrikation von Gold-Nanostrukturen bestimmter Abmessungen und Geometrie ermöglichen. Gold-Nanostrukturen in Form von Nanokegeln, Nanopfosten, Nanoringen, Ring-Segmenten und Korralen werden hergestellt. Deren plasmonische Eigenschaften werden hier unter Anregung mit sowohl linear als auch zylindrisch polarisiertem Licht untersucht. Die plasmonischen Moden der einzelnen Strukturen werden durch Dunkelfeld- sowie Extinktions-Spektroskopie gemessen. Unterstützt durch Simulationen werden die unterschiedlichen Dipol-Moden und Kopplungs-Moden interpretiert. Auch zusätzliche Moden, die in bisherigen Untersuchungen nicht erforscht wurden, werden durch 3D-Messungen nachgewiesen. Die gewonnenen Erkenntnisse über die plasmonischen Moden werden zur Charakterisierung der elektronischen Feldverteilung in den Fokussen des zylindrisch polarisierten Lichts herangezogen.

Der Einsatz der plasmonischen Nanostrukturen in gekoppelten Nanoobjekt-Nanostruktur Systemen wird am Beispiel von Si-Nanokristallen, CdSe/ZnS Quantenpunkten sowie biologischen BSA-Molekülen und organischen Rubren-Molekülen gezeigt. Eine selektive Anbindung der untersuchten Nanoobjekte an Gold-Nanostrukturen wird durch Funktionalisierung der Goldoberfläche mit Hilfe von passender Thiol-Chemie erreicht. Innovative Verfahren zur gezielten Anbindung von wenigen oder einzelnen Nanoobjekten in den Bereich der plasmonischen Nanostruktur mit erhöhtem Nahfeld mit einer lateralen Genauigkeit in der Größenordnung von 10 nm und einer Genauigkeit bezüglich der Oberfläche in der Größenordnung von nm oder weniger werden vorgestellt. Für Gold-Nanostrukturen mit vertikalem Hotspot (wie Nanokegel und Nanopfosten) werden zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten entwickelt. Schließlich werden Anwendungsbeispiele von hybriden Systemen vorgestellt. Durch das erste hybride System aus Gold-Nanokegeln und 4-MBA-Molekülen wird der Beitrag der unterschiedlichen Bereiche der Gold-Nanokegel zum Raman-Signal bewertet. Damit wird exemplarisch veranschaulicht, dass lediglich 3% der Kegeloberfläche im Bereich des hohen Nahfeldes einen Beitrag von 75% der Raman-Intensität leisten. In dem zweiten hybriden System werden CdSe/ZnS QDs an den Kegelspitzen positioniert, woraus ein neuartiges hybrides System entsteht. Durch Anpassung der Plasmonenresonanz des Nanokegels wird eine Verstärkung der Photolumineszenz-Intensität, eine Änderung des Blinking-Verhaltens sowie eine starke Verkürzung der Lebensdauer der QDs an der Kegelspitze erreicht.

Hybride Systeme sind eine Grundlage zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkung und Beeinflussung der Eigenschaften von einzelnen Komponenten.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zugrundeliegende physikalische Prozesse vorgestellt. Zunächst werden die Prinzipien der Nanotechnologie diskutiert. Einen Schwerpunkt bilden Prozesse und Methoden der Nanostrukturierung. Der zweite Teil des Kapitels thematisiert die Wechselwirkungen von Licht mit Metall. Schließlich werden Grundlagen der Detektion von Nanopartikeln durch deren Kopplung an optische Antennen besprochen.

2.1 Nanotechnologie

Die Nanotechnologie ist ein interdisziplinäres Gebiet der Forschung und Entwicklung, das sich mit Herstellung und Anwendung von Nanomaterialien beschäftigt. Die Welt der Nanomaterialien entwickelt sich in den letzten Jahren rasant. Es werden zahlreiche Arten von Nanostrukturen und Nanopartikeln chemisch oder mittels mechanischer Methoden hergestellt. Einige davon sind kommerziell verfügbar und werden in der Wirtschaft eingesetzt. Andere dienen als Modell-Teilchen für naturwissenschaftliche Forschung. Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Nanostrukturen haben ein großes Anwendungspotential in den beiden Bereichen.

2.1.1 Strukturierung und Lithographie

Zur Herstellung von metallischen Nanostrukturen existieren mehrere lithographische Methoden. Ziel eines lithographischen Prozesses ist es, ein vorgegebenes Muster auf ein Substrat oder in ein Substrat zu übertragen. Grundsätzlich gibt es zwei prinzipiell unterschiedliche Strukturierungsverfahren, und zwar top-down (von oben nach unten) und bottom-up (von unten nach oben). Zu konventionellen top-down Methoden zählen z. B. optische Projektionslithographie, extreme UV-Lithographie, Röntgenlithographie, Ionen-Projektionslithographie, Elektronenstrahlolithographie (EBL - *englisch* Electron Beam Lithography) und fokussierte Ionenstrahlen (FIB - *englisch* Focused Ion Beam). Das Auflösungsvermögen lässt sich durch lithographische Verfahren steigern, indem Strahlung kürzerer Wellenlänge verwendet wird und Beugungseffekte behoben werden. Oft werden nichtkonventionelle Methoden, wie z. B. Mikrokontaktverfahren (*englisch* Soft-Lithographie), Nanoimprintlithographie (NIL), Kolloidlithographie (NSL - *englisch* Nanosphere Lithography), Dip-Pen Nanolithographie (DPN) und optische Nahfeldlithographie verwendet. Jede Methode hat ihre Vor- und Nachteile. Die Verwendung von fokussierten Ionenstrahlen und Dip-Pen Nanolithographie liefert zwar eine bis Nanometer präzise Kontrolle über die

Strukturen, dabei ist aber die Reproduzierbarkeit vor allem ein Problem. Die Nanoimprint- und Kolloidlithographie realisieren identische Nanostrukturen auf Quadratcentimeter großen Flächen, sind aber hingegen in der Geometrie der produzierbaren Strukturen begrenzt. Die Elektronenstrahlithographie ermöglicht Fabrikation von Nanostrukturen flexibler Größe und Form an einem streng definierten Ort. EBL ist eine optimale Methode, um einerseits kleine und effiziente Nanostrukturen herzustellen und andererseits auf kleinen Flächen schnelle und günstige Herstellungsprozesse zu ermöglichen. Da die Elektronenstrahlithographie in der vorliegenden Arbeit am meistens benutzt wird, soll sie im Folgenden diskutiert werden.

Das Gesamtverfahren lässt sich grob in die Schritte Belacken, Belichten, Entwickeln, Strukturübertragen und Lack-Entfernen unterteilen.

2.1.2 Belacken

Ein Lack wird üblicherweise auf ein Substrat durch Aufschleudern aufgebracht [33]. Der Lack soll in einer gelösten Form vorliegen, d.h. das Lackmaterial soll in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst werden. Dann wird diese Lösung auf die Probe aufgeschleudert. Dies geschieht durch Rotieren der Probe mit hoher Drehzahl, so dass nur eine dünne homogene Lackschicht auf der Probenoberfläche haften bleibt. Die Schichtdicke wird durch die Schleuderdrehzahl, die Eigenschaften der Lösung (Siedepunkt des Lösemittels, Konzentration des Lackmaterials, Viskosität der Lösung...) bestimmt. Nach dem Aufschleudern wird der Lack in einem Heiz- oder Trocknungsschritt bearbeitet, um das verbleibende Lösungsmittel aus der Schicht zu entfernen. Die resultierende Schicht soll möglichst homogen sein. Dazu sollen die Moleküle des Lackmaterials keine Kristalle bilden, und die Schicht soll eine amorphe Struktur haben.

2.1.3 Belichten

Ein typischer Aufbau eines Elektronenstrahlithographen, basierend auf einem Rasterelektronenmikroskop (REM) [34], ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Ein Elektronenstrahl mit geringem Durchmesser wird mittels magnetischer bzw. elektrostatischer Linsensysteme erzeugt, auf die Probe fokussiert und mittels Ablenkspulen über die Probenoberfläche bewegt. Mit Hilfe von Blankern wird der Elektronenstrahl ein- und ausgeblendet, so dass der Strahl auf eine Blende abgelenkt wird und nicht mehr auf die Probe trifft. Die Steuerung von Ein- und Ausblenden sowie Ablenkung des Elektronenstrahls geschieht durch einen Pattern Generator, der die Daten über Belichtungsmuster aus einem

Belichtungs-file vom Computer bekommt. Während der Belichtung befindet sich die Probe auf einem Probetisch (Stage), der ebenso vom Computer angesteuert wird. Der typische Durchmesser des Elektronenstrahls liegt in Bereich weniger nm. Die tatsächlich erreichbare Auflösung wird aber durch Streuprozesse in Substrat und Lack sowie durch Eigenschaften des Lacks (Empfindlichkeit, Molekülgröße, Löslichkeit im Entwickler usw.) bestimmt. Je höher die Empfindlichkeit des Lacks ist, desto weniger Elektronen pro Flächeneinheit sind für die Belichtung nötig, und folglich ist weniger Strahlstrom notwendig. Bei einem konstanten Strom werden dann kürzere Belichtungszeiten benötigt, und der Strahl kann schneller über die Oberfläche bewegt werden, so dass die Belichtung zügiger wird.

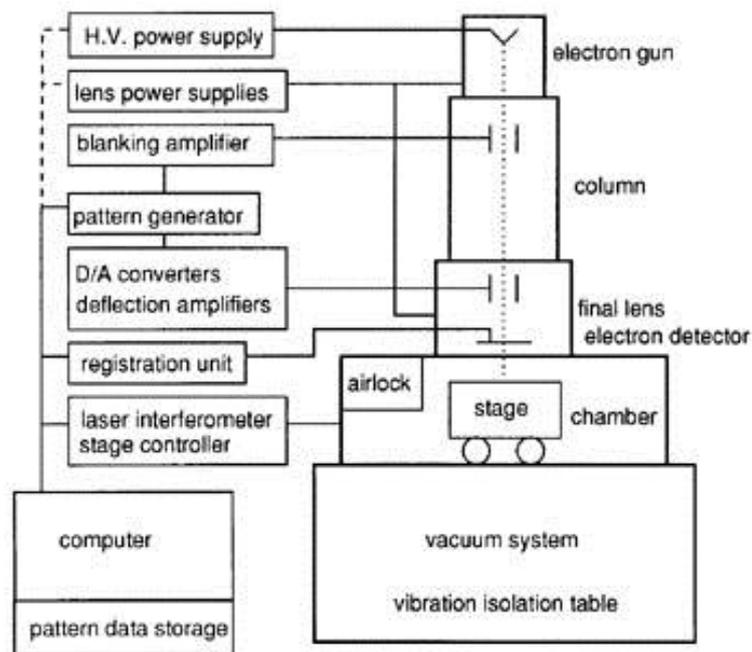


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des typischen Aufbaus eines Elektronenstrahlolithographen [35].

Bei Beschuss einer mit Lack beschichteten Probe mit Elektronenstrahl finden verschiedene Wechselwirkungsprozesse statt, wodurch die Elektronen immer wieder abgelenkt werden und ihre Energie abgeben [36]. Die Primärelektronen bewegen sich durch Lackschicht und Substrat, werden elastisch oder inelastisch gestreut, bis ihre gesamte kinetische Energie abgegeben ist oder bis sie die Probe als Rückstreuelektronen wieder verlassen. Bei der elastischen Streuung bleiben Impuls und Energie der Stoßpartner erhalten. Die Primärelektronen werden lediglich in ihrer Bahn abgelenkt. Diese Streuprozesse können in einer einfachen Näherung durch Rutherford-Streuung an Atomrümpfen beschrieben werden.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ zeigt den mittleren Anteil der Elektronen, die in das Raumwinkelement $d\Omega$ gestreut werden, und ergibt sich zu [36]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{e^4 Z^2}{16(4\pi\epsilon_0)^2 E^2} \cdot \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (2.1)$$

Hier sind:

e die Elementarladung,

Z die mittlere Kernladungszahl des bestrahlten Materials,

ϵ_0 die elektrische Konstante,

E die Energie des Einfallselektronen,

θ der Streuwinkel.

Ein Problem der Rutherford'schen Formel ist der Grenzfall $\theta = 0$. Der differentielle Wirkungsquerschnitt wird unendlich groß. Kleine Streuwinkel entsprechen großen Stoßparametern. Bei großen Stoßparametern wird der Kern durch Atomelektronen abgeschirmt, und der differentielle Wirkungsquerschnitt kann mit Hilfe der Born'schen Näherung quantenmechanisch berechnet werden [36]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{e^4 Z^2}{16(4\pi\epsilon_0)^2 E^2} \cdot \frac{1}{(\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{\theta_0}{2}\right))^2} \quad (2.2)$$

wobei θ_0 der charakteristische Winkel ist:

$$\sin\left(\frac{\theta_0}{2}\right) \approx \frac{\theta_0}{2} = \lambda/4\pi R \quad (2.3)$$

R ist der Abschirmradius $R = a_0 Z^{-1/3}$,

a_0 ist der Bohrsche Atomradius,

$\lambda = h/p$ ist die De-Broglie-Wellenlänge der Elektronen.

Für die Berechnung eines exakteren Wirkungsquerschnitts muss jedoch die Spinorientierung der Elektronen bezüglich ihrer Streuebene berücksichtigt werden, wozu numerische Verfahren angewandt werden.

Die elastische Streuung erfolgt ohne Energieaustausch. Die Energieabgabe erfolgt über inelastische Wechselwirkungen der Primärelektronen mit der Elektronenverteilung in der Probe. Dazu zählen unterschiedliche Ereignisse wie Plasmonen-, Phononen-, Intra- und Interband-Anregungen von Valenz- und Leitungselektronen, oder Ionisation der inneren Schalen [36].

Es wird angenommen, dass die Primärelektronen ihre Energie kontinuierlich abgeben, während sie sich zwischen elastischen Stößen geradlinig bewegen. Außerdem hängt die Reichweite der Primärelektronen in der Probe stark von der Ordnungszahl des Probenmaterials und von der

Energie der Elektronen ab. Die Elektronen mit höherer Energie dringen tiefer in die Materie ein, so dass der Energieübertrag mit wachsender Primärenergie sinkt. Der Probenbereich, in dem die Wechselwirkung stattfindet, wird als Elektronendiffusionswolke oder Streubirne bezeichnet. Die Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Spannung und von der Ordnungszahl des Probenmaterials kann nach Monte Carlo Simulationen berechnet werden [37].

Bei der Bestrahlung mit den Elektronen wird der Lack so modifiziert, dass dessen Löslichkeit in einem Lösungsmittel (Entwickler) beeinflusst wird. Welche Prozesse genau dabei stattfinden, hängt von Lackmaterial ab. Allerdings sind in dem Prozess nicht nur Primärelektronen beteiligt, sondern auch Sekundärelektronen, die von Primärelektronen entlang ihrer Bahn gelöst werden. Sekundärelektronen besitzen weniger Energie und können folglich leichter ihre Energie abgeben. Die Primär- und Sekundärelektronen eines Belichtungsprozesses rufen eine Änderung der Lackstruktur hervor, wodurch eine bestimmte Bindung eines Lack-Moleküls geändert wird.

2.1.4 Entwickeln

Bei der Belichtung des Lacks mit Elektronenstrahl werden lokale Änderungen des Lacks induziert, die eine Löslichkeit oder umgekehrt Unlöslichkeit des Lacks in einem bestimmten Entwickler hervorrufen. Bei einem Positivlack werden bestrahlte und bei einem Negativlack nicht bestrahlte Bereiche der Schicht gelöst. Je nach Lackmaterial werden organische oder basische wässrige Entwickler angewandt. Konzentration, Zusammensetzung und Temperatur des Entwicklers haben einen wesentlichen Einfluss auf Empfindlichkeit und Auflösung des Lacks.

Die Empfindlichkeit des Lacks wird mit Hilfe der Kontrastmessung charakterisiert [38]. Die Kontrastkurve zeigt die Abhängigkeit der Dicke d des Lacks (normiert auf die Ausgangsdicke d_0) von der Elektronendosis in Folge der Belichtung und der Entwicklung. Der Verlauf von Kontrastkurven für Positiv- und Negativlacke ist in Abb. 2.2. skizziert. Die Empfindlichkeit des Lacks wird durch die Schwellendosis D_0 und Empfindlichkeit D_f charakterisiert. Die optimale Dosis, die knapp über D_f liegt, ist allerdings wichtiger. Bei der optimalen Dosis erreichen die Lackstrukturen die maximale Dicke mit annähernd senkrechten Kantenprofilen und eignen sich somit für praktische Zwecke.

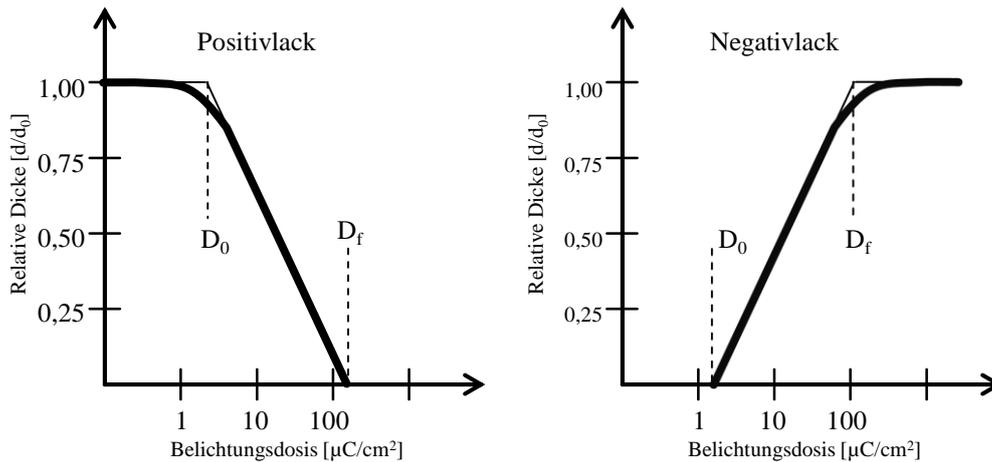


Abb. 2.2: Schematischer Verlauf der idealisierten Kontrastkurven für Positiv- und Negativlack (die Abbildungen stammen in überarbeiteter Form aus [39]).

Ein anderer wichtiger Parameter der Beurteilung eines Lacks ist der Lackkontrast γ , der folgendermaßen berechnet wird:

$$\gamma = \frac{1}{\log\left(\frac{D_f}{D_0}\right)} \quad (2.4)$$

Der Lackkontrast gibt die Steigung der Kontrastkurve bei der Schwellendosis an.

2.1.5 Strukturübertragung

Die in einem Lack vordefinierte Struktur wird auf unterschiedliche Weise in eine darunterliegende Schicht übertragen. Die gängigen Methoden dafür sind nasschemisches Ätzen, Trockenätzen und Aufdampfen eines weiteren Materials mit folgendem Lift-off Prozess. Bei Aufdampfen eines weiteren Materials auf die Probe entstehen in Zwischenräumen des Lacks vordefinierte Strukturen aus einem ausgewählten Material. Im darauf folgenden Lift-off Schritt wird der Lack samt drauf liegenden restlichen Materials entfernt. Hiermit können die vordefinierten Strukturen z.B. als Masken für weitere Strukturübertragung dienen.

Bei nasschemischem Ätzen wird ein Substrat oder eine auf einem Substrat vorhandene Schicht chemisch mit Laugen (z. B. KOH, TMAH) oder Säuren (z. B. HF, H₃PO₄) geätzt. Dabei soll der Lack stabil bleiben, um von den Chemikalien nicht angegriffen und nicht durchdrungen zu werden.

Bei Trockenätzen kann z. B. reaktives Ionenätzen (RIE – *englisch* reactive ion etching) eingesetzt werden. Dabei soll der Lack chemisch und mechanisch stabil sein, um einen Abtrag

der Lackschicht während des Prozesses gering zu halten. Außerdem soll der Lack thermisch stabil bleiben, da in dem Prozess auf der Probe lokal hohe Temperaturen entstehen können.

Ein weiterer Prozess des Trockenätzens ist Ionenstrahlätzen. Da dieser Prozess in der vorliegenden Arbeit für die Nanostrukturierung eine wichtige Rolle spielt, wird darauf näher eingegangen.

Ionenstrahlätzen

Bei dem Ionenstrahlätzen erfolgt der Materialabtrag rein physikalisch durch Beschuss mit hochenergetischen Ionen. Eine vereinfachte Darstellung des Ätz-Mechanismus ist in Abb. 2.3 gezeigt. Durch Energie- und Impulsübertrag einfallender Ionen lösen sich Atome aus der Probenoberfläche. Das Ätzen hängt von mehreren Parametern ab, in erster Linie von Ionenart, Ionenenergie, Einschussrichtung und zu sputterndem Material.

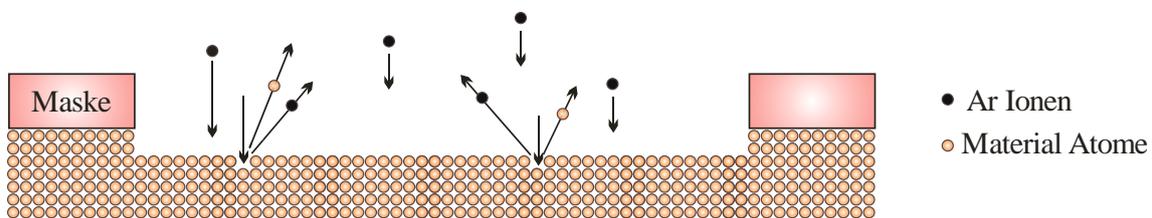


Abb. 2.3: Vereinfachte Darstellung des Ätz-Mechanismus beim Ionenstrahlätzen.

Bei der Auswahl der Ionenart spielen sowohl die Masse der Ionen als auch deren chemische Eigenschaften eine Rolle. Um störende chemische Wechselwirkungen zu minimieren, werden inerte Ionen verwendet. Die schweren Gase wie Kr und Xe besitzen zwar eine größere Sputterausbeute als Ar, aber bei den bei uns verwendeten Energien ist der Vorteil der schweren Gase nicht sehr groß. Deshalb wird aus Kostengründen Ar verwendet.

Die Sputterausbeute wächst mit zunehmender Energie der Ionen an, und ist auch eine Funktion des zu sputternden Materials, bzw. dessen Bindungsenergie.

Die Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute (Einschussrichtung) lässt sich durch die Wahrscheinlichkeit erklären, ein Atom aus der Oberfläche durch Stöße zu entfernen. Bei senkrechtem Einfall des Ionenstrahls ist die Wahrscheinlichkeit geringer als bei einem schrägen Einfallswinkel. Bei sehr großen Winkeln sinkt die Sputterausbeute wieder, da die Ionen von der Oberfläche reflektiert werden, anstatt mit der Oberfläche zu wechselwirken. Nach einem einfachen Modell von J. Lindhard wurde der Winkel maximaler Sputterausbeute θ_{max} analytisch postuliert [40]. Der Basiswinkel einer Struktur nach dem Ionenstrahlätzen ergibt sich zu [41]:

$$\frac{\pi}{2} - \theta_{max} = \left[\frac{5\pi a_0^2 n^{2/3} Z_1 Z_2 E_R}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}) E_1} \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

Hier sind:

$a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ der Bohrsche Radius,

$n = N_A / M_v$ die Atomdichte pro Einheitsvolumen, wobei N_A die Avogadro-Konstante und M_v das molare Volumen des Materials,

Z_1 die Atomzahl der einfallenden Ionen,

Z_2 die Atomzahl des zu sputternden Materials,

$E_R = 13,6 \text{ eV}$ die Rydberg-Energie,

E_I die Energie der einfallenden Ionen.

Für die einfallenden Argon-Ionen und zu sputternden Goldschichten wird angenommen, dass

$n_{Au} = 5,9 \cdot 10^{+28} \text{ m}^{-3}$,

$Z_{1,Ar} = 18$,

$Z_{2,Au} = 79$,

$E_I = 1 \text{ kV}$ sind.

Nach der groben Abschätzung beträgt der erwartete Basiswinkel einer Goldstruktur 49° . Das winkelanhängige Sputtern wurde auch experimentell beobachtet [42].

Infolge der Winkelabhängigkeit des Ionenstrahlätzens können je nach Maskenform und Kippwinkel der Probe während des Ätzvorgangs unterschiedliche dreidimensionale Nanostrukturen geformt werden. Die individuell entstehenden Gold-Strukturen werden im Kapitel 3.2.1 genauer betrachtet.

Der typische Aufbau einer Ionenstrahlätzanlage ist in Abb. 2.4 gezeigt. Zum Ionenstrahlätzen wird in dieser Arbeit die Anlage UniLab der Fa. Roth & Rau AG verwendet. Zuerst wird eine Probe auf einem wassergekühlten Probenhalter befestigt, der über einen Vakuummotor rotiert werden kann. Die Probe kann zusätzlich über einen Winkel gekippt werden. Dann wird die ganze Kammer durch eine Turbopumpe evakuiert und Ar-Gas eingeleitet, dabei wird während dem Prozess ein konstanter Druck gewährleistet. Ar-Ionen werden im Vakuum an einer Kathode erzeugt und über ein Beschleunigungsgitter in Richtung der Probe in einem gezielten Strahl beschleunigt, wo sie das Material freischlagen. Um Aufladungseffekte zu verhindern, können die Ionen durch einen Beschuss mit Elektronen neutralisiert werden. Nähere Angaben zu den typischen Parametern des Ionenstrahlätzens sowie experimentelle Ätzraten befinden sich in Anhang.

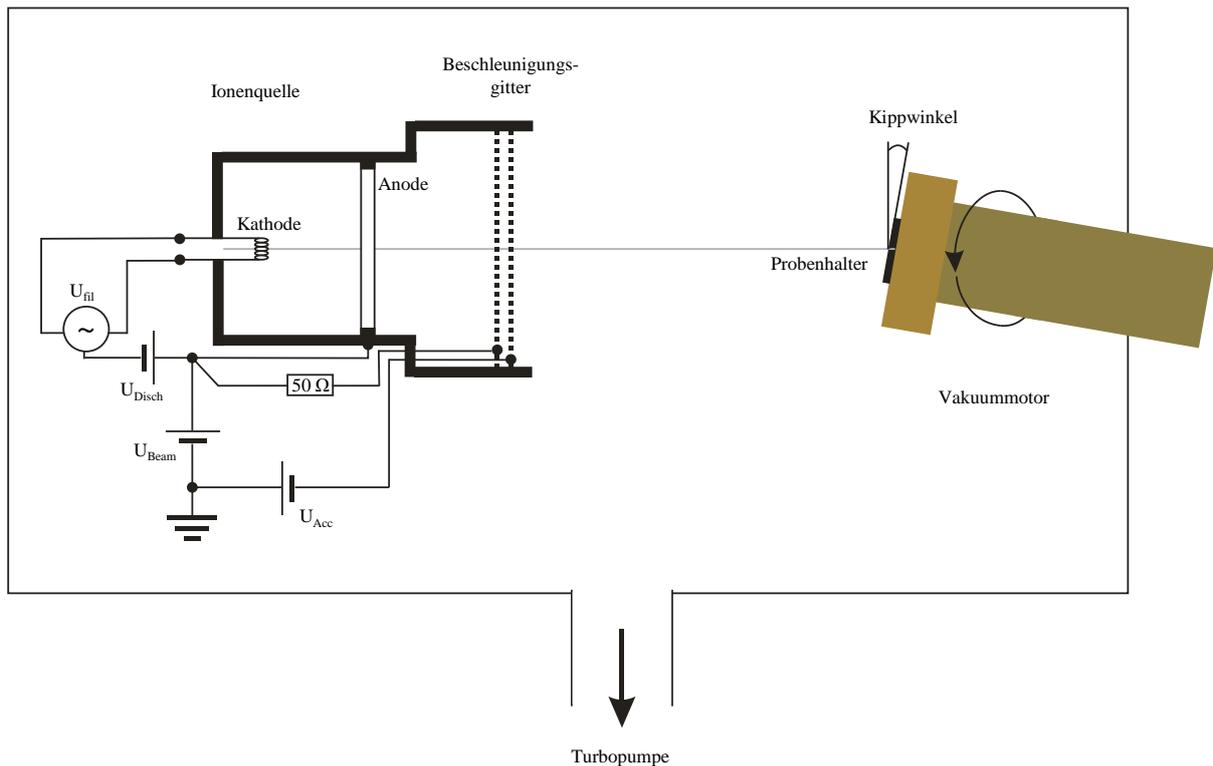


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des typischen Aufbaus einer Ionenstrahlätzanlage (die Abbildung stammt in überarbeiteter Form aus [43]).

Bei der Strukturübertragung durch Ionenstrahlätzen sollen auch Begleitprozesse berücksichtigt werden. Die wichtigsten davon sind Redeposition, Erosion und Selektivität.

Redeposition ist eine Anlagerung des gesputterten Oberflächenmaterials an den Seiten der Maske während des Ätzvorgangs, das zu der Verunreinigung und der Formänderung der Struktur führt (Abb. 2.5 a)). Erosion ist eine Bildung von Gräben an den Kanten der Ätzmaske, die durch eine erhöhte Flussdichte der Ionen durch Reflexion entsteht (Abb. 2.5 b)). Durch die physikalische Natur des Sputterns ist die Selektivität nicht sehr hoch. Nicht jedes beliebige Material ist als eine Maske geeignet (Abb. 2.5 c)).

Es bestehen allerdings Möglichkeiten, die unerwünschten Begleitprozesse erfolgreich zu beheben. So kann die Redeposition durch abgerundete Maskenform, rotierendes Ätzen und Absaugen des ausgelösten Materials minimiert werden. Die Erosion kann durch die Anpassung der Maskenform und der Ätzdauer klein gehalten werden, so dass der Ätzvorgang gleich nach dem Formen der Nanostrukturen endet und das weitere unnötige Ätzen vermieden wird. Die Selektivität kann durch Verwendung einer harten Maske mit geringerer Sputterausbeute als der des zu ätzenden Materials erhöht werden. Beim Sputtern von Gold sind Masken aus Aluminiumoxid und Hydrogen Silsesquioxan (HSQ) gut geeignet.

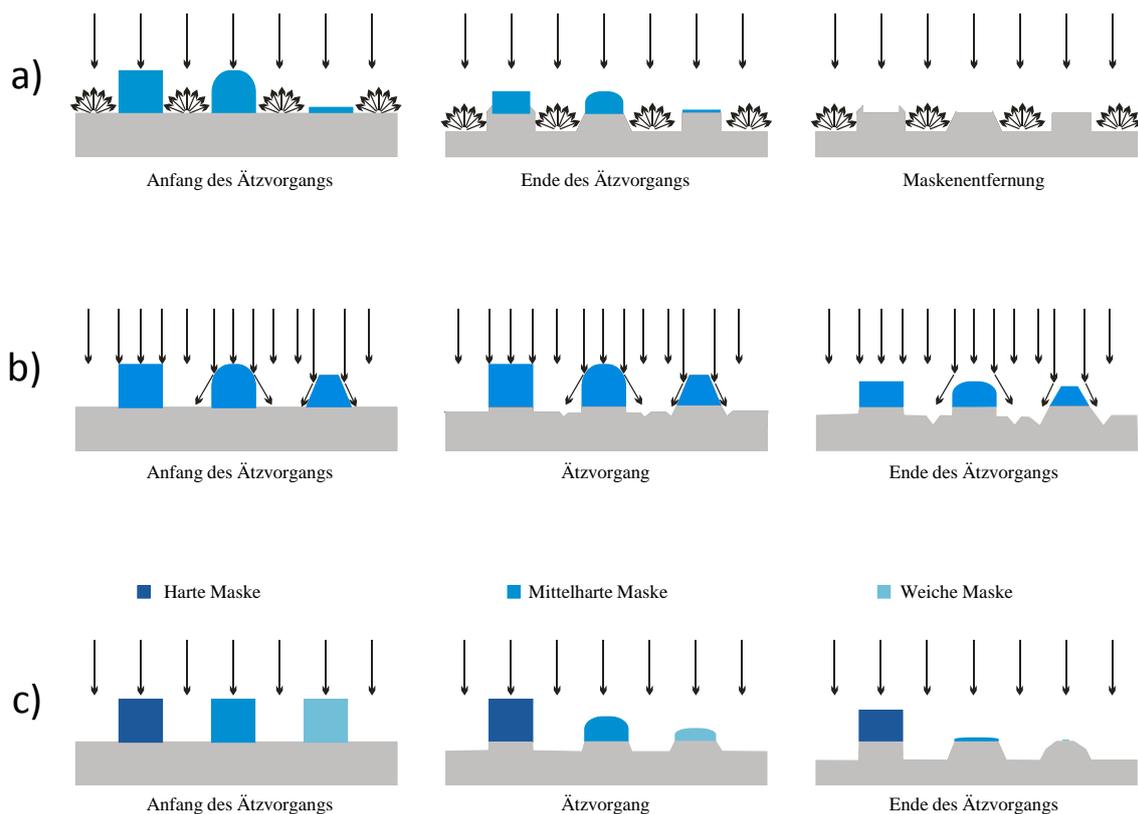


Abb. 2.5: Begleitprozesse bei der Strukturübertragung durch Ionenstrahlätzen: a) Redeposition, b) Erosion und c) Selektivität.

Darüber hinaus existiert eine Vielzahl weiterer Methoden für die Strukturübertragung, die ähnliche Anforderungen an die mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften des Lacks stellen.

2.1.6 Lack-Entfernen

Nach der Übertragung von Strukturen soll der Lack entfernt werden. Dies soll möglichst leicht und rückstandsfrei geschehen. Um Lack zu entfernen und eine Kontamination der Probe mit den Lackresten zu vermeiden, wird meistens ein Lift-off Prozess verwendet. Je nach Lackmaterial werden dazu geeignete organische Lösungen eingesetzt (z. B. Aceton) oder Verfahren, die das Lackmaterial oxidieren und wegätzen (z. B. „Piranha-Lösung“ und Sauerstoffplasma).

2.1.7 Lackmaterialien

Alle Belichtungslacke können in zwei Sorten geteilt werden: Positivlacke, bei denen die belichteten Bereiche beim Entwickeln gelöst werden, und Negativlacke, bei denen nur die

belichteten Bereiche beim Entwickeln stehen bleiben. Weitere wichtige Eigenschaften für Lacke sind: Empfindlichkeit, Auflösung, Stabilität. Unter Empfindlichkeit versteht man die minimale Belichtungs-dosis, die für den gewünschten Effekt benötigt wird. Auflösung ist die kleinste erzielbare Strukturbreite. Auflösung wird durch die Materialeigenschaften (Kettenlänge der Lack-Moleküle) sowie durch die Belichtungsmethode (Wellenlänge der verwendeten Strahlung) bestimmt. Der Lack soll den chemischen, mechanischen und thermischen Anforderungen entsprechen und widerstandsfähig gegenüber darauffolgenden Prozessen sein. Im Weiteren sollen Eigenschaften wie Haftung auf dem Substrat, Homogenität und unkomplizierte Entfernung des Lacks berücksichtigt werden.

Die Lacke sind meistens organische Verbindungen auf Basis von C, O, H, N. Während der Belichtung können Primär- und Sekundärelektronen verschiedene chemische Reaktionen im Lack auslösen, die diesen lokal verändern.

Die in dieser Arbeit meistens verwendeten Lacke für Nanostrukturierung sind Polymethylmethacrylat und Hydrogen Silsesquioxan.

Polymethylmethacrylat (PMMA) ist ein einfacher Positivlack, der aus langen Polymerketten besteht [38]. Die Masse von PMMA-Molekülen liegt in Bereich von 100K U bis 1M U (1 U ist 1 atomare Masseneinheit). Bei dem Elektronenbeschuss werden lange Ketten gespaltet. Die kurzkettigen Moleküle besitzen eine höhere Löslichkeit und werden beim Entwickeln aus der Lackschicht herausgelöst. PMMA wird überwiegend für EBL eingesetzt. Die Empfindlichkeit von PMMA beträgt ca. $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei 30 keV Elektronenenergie. Damit lassen sich sehr kleine Strukturen von unter 10 nm erzeugen [44].

Hydrogen Silsesquioxan (HSQ) wurde ursprünglich als eine dielektrische Schicht entwickelt und erst später wurde er als ein Negativlack für EBL eingesetzt [45,46]. HSQ ist ein anorganisches Material mit einer käfigähnlichen Molekülstruktur. Bei Elektronenbeschuss vernetzen sich einzelne Polymerketten mit Wasser-Molekülen. Die längeren Polymerketten sind schlechter löslich. Bei dem Entwickeln lassen sich die nicht vernetzten Ketten lösen, während die belichteten Bereiche mit glasartigen Strukturen auf der Probe bleiben. Die Empfindlichkeit des HSQ hängt stark vom Prozessieren ab (Trocknen der Schicht und Konzentration des Entwicklers) und beträgt wenige hundert $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei 30 keV Elektronenenergie. Dabei wird ein hoher Lackkontrast von $\gamma = 7$ erreicht, was die Herstellung kleiner Strukturen von unter 10 nm ermöglicht.

2.2 Plasmonik

Plasmonen sind quantenmechanische Quasiteilchen, welche die quantisierten kollektiven Oszillationen der Ladungsträgerdichte darstellen. Um Plasmonen zu ermöglichen, soll der reelle Teil $\epsilon_1(\omega)$ der komplexen dielektrischen Funktion negativ sein, mit absoluten Werten größer als von der Umgebung. Solche Bedingungen können in dotierten Halbleitern und Metallen realisiert werden. Man unterscheidet zwischen Volumenplasmonen, Oberflächenplasmonen und lokalisierten Oberflächenplasmonen (Partikelplasmonen). Dieses Kapitel basiert auf Arbeiten von U. Kreibitz und M. Vollmer [1] sowie von N. W. Ashcroft und N. D. Mermin [47].

2.2.1 Dielektrische Funktion eines Drude-Metalls

Die Phänomene des Elektromagnetismus werden durch die bekannten Maxwell-Gleichungen beschrieben [48], die für makroskopische Dimensionen nicht mit einzelnen Ladungen sondern mit Ladungsdichten operieren:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{x}, t) = \rho(\vec{x}, t) \quad (2.6)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{x}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{x}, t)}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{x}, t) = 0 \quad (2.8)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{x}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{x}, t)}{\partial t} + \vec{j}(\vec{x}, t) \quad (2.9)$$

Hier sind:

\vec{D} die dielektrische Verschiebung,

\vec{E} die elektrische Feldstärke,

ρ die elektrische Ladungsdichte,

\vec{B} die magnetische Induktion,

\vec{H} die magnetische Feldstärke,

\vec{j} die elektrische Stromdichte.

Durch die Lösung der Maxwell-Gleichungen ergibt sich die Kontinuitätsgleichung für die elektrische Ladungsdichte ρ und die elektrische Stromdichte \vec{j} :

$$\frac{\partial \rho(\vec{x}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) = 0 \quad (2.10)$$

Die Auswirkung äußerer elektromagnetischer Felder auf Materie (Medien) wird durch Materialgleichungen beschrieben, die die makroskopischen Maxwell-Gleichungen mit den mikroskopischen Größen verknüpfen:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.11)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad (2.12)$$

Hier sind:

\vec{P} die Polarisation, die proportional zum elektrischen Feld ist: $\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$,

\vec{M} die Magnetisierung, die proportional zum magnetischen Feld ist: $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$.

χ_e und χ_m sind entsprechend die elektrische und magnetische Suszeptibilität.

Die Materialgleichungen verbinden die dielektrische Verschiebung \vec{D} mit der Polarisation \vec{P} und der elektrischen Feldstärke \vec{E} sowie die magnetische Induktion \vec{B} mit der Magnetisierung \vec{M} und der magnetischen Feldstärke \vec{H} . Daraus ergeben sich bei isotropen Materialien die Materialgleichungen in der Form:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (2.13)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \quad (2.14)$$

wobei $\epsilon = 1 + \chi_e$ die dielektrische Funktion (Permittivität) und $\mu = 1 + \chi_m$ die magnetische Permeabilität darstellen.

Optische Eigenschaften von Metallen werden durch Übergänge von Elektronenzuständen innerhalb eines Bandes (Intrabandübergänge) und zwischen verschiedenen Bändern (Interbandübergänge) bestimmt. Die optische Antwort eines metallischen Festkörpers auf Anregung mit Licht kann durch die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ charakterisiert werden. Die dielektrische Funktion ist komplex, material- und frequenzabhängig und kann mit Hilfe des Drude-Sommerfeld-Modells beschrieben werden.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (2.15)$$

In diesem Modell wird ein Metall als ein positiv geladenes Ionenrumpfgitter betrachtet, in welchem sich Elektronen als ein negativ geladenes Elektronengas frei bewegen [47]. Es wird angenommen, dass das Metall ein isotropes lineares Medium ist. Die Bewegung der quasifreien Elektronen im Metall unter Einfluss eines äußeren harmonisch oszillierenden elektromagnetischen Feldes $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$ kann durch eine Bewegungsgleichung beschrieben werden:

$$m_e \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{x}(t) + m_e \Gamma \frac{\partial}{\partial t} \vec{x}(t) = -e \vec{E}_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.16)$$

Hier sind:

m_e die Elektronenmasse,

e die Elementarladung,

Γ die mittlere Streurrate oder Dämpfungskonstante.

Die Dämpfungskonstante Γ hängt von der Fermi-Geschwindigkeit v_F und der mittleren freien

Weglänge l zwischen zwei Stößen ab: $\Gamma = \frac{v_F}{l}$.

Die Lösung der Bewegungsgleichung ist:

$$\vec{x}(t) = \frac{1}{m_e(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \vec{E}(t) \quad (2.17)$$

Daraus kann das induzierte Dipolmoment eines freien Elektrons $\vec{p} = e \cdot \vec{x}$ sowie die Gesamtpolarisation $\vec{P} = n_e \cdot \vec{p}$ für ein Material mit einer Dichte freier Elektronen n_e berechnet werden, die in die Maxwell-Materialgleichung (2.11) eingesetzt werden. Die dielektrische Funktion ergibt sich zu:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.18)$$

Dabei ist

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (2.19)$$

die Drude-Plasmafrequenz, die die Eigenfrequenz der Ladungsdichteoszillationen des Elektronengases in einem Volumenmaterial ist. Wenn die Dämpfungskonstante vernachlässigbar klein ist ($\Gamma \cdot \omega \ll 1$), lassen sich verschiedene optische Regimes unterscheiden.

Für $\omega > \omega_p$ ist $\epsilon(\omega)$ positiv und der zugehörige Brechungsindex $n = \sqrt{\epsilon}$ ist eine reelle Größe. In diesem Fall ist die Lichtfrequenz zu hoch, elektromagnetische Wellen können in das Metall eindringen. Somit ist das Metall transparent. Für $\omega < \omega_p$ ist die dielektrische Funktion negativ und der Brechungsindex damit komplex. Die experimentell ermittelten Werte der dielektrischen Funktion von Gold sind in Abb. 2.6 dargestellt [49]. In der Abb. 2.6 stellt ϵ_1 den Realteil der dielektrischen Funktion und ϵ_2 den imaginären Teil dar.

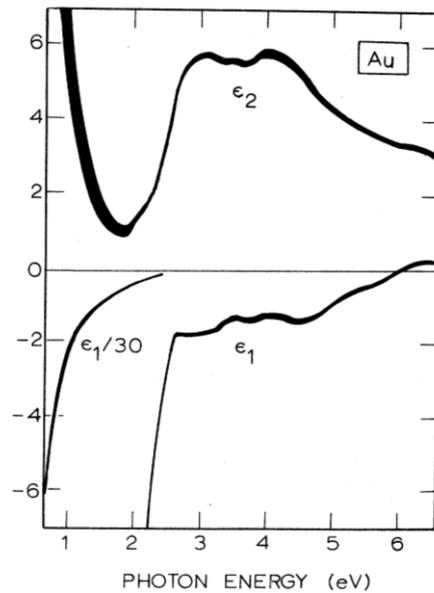


Abb. 2.6: Dielektrische Funktion für Gold versus Photonenenergie. Die Breite der Kurven stellt den Instrumentenfehler dar [49].

Für Gold im optischen Bereich spielen die Interbandübergänge eine wichtige Rolle. Eine Anregung der Elektronen aus dem d-Band in das sp-Leitungsband ist energetisch ab 1,8 eV möglich. Diese Übergänge führen zu einer Erhöhung von $\epsilon_2(\omega)$. Somit sind zwei gleichzeitige Prozesse möglich, und zwar plasmonische Anregung und Interbandübergänge. Eine Erweiterung der Bewegungsgleichung in den entsprechenden Energiebereichen wird in dem Lorentz-Modell berücksichtigt [50]. Noch genauer ist eine komplexe quantenmechanische Modellrechnung. Allerdings werden in der Praxis meistens die experimentell ermittelten Werte der dielektrischen Funktion von P. B. Johnson und R. W. Christy verwendet (Abb. 2.6).

2.2.2 Oberflächenplasmonen

Die Oberflächenplasmonen sind die Plasmonen an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum. Unter bestimmten Bedingungen können sich spezielle elektromagnetische Moden ausbreiten, die durch die Kopplung der einfallenden elektromagnetischen Strahlung an die freien Elektronen des Metalls kollektive Ladungsdichteschwingungen verursachen. Die Oberflächenplasmonen sind in Abb. 2.7. schematisch dargestellt [51].

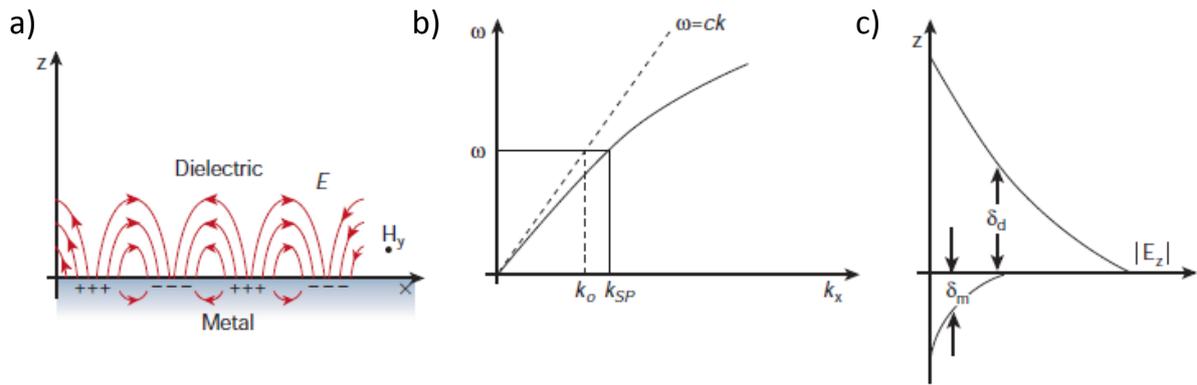


Abb. 2.7: Oberflächenplasmonen an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum. a) Schematische Darstellung elektromagnetischer Welle und Oberflächenladungsverteilung. b) Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen. c) Evaneszentes elektromagnetisches Feld senkrecht zur Grenzfläche [51].

Die Eigenschaften von Oberflächenplasmonen können aus der Lösung der homogenen Maxwell-Gleichung an der Grenzfläche zweier Medien mit bestimmten dielektrischen Eigenschaften abgeleitet werden. Die Oberflächenplasmonen breiten sich als Wellen parallel zur Grenzfläche aus. Die Dispersionrelation für Oberflächenplasmonen ist gegeben durch:

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_M \epsilon_D}{\epsilon_M + \epsilon_D}} \quad (2.20)$$

Dabei sind:

$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{\omega}{c}$ Wellenvektor frei propagierender elektromagnetischer Strahlung im Vakuum,

ω Frequenz des Lichtes,

c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,

ϵ_M und ϵ_D die dielektrischen Funktionen des Metalls und der Umgebung (Dielektrikum). Der Verlauf der Dispersionsrelation aus Gleichung (2.20) (dargestellt in Abb. 2.7 b)) zeigt eine Impulsdiskrepanz $\Delta k_x = k_{SP} - k_0$. Bei einer gegebenen Energie $\hbar\omega$ hat ein Oberflächenplasmon mit k_{SP} (SP - *englisch* surface plasmon) einen größeren Impuls als Photonen mit k_0 bei der gleichen Energie. Als Folge können Oberflächenplasmonen an idealen Oberflächen nicht direkt mit Licht angeregt werden. Es ist aber möglich, ein Photon durch Prismeneinkopplung (z. B. Otto und Kretschmann Konfiguration [52]) oder an Störstellen wie Rauigkeit der Oberfläche, Nanopartikel, Kanten oder Gitter [53] an das Oberflächenplasmon zu koppeln. Die Oberflächenplasmonen sind an die Grenzfläche gebunden. Das dazugehörige elektromagnetische Feld senkrecht zur Grenzfläche fällt exponentiell mit zunehmendem

Abstand ab (siehe Abb. 2.7 c)). Die Energie des Oberflächenplasmons ist in einem kleinen Volumen um die Grenzfläche herum konzentriert. Die Reichweite der Oberflächenplasmonen entlang der Grenzfläche ist durch Dämpfung der Ladungssoszillationen auf einige zehn μm begrenzt. Der experimentelle Nachweis von Oberflächenplasmonen in unmittelbarer Umgebung der Grenzfläche mit hohem Nahfeld geschieht z. B. durch Reflexions-Messungen, Photoemissions-Experimente, Rasternahfeld-Mikroskopie (SNOM - *englisch* scanning near-field optical microscopy) oder durch oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS - *englisch* surface enhanced Raman spectroscopy).

2.2.3 Lokalisierte Oberflächenplasmonen – Partikelplasmonen

Das Oberflächenplasmon ist in einer Raumdimension senkrecht zu Grenzfläche Metall/Dielektrikum stark lokalisiert. Wenn das Plasmon in allen drei Raumdimensionen lokalisiert wird, spricht man von einem lokalisierten Oberflächenplasmon oder Partikelplasmon (LSP – *englisch* localized surface plasmon, oder PP – *englisch* particle plasmon). Solche räumliche Einschränkung wird durch Verwendung von Nanopartikeln realisiert. Unter Partikelplasmon bezeichnet man eine resonante kollektive Oszillation des Elektronengases bezüglich der positiv geladenen Atomrümpfe des Nanopartikels [54]. Die Abmessungen des Nanopartikels sind deutlich kleiner als die Wellenlänge des Anregungslichts (meistens sichtbares Licht), so dass das einfallende Licht auf die Gesamtheit der Leitungsbandelektronen wirkt. Die Elektronen werden kollektiv und in Phase gegenüber den positiv geladenen Atomrümpfen ausgelenkt. Die entstehenden Ladungsansammlungen an der Partikeloberfläche bewirken eine Rückstellkraft. Folglich oszillieren die Leitungsbandelektronen. Allerdings durch Dämpfung etc. kann sich die Oszillationsfrequenz von der Frequenz des Anregungslichtes unterscheiden. Die Entstehung eines Partikelplasmons ist in Abb. 2.8 a) schematisch dargestellt. Die Ladungsansammlungen an der Partikeloberfläche rufen eine Verstärkung des elektromagnetischen Feldes in der Umgebung des Nanopartikels hervor (Nahfeld). Das gesamte Nanopartikel kann als getriebener harmonischer Oszillator mit Dämpfung beschrieben werden. Aufgrund ständiger Beschleunigung der Leitungsbandelektronen aus dem Gleichgewicht wird Energie in Form einer elektromagnetischen Welle abgestrahlt, analog zu einem Hertzchen Dipol. Diese Strahlung kann als Streulicht im Fernfeld gemessen werden. Die Ladungs- und Feldverteilung einer Dipolmode ist in Abb. 2.8 b) illustriert.

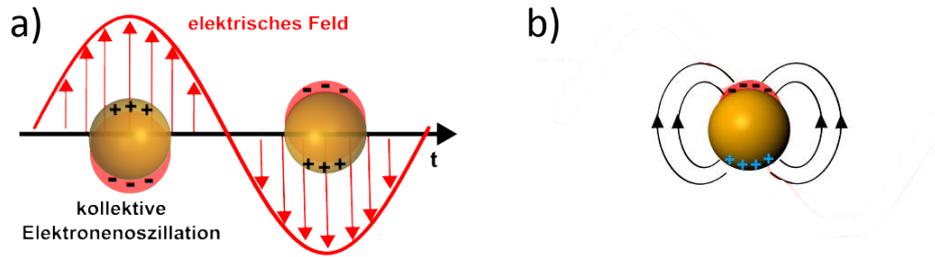


Abb. 2.8: Schematische Darstellung von Partikelplasmonen. a) Entstehung eines Partikelplasmons. b) Ladungs- und Feldverteilung einer Dipolmode. Die Bilder sind aus [55] entnommen.

Die plasmonischen Eigenschaften eines oder mehrerer Nanopartikel können durch elektromagnetische Feldverteilungen innerhalb und außerhalb des Partikels verstanden werden. Im Folgenden wird das Partikelplasmon eines einfachen sphärischen Nanopartikels diskutiert. Diese Konzepte können dann auf Nanostrukturen komplexer Form sowie gekoppelte Nanostrukturen übertragen werden.

Sphärische Partikel

Die Wechselwirkung von Licht mit einer metallischen Kugel in einem homogenen dielektrischen Medium wurde zum ersten Mal von M. Faraday untersucht und von G. Mie durch Maxwell'sche Gleichungen erklärt [3,4]. Eine anregende elektromagnetische Welle wird in einem Zeitpunkt in einer quasistatischen Näherung als ein konstantes Feld über das gesamte Partikelvolumen angenommen. Das elektrische Potential der Kugel ist die Superposition aus dem angelegten äußeren Feld und in der Kugel induziertem Feld (Dipol), mit dem Dipolmoment \vec{p} , proportional zu dem angelegten elektrischen Feld \vec{E}_0 und der Polarisierbarkeit α [48]:

$$\vec{p} = \epsilon_M \alpha \vec{E}_0 \quad (2.21)$$

mit

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon_M(\omega) - \epsilon_D}{\epsilon_M(\omega) + 2\epsilon_D} \quad (2.22)$$

Hier sind:

ϵ_0 die elektrische Konstante,

R Radius der Kugel,

ϵ_M und ϵ_D die dielektrischen Funktionen des Metalls und des Dielektrikums. Daraus werden elektrische Feldstärken innerhalb sowie außerhalb der Kugel berechnet. Bei einer Resonanz hat die Polarisierbarkeit ein Maximum mit der Voraussetzung:

$$\operatorname{Re}(\epsilon_M(\omega)) = -2\epsilon_D \quad (2.23)$$

die auch Fröhlich-Bedingung genannt wird. Solch eine Resonanz kann nur für Materialien mit negativem Realteil von $\epsilon_M(\omega)$ auftreten, wie z. B. für Gold. Ferner ändert sich der Imaginärteil von $\epsilon_M(\omega)$ für Gold über den optischen Spektralbereich wenig. Die Nahfeld-Stärke außerhalb der Kugel fällt mit zunehmendem Abstand stark ab. Die Polarisierbarkeit beeinflusst außer der elektrischen Feldstärke in der Umgebung des Nanopartikels im Nahfeld auch Wirkungsquerschnitte im Fernfeld.

Der Streuquerschnitt wird als Division der abgestrahlten Leistung des Dipols durch die Intensität der anregenden Welle mit dem Wellenvektor k berechnet [53]:

$$\sigma_{scatt} = \frac{k^4}{6\pi\epsilon_0^2} |\alpha(\omega)|^2 \quad (2.24)$$

Der Absorptionsquerschnitt ergibt sich zu:

$$\sigma_{abs} = k \operatorname{Im} \left(\frac{\alpha(\omega)}{\epsilon_0} \right) \quad (2.25)$$

mit dem frequenzabhängigen imaginären Teil Im der Polarisierbarkeit α des Metalls.

Der Extinktionsquerschnitt ist die Summe aus Absorptionsquerschnitt und Streuquerschnitt:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{scatt} + \sigma_{abs} \quad (2.26)$$

Die Absorptions- und Streuquerschnitte zeigen unterschiedliche Volumenabhängigkeit. Der Absorptionsquerschnitt skaliert mit R^3 , der Streuquerschnitt mit R^6 . Dem zu Folge überwiegt für kleine Partikel mit Abmessungen bis ca. 20 nm die Absorption, während für größere Partikel die Streuprozesse maßgebend sind [1]. Die Bedingung (2.23) zeigt eindeutig eine direkte Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der dielektrischen Funktion der Umgebung. Außerdem hängt die Polarisierbarkeit α von Material und Form des Nanopartikels ab [1]. Allgemein verschiebt sich die Resonanzfrequenz für die durch das Drude-Modell beschreibbaren sphärischen metallischen Partikel mit zunehmender Größe zu längeren Wellenlängen. Zusätzlich zur Rotverschiebung wächst die Halbwertsbreite der Resonanz, und die Lebensdauer der Anregung wird kleiner.

Die Anregung von lokalisierten Plasmonen geschieht im Gegensatz zu Oberflächenplasmonen durch Licht direkt. Die räumliche Begrenzung von Partikelplasmonen erzeugt eine Ansammlung von Ladungsträgern an der Partikeloberfläche in einem extrem kleinen Volumen, das in einer großen Nahfeld-Verstärkung resultiert.

Nichtsphärische Partikel

Bis jetzt wurden sphärische Partikel betrachtet, die eine einzelne Plasmonenresonanz aufweisen. Die Größe und Form haben einen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Partikels. Mit steigender Größe des Partikels treten elektromagnetische Retardierungseffekte und eine zunehmende Dephasierung auf, die allerdings in quasistatischer Näherung vernachlässigt wurden. Zusätzlich tritt eine relative Verschiebung zwischen beobachteten Resonanzen in Nah- und Fernfeld auf, die durch Dämpfungsmechanismen bedingt ist.

Neben der Größe spielt die Form eine entscheidende Rolle für die optischen Eigenschaften des Partikels. Die nichtsphärische Geometrie des Nanopartikels kann bezüglich seiner Symmetrieachsen parametrisiert werden. Die Abmessungen des Partikels entlang einer Achse bestimmen die Polarisierbarkeit entlang der entsprechenden Achse. Deshalb hängen die optischen Eigenschaften der Nanostrukturen nichtsphärischer Geometrie stark von der Polarisation der Anregung ab. Die unterschiedlichen Abmessungen des Nanopartikels entlang der Achsen legen sowohl die Anzahl der Plasmonenresonanzmoden als auch ihre spektrale Position fest. So ist z. B. eine Kugel punktsymmetrisch und weist nur eine Plasmonenresonanz auf. Ein Ellipsoid hat eine Polarisierbarkeit entlang der kurzen Achsen und eine andere entlang der langen Achse, so dass zwei Plasmonenresonanzmoden zustande kommen. Mit zunehmendem Aspektverhältnis wächst der spektrale Unterschied zwischen beiden Moden. Ein zweiter Parameter, der die Form und die spektrale Position der Plasmonenresonanz beeinflusst, ist der Krümmungsradius. Nichtsphärische Nanopartikel mit kleinem Krümmungsradius können als Nanoantennen dienen. Durch Kompression der Ladungsträger in das Ende des nichtsphärischen Partikels entstehen im Gegensatz zur Kugel wesentlich höhere Feldverstärkungen.

Ein weiterer Parameter ist die Größe des Nanopartikels im Vergleich zur Wellenlänge des Anregungslichtes. Für kleine Partikel ist die dipolare Plasmonenresonanz sehr dominant, und die optischen Eigenschaften werden durch die quasistatische Näherung gut beschrieben. Für größere Partikel kann das elektrische Feld nicht mehr als konstant über das gesamte Partikelvolumen angenommen werden. Deshalb müssen Retardierungseffekte und Plasmonenresonanzmoden höherer Ordnung berücksichtigt werden. Das gleiche gilt für Nanopartikel komplexer Form. Die Beschreibung der optischen Eigenschaften solcher Strukturen erfordert eine mathematische Berechnung, die mit Hilfe von numerischen Verfahren gelöst werden kann.

2.2.4 Kopplung der Partikelplasmonen

Werden Nanopartikel nebeneinander positioniert, so dass die Abstände zwischen ihnen von derselben Größenordnung wie die Partikelabmessungen sind [56], können die Nahfelder der Partikeln sich gegenseitig beeinflussen. Die räumliche Annäherung führt zur Kopplung der Partikelplasmonen. Bei der Annahme, dass sich Oberflächenladungen in den Nanostrukturen gegenseitig beeinflussen, geschieht die Wechselwirkung durch das Coulombpotential. Die Energie der Partikelplasmonen kann von einer Struktur zu der anderen transferiert werden. Die Strukturen können nicht mehr als unabhängige Einzelstrukturen betrachtet werden. Die Wechselwirkung von Plasmonen basiert auf Hybridisierung von Plasmonenresonanzmoden der Einzelstrukturen [57], ähnlich wie die Wechselwirkung von Elektronenorbitalen der Einzelatome in einem Molekül. Je nach Ladungsverteilung entstehen durch die Wechselwirkung verschiedene Moden mit unterschiedlichen Anregungsenergien. Analog zur Hybridisierung der Molekülorbitale können „bindende“, gleichphasige Oszillationen (niederenergetische plasmonische Bonding-Moden) und „antibindende“, gegenphasige Oszillationen (hochenergetische plasmonische Antibonding-Moden) zustande kommen [58]. Für kleine Partikel, die sich als punktförmige Dipole verhalten, bildet sich ein effektiver Dipol aus [59]. Das elektrische Feld, das auf ein Partikel wirkt, besteht aus einfallendem Feld der frei propagierenden Strahlung und aus dem durch das benachbarte Partikel emittierten Feld. Der Beitrag des benachbarten Partikels hat eine $1/r^3$ Abhängigkeit (wobei r der Abstand zwischen den Partikeln ist). Außerdem spielt die Richtung der Dipole relativ zu einander eine entscheidende Rolle.

Die Kopplung der Partikelplasmonen kann am Beispiel zweier Stäbchen (NR - *englisch* nanorod) betrachtet werden [60,61]. Wegen ihrer asymmetrischen Form weisen die Nanorods zwei Moden der Plasmonenresonanz auf. Die transversale Dipol-Mode entlang der kurzen Achse erscheint bei einer kürzeren Wellenlänge im Vergleich zu der longitudinalen Dipol-Mode, die aufgrund der größeren Polarisierbarkeit entlang der langen Achse des Nanorods auch viel stärker ist. Das Anregungslicht sei entlang der langen Achse der Nanostrukturen polarisiert. Wenn die beiden Nanorods parallel nebeneinander positioniert sind, so dass positive und negative Oberflächenladungen der parallelen Dipole der individuellen Strukturen sich annähern, wird eine Blauverschiebung der longitudinalen Dipol-Mode beobachtet (Abb. 2.9 a)). Wenn die beiden Dipole der Nanorods parallel, aber Ende-zu-Ende positioniert sind, wird eine Rotverschiebung der longitudinalen Dipol-Mode beobachtet (Abb. 2.9 b)). In diesem Fall verhalten sich die einzelnen Nanostäbchen (nicht leitend verbunden mit einem Hotspot in der Mitte) tendenziell wie eine lange Struktur.

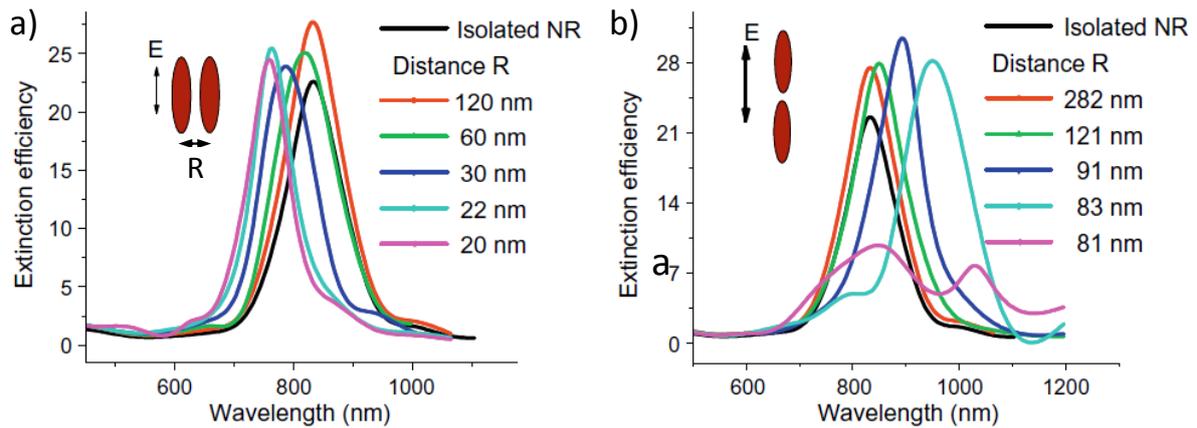


Abb. 2.9: Resonanz-Verschiebung zweier gekoppelter Gold-Nanostäbchen. a) Blauverschiebung mit steigender Kopplung (sinkendem Abstand R) bei den Seite-an-Seite positionierten Nanostäbchen. b) Rotverschiebung bei den Ende-zu-Ende positionierten Nanostäbchen. Die Bilder sind aus [60] entnommen.

Während die spektrale Richtung der Resonanz-Verschiebung von der Dipolorientierung der gekoppelten Strukturen beeinflusst wird, wirkt sich auch der Abstand zwischen den Strukturen stark auf die Wellenlänge der Plasmonenresonanz aus. Der Zusammenhang zwischen dem Abstand der Strukturen und der Resonanzwellenlänge ist nicht trivial. Eine annähernd exponentielle Abhängigkeit der Resonanz-Verschiebung von dem Abstandskehrwert [62] eignet sich für große Abstände, scheitert aber bei kleineren Abständen, bei welchen die spektrale Lage der Plasmonenresonanz sehr sensitiv auf geringe Änderungen ist. Bei Abständen kleiner als wenige Nanometer kann die plasmonische Kopplung nicht mehr klassisch beschrieben werden. Die Multipol-Wechselwirkung oder auch Tunneleffekte sollen berücksichtigt werden [63,64].

2.2.5 Nanopartikel als optische Antenne: Nahfeld und Fernfeld

Metallische Nanopartikel können als optische Antenne dienen [65]. Eine Antenne ist laut Definition eine technische Anordnung zum Empfang und zur Abstrahlung elektromagnetischer Wellen. Vergleichbar mit einem Hertzschen Dipol können plasmonische Nanopartikel die Energie frei propagierender Strahlung in Form einer Anregung von Plasmonen lokalisieren und in Form einer elektromagnetischen Welle emittieren. Analog zu Antennen aus Antennentechnik werden optische Antennen durch verschiedene Parameter charakterisiert, wie z. B. Polarisierung, Abstrahlungscharakteristik, Nah- und Fernfeld. Auch hier weichen die Nah- und Fernfelder einer plasmonischen Nanostruktur voneinander ab. Der Unterschied liegt sowohl in der

Richtung der Verstärkung als auch in der Ausbreitung der Energie [48]. Bei Anregung der Plasmonen durch eine elektromagnetische Welle ist das Nahfeld in unmittelbarer Nähe zur Partikeloberfläche durch eine Erhöhung des elektromagnetischen Feldes gekennzeichnet. Die Ladungsansammlung an der Oberfläche in Polarisationsrichtung der einfallenden Welle erzeugt im Nahfeld eine hohe elektrische Feldstärke. Im Fernfeld breitet sich eine elektromagnetische Welle senkrecht zu dem elektrischen Dipol der Antenne aus. Ein anderer Unterschied liegt in der Lage der Resonanzfrequenz des Nah- und Fernfeldes [66]. Bei der fundamentalen Plasmonenresonanz ist der Peak der Nahfeld-Intensität im Vergleich zum Maximum der Fernfeld-Extinktion zu längeren Wellenlängen verschoben [67]. Eine metallische Nanoantenne wird als klassisch getriebener harmonischer Oszillator betrachtet. Wird ein harmonischer Oszillator gedämpft, so tritt die maximale Amplitude der Oszillationen (zugehörig zu der größten Nahfeld-Verstärkung) bei einer Wellenlänge auf, die im Vergleich zu der eines nicht gedämpften Oszillators rotverschoben ist. Die maximale Dissipation (zugehörig zu der größten Fernfeld-Absorption und -Streuung) tritt auf, wenn der Oszillator die maximale Energie absorbiert. Die spektrale Lage des Dissipations-Maximums hängt nicht von der Dämpfungskonstante ab. Die maximale Amplitude der Oszillationen ist dagegen direkt von der Dämpfungskonstante anhängig und wird üblicherweise mit zunehmender Dämpfung zu längeren Wellenlängen verschoben. Die spektrale Verschiebung der Resonanzen des Nah- und Fernfeldes kann eine Folgerung für die Anwendung und die Optimierung optischer Antennen haben. Während die Nahfeld-Verstärkung ein maßgeblicher Parameter für die meisten Anwendungen ist, dient das Fernfeld für die optische Charakterisierung plasmonischer Nanostrukturen. Deswegen sind umfassende Kenntnisse über beide Parameter einer plasmonischen Nanostruktur notwendig. Dennoch bleibt in der Praxis der spektrale Unterschied zwischen Nahfeld- und Fernfeld-Resonanz häufig nicht auflösbar.

2.2.6 Plasmonennachweis

Als Plasmonen werden kollektive Anregungen des Elektronengases eines Metalls bezeichnet. In Partikeln werden freie Elektronen von einem äußeren elektromagnetischen Feld zu kollektiven kohärenten Oszillationen gegenüber den Atomrümpfen angetrieben. Die Lebensdauer eines solchen Vibrationszustands ist durch Dephasierungsprozesse begrenzt und liegt bei einigen Femtosekunden [68]. Die Plasmonen lassen sich durch ihre Zerfallsprodukte nachweisen [1,69]. Möglich sind radiative (strahlende) sowie non-radiative (nicht-strahlende) Plasmonenzerfallsprozesse. Der strahlende Plasmonenzerfall führt zur Reemission der Photonen bei erhöhtem Streuquerschnitt des Nanopartikels (siehe Formel (2.24)). Dieser

Prozess ist dominant für Gold-Nanostrukturen mit Abmessungen größer als 40 nm. Das Plasmon zerfällt in ein Photon. Für kleine Gold-Nanostrukturen dominieren nicht-strahlende Plasmonenzerfälle mit erhöhter Absorption (siehe Formel (2.25)). In diesem Fall kann die Energie durch Dephasierungsprozesse (Stöße zwischen den Elektronen) und durch Energiedissipation (Entstehung von Elektron-Loch-Paaren im Metall) abgegeben werden. Bei der Entstehung von Elektron-Loch-Paaren können angeregte Elektronen Intra- und Interbandübergänge durchführen. Ein Teil der Elektronen kann über das Fermi-Niveau angeregt werden. Die an die Elektronen abgegebene Plasmonenenergie wird durch elastische Elektron-Elektron-Stöße und unelastische Elektron-Phonon-Streuprozesse (Wärme) abgebaut [70]. Der Anteil jedes Prozesses in dem Plasmonenzerfall hängt von der Größe, Form und Umgebung der plasmonischen Nanostruktur ab.

Der strahlende Zerfall der Plasmonen, bei dem Photonen ins Fernfeld emittiert werden, kann mittels optischer Spektroskopie detektiert werden. Der nicht-strahlende Zerfall kann durch die Messung des Nahfeldes während der Plasmonenoszillation mittels Rasternahfeld-Mikroskopie (SNOM – *englisch* scanning near-field optical microscopy) oder durch Detektion von freigelegenen Elektronen mittels Elektronenemissions-Mikroskopie (EEM) erfolgen. In dieser Arbeit geschahen der Nachweis und die Charakterisierung von Plasmonen der Gold-Nanostrukturen überwiegend durch ihre strahlenden Zerfallsprodukte mittels Dunkelfeld- und Extinktions-Spektroskopie.

2.3 Gold-Photolumineszenz

Photolumineszenz (PL) ist das Aussenden von Licht eines Materials, das durch Absorption von Photonen (elektromagnetischer Strahlung) in einen angeregten Energiezustand gebracht wurde. Zum ersten Mal wurde über die Photolumineszenz der Edelmetalle im Jahr 1969 von A. Mooradian berichtet [71]. Es wurde eine Gold-Bulk-Lumineszenz unter Anregung mit einem Ar-Laser mit $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ beobachtet.

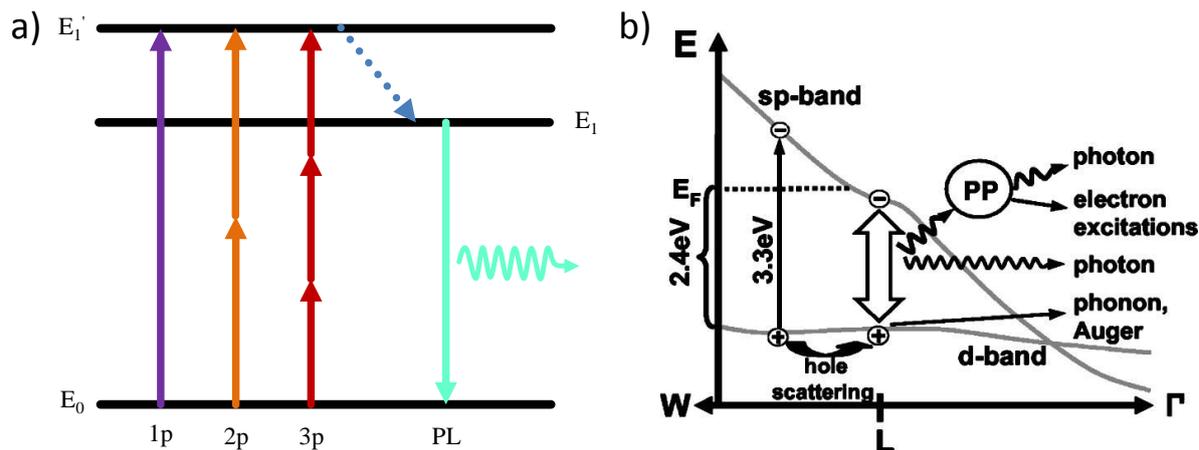


Abb. 2.10: Anregungs- und Rekombinationsmechanismen der Gold-Photolumineszenz. a) Das vereinfachte Termschema der Photolumineszenz mit Ein-, Zwei- und Drei-Photonen-Anregung. b) Schematische Darstellung der d-sp-Interbandanregung mit abschließender Relaxation des Lochs nahe am L-Symmetriepunkt der Gold-Bandstruktur. (Photonen mit 3.3 eV Energie treiben Elektronen aus dem d-Band in das sp-Band oberhalb des Fermi-Niveaus. Die Löcher im d-Band erfahren Auger-Streuung und Loch-Photon-Streuung. Es können direkte radiative Rekombination des d-Band Loches mit einem sp-Band Elektron unterhalb des Fermi-Niveaus oder Emission eines Partikelplasmons stattfinden. Anschließend zerfällt das Partikelplasmon entweder radiativ oder non-radiativ.) Das Bild b) ist aus [72] entnommen.

Bei der PL-Detektion wurden die von strahlenden Rekombinationsmechanismen emittierten Photonen gemessen. Sie liegen in der Regel energetisch tiefer als die Anregungs-Photonen, weil ein Teil der absorbierten Energie in die nichtstrahlenden Rekombinationsprozesse übergeht. Es handelt sich um die so genannte Stokes-Verschiebung. Es wird zwischen Ein-Photon-Anregung und Multi- (Zwei-, Drei- usw.) Photonen-Anregung unterschieden [73]. Das vereinfachte Termschema der Photolumineszenz mit unterschiedlichen Anregungsmöglichkeiten ist in Abb. 2.10 a) skizziert. Die Multi-Photonen-Lumineszenz kann nur bei Anregung mit einem gepulsten Laser mit einer hohen Pulsleistung erreicht werden. Die Ein-Photon-Lumineszenz, die in der vorliegenden Arbeit meistens verwendet wurde, wird unter Beleuchtung mit einem kontinuierlichen (cw) Laser beobachtet. Die Gold-Lumineszenz stammt vor allem von 5d-6sp Interbandübergängen an X- und L-Symmetriepunkten der elektronischen Bandstruktur durch radiative Rekombination der Elektron-Loch-Paare. Eine glatte Goldschicht weist allerdings eine sehr geringe Quantenausbeute auf ($\sim 10^{-10}$) [71].

Wesentlich effizienter ist die PL-Quantenausbeute einer rauen Goldoberfläche sowie an Nanostrukturen [72,74,75]. Die Natur der PL von Gold-Nanostrukturen ist aber noch nicht

vollständig geklärt. Bei der Anregung von Nanostrukturen können sowohl lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen (LSPR) als auch Interbandübergänge stattfinden. Neben der direkten strahlenden 5d-6sp Rekombination gibt es zwei unterschiedliche Mechanismen, die für Photolumineszenz an Nanostrukturen verantwortlich sind: Plasmon-verstärkte Interbandübergänge [74,75] und radiativer Zerfall des angeregten Partikelplasmons [72]. G. T. Boyd und Koautoren beschreiben die Plasmon-modulierte PL-Intensität, die sich aus Verstärkung der radiativen Zerfallsrate des lokalisierten Elektron-Loch-Dipols ergibt [74]. E. Dulkeith und Koautoren haben einen Mechanismus der PL an Nanostrukturen vorgeschlagen, in dem der überwiegende Beitrag der Photolumineszenz von Partikelplasmonen stammt, die durch angeregte d-Band Löcher emittiert werden. Laut dem letzteren Mechanismus (dargestellt in Abb. 2.10 b)) geschieht die PL durch einen Dreistufenprozess: das durch Absorption von Photonen (elektromagnetischer Strahlung) angeregte d-Band Loch relaxiert innerhalb des d-Bands, dann streut es mit dem Leitungsband durch Emission eines Oberflächenplasmons, das anschließend radiativ zerfällt.

In den beiden Mechanismen ist die Ein-Photon-Lumineszenz an plasmonische Bänder der Nanostruktur gekoppelt. Die Plasmonenresonanz der Gold-Nanostruktur wirkt als Verstärkungsfaktor für die Gold-Bulk-Lumineszenz. Darüber hinaus weist die Photolumineszenz der individuellen Gold-Nanostrukturen eine Abhängigkeit von Form, Größe und Kopplung der Partikelplasmonen auf, ähnlich wie die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz [76].

In letzter Zeit bekommt die Photolumineszenz der metallischen Nanostrukturen eine deutliche Aufmerksamkeit. Die geringere Quantenausbeute der Emission kann durch einen großen Anregungsquerschnitt bei Plasmonenresonanz ausgeglichen werden. Außerdem ist die Photolumineszenz der metallischen Nanopartikel frei von Photobleichen und Blinking-Verhalten. Dank der obengenannten Vorteile können plasmonische Nanostrukturen effektiv statt fluoreszierender Moleküle als optische Marker sowie für den Nachweis und die Charakterisierung von Einzelpartikeln als optische Antennen erfolgreich eingesetzt werden.

2.4 Raman-Streuung

Die vor fast 100 Jahren vorhergesagte und beobachtete Streuung von Licht an Materie wurde nach ihrem Entdecker Raman-Streuung genannt [77,78]. Unter Raman-Streuung versteht man unelastische Streuung an Molekülen. Sie geschieht, indem ein Teil der Energie eines Photons auf das streuende Molekül übertragen wird, was eine Änderung von Rotations- und/oder Schwingungsenergie des Moleküls hervorruft. Deshalb dient diese Streuung als

charakteristischer Fingerabdruck des Moleküls. Zunächst betrachten wir die möglichen Streuprozesse, wenn ein Photon mit einer bestimmten Energie auf ein Molekül trifft. Diese Vorgänge sind schematisch in Abb. 2.11 dargestellt. Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle in ihrem Grundzustand. Bei Absorption eines Photons ist ein elastischer Streuprozess am wahrscheinlichsten. Dabei wird ein Photon mit der gleichen Energie wie der des anregenden Photons gestreut (Rayleigh-Streuung). Der Teil der unelastisch gestreuten Photonen ist um mehrere Größenordnungen geringer als der Teil des elastisch gestreuten Lichtes. Bei der unelastischen Streuung finden Änderungen der Energie des gestreuten Photons sowie Änderungen der Schwingungsenergie statt, und es kommt zur Raman-Streuung. Es wird zwischen zwei Prozessen unterschieden. Befindet sich das Molekül im Grundzustand und relaxiert nach der Anregung in einen angeregten Zustand, so wird die Frequenz des emittierten Photons vermindert (Stokes-Verschiebung). Befindet sich das Molekül in einem angeregten Schwingungszustand, kann es in den Grundzustand relaxieren, wodurch ein Photon höherer Energie generiert wird (Anti-Stokes-Verschiebung). Bei Raumtemperatur befindet sich allerdings der Boltzmann-Verteilung nach nur eine geringe Anzahl von Molekülen in einem angeregten Schwingungszustand. Somit wird in der Raman-Spektroskopie wegen ihrer höheren Intensität überwiegend die Stokes-Verschiebung verwendet.

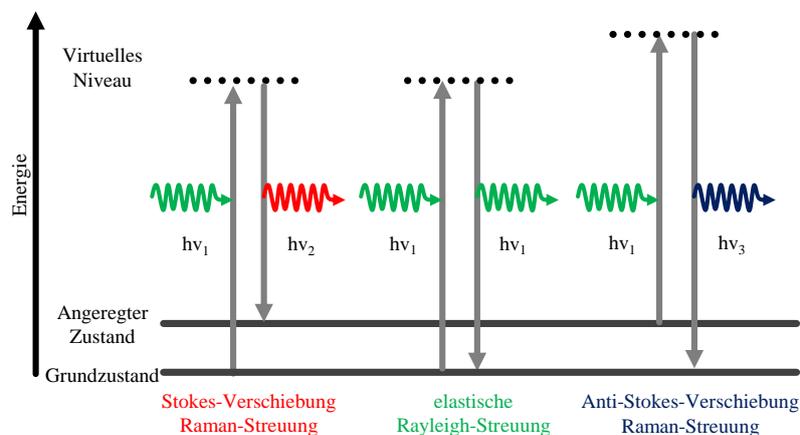


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Streuung von Licht an einem Molekül.

Trotz alledem hängt die Intensität des Raman-Signals von dem Streuquerschnitt des Moleküls ab, der ca. 10^{-30} cm^2 beträgt. Die Raman-Empfindlichkeit kann durch oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS – *englisch* surface enhanced Raman scattering) deutlich gesteigert werden. Zum ersten Mal wurde SERS im Jahr 1972 von M. Fleischmann beobachtet [79]. In späteren Veröffentlichungen wurde Verstärkung der Raman-Streuung um mehrere Größenordnungen bis hin zum Nachweis einzelner Moleküle gezeigt [80,81]. Typische SERS-

Substrate sind metallische Elektroden, raue Metalloberflächen und nanostrukturierte Oberflächen. Die Verstärkung des Raman-Signals durch Nanostrukturen beruht auf verschiedenen Prozessen, wie chemische Verstärkung und elektromagnetische Verstärkung (Anregungsverstärkung sowie Abstrahlungsverstärkung).

Das charakteristische Raman-Signal eines Moleküls besteht aus mehreren sehr schmalen Peaks, was gleichzeitige Identifizierung von mehreren Molekülararten ermöglicht. Die Raman-Spektroskopie wird hauptsächlich für Identifizierung und Nachweis bestimmter Moleküle sowie chemischer Zusammensetzungen eingesetzt. Ein weiterer Vorteil der Raman-Spektroskopie im Gegensatz zu Fluoreszenz-Spektroskopie ist, dass das Raman-Signal nicht von der Wellenlänge abhängt. In der vorliegenden Arbeit wird für den Nachweis bestimmter Moleküle und für die Untersuchung der Verstärkung des Raman-Signals durch Nanostrukturen Stokes-Raman-Streuung verwendet.

2.5 Kopplungseffekte zwischen Nanopartikeln und Nanostrukturen

Metallische Nanostrukturen können direkt mittels mikroskopischer und spektroskopischer Methoden detektiert und charakterisiert werden. Eine direkte Beobachtung einzelner Nanopartikel wie z. B. Moleküle oder Quantenpunkte stellt dagegen eine wesentliche Herausforderung dar. Eine direkte Detektion und Charakterisierung solcher Nanoobjekte ist nicht trivial. Deswegen werden hybride Systeme gebildet. In diesen Systemen werden Objekte von Interesse an einen optischen Marker angebunden. Der Marker soll dabei verschiedene Anforderungen erfüllen. Neben geringen Abmessungen soll er ein messbares optisches Signal liefern. Gleichzeitig soll er die Eigenschaften des Nanopartikels nicht oder nur geringfügig beeinflussen. Je nach Fragestellung sollen optische Marker bestimmte optische, chemische oder biologische Eigenschaften der Nanopartikel im hybriden System untersuchen oder modifizieren. Die überwiegend verwendeten Marker sind Farbstoffmoleküle, die chemisch angebunden werden [82]. Alternativ werden Halbleiter-Nanokristalle verwendet [83]. Allerdings sind Farbstoffmoleküle und Halbleiter-Nanokristalle aufgrund von Photobleichen und Blinking-Verhalten für eine dauerhafte Anwendung nicht optimal [84,85]. Mit einem zunehmenden Einsatz spielen in hybriden Systemen auch plasmonische Nanostrukturen eine wichtige Rolle, die frei von Ausbleichen und Blinking sind [86].

Hybride Systeme, bestehend aus individuellen metallischen Nanostrukturen und Nanopartikeln, wie Biomoleküle oder Quantenpunkte (QDs), sind eines der anspruchsvollen, aber

erfolgsversprechenden Ziele in der Plasmonik [87]. Die Oberflächenplasmonenresonanz der Nanostruktur, die von einer Verstärkung des elektromagnetischen Nahfeldes begleitet wird, kann durch Größe, Geometrie und Materialzusammensetzung variiert werden. Die Plasmonen vermitteln eine starke Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Licht und der Nanostruktur und ermöglichen eine unkomplizierte Detektion individueller Partikel in einem Fernfeldmikroskop [2]. Das ermöglicht einzelne Nanoobjekte, die sich in der Nähe solcher Nanostrukturen befinden, mittels verschiedener optischer Verfahren zu untersuchen [88,89]. Ein wesentlicher Vorteil besteht darin, dass sowohl die Anregung als auch die Detektion optisch geschieht und keine elektrischen Kontakte oder Nahfeld-Sonden nötig sind. Außerdem bleiben die Nanostrukturen während der Anwendung unberührt, im Gegensatz zur kalorimetrischen Detektion in einer Lösung [90] oder zur Brechungsindex-Sensorik [91].

In letzter Zeit wurden in der Literatur verschiedene hybride Systeme aus Quantenpunkten oder Molekülen an metallischen Nanostrukturen vorgestellt, wie z. B. partiell funktionalisierte Gold-Nanostäbchen, Nanoantennen mit einem mit Molekülen gefüllten Gap oder an Gold-Kolloide gekoppelte Quantenpunkte [23,92,93]. Die Anbindung von Nanostrukturen mit besonderen elektrischen, photonischen und katalytischen Eigenschaften und von Biomolekülen mit besonderen Erkennungsmerkmalen, aber beschränkter Detektion, resultiert in neuartigen Nanobiomaterialien mit kollektiven Eigenschaften und Funktionen [94,95]. Analog beeinflusst die kontrollierte Kopplung von Quantenpunkten an plasmonische Nanostrukturen die QD-Absorption und -Emission und ermöglicht eine Modellierung und Modifikation der optischen Eigenschaften des Gesamtsystems [96,97].

Das Signal von einem emittierenden Nanopartikel wird im Nahfeld plasmonischer Nanostrukturen geändert [98,99]. Die Wechselwirkung eines Nanopartikels mit einer plasmonischen Nanostruktur hat eine Energieübertragung zwischen beiden Objekten zur Folge. Die Verstärkung und die Dämpfung des Signals hängen von den Eigenschaften der Nanostruktur (Material, Größe, Form) und vom Abstand zwischen Nanostruktur und Teilchen ab [100]. Lediglich eine begrenzte Kombination dieser Parameter kann eine erhebliche Verbesserung der optischen Eigenschaften des emittierenden Teilchens liefern. Positionierung der Quantenpunkte an der Spitze eines Gold-Nanokegels für die Untersuchung der Kopplungsmechanismen zwischen der Nanostruktur und den Quantenemittern ermöglicht es, die grundlegende Effekte der Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Quantenemitter und einer plasmonischen Antenne zu verstehen [101].

Der Ablauf von Lumineszenzprozessen kann vereinfacht durch ein Schema mit vier elektronischen Energieniveaus beschrieben werden (Abb. 2.12 a)), basierend auf dem Artikel

von A. M. Kern [102]. Ursprünglich befindet sich das physikalische System (ein Nanopartikel, wie ein Quantenemitter, ein Molekül oder ein Quantenpunkt...) im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung, in seinem Grundzustand X_0 . Im Fall von Fluoreszenz eines Moleküls wird das System durch Absorption eines Photons in einen angeregten elektronischen Zustand oder Schwingungszustand X_I' überführt. Sofort relaxiert es strahlungslos von X_I' in den energetisch niedrigsten angeregten elektronischen Zustand X_I . Dieser Vorgang ist sehr schnell (10^{-15} s). Das System geht aus dem Schwingungsgrundzustand X_I heraus innerhalb von $10^{-9} - 10^{-5}$ s in eines der höheren Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes X_0' über unter Aussendung eines Photon. Daraus erreicht es den elektronischen Grundzustand X_0 , während seine Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Die Emission erfolgt am wahrscheinlichsten aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustandes (Kasha-Regel [103]).

Der Raman-Streuung Prozess gehört zu einem anderen Typ der inelastischen optischen Wechselwirkung. Dabei soll ein Molekül nicht unbedingt mit der Anregungswellenlänge (Energie eines Photons) resonant sein. In diesen Fall wird X_I' als ein virtuelles Niveau bezeichnet. Die Remission des Lichts geschieht direkt entweder in einen angeregten elektronischen Grundzustand X_0' oder in den Grundzustand X_0 . Je nach Übergang wird zwischen Stokes-Verschiebung und Anti-Stokes-Verschiebung unterschieden, die in dem vorherigen Abschnitt beschrieben wurden. An dieser Stellen soll auch die Rayleigh-Streuung erwähnt werden, die elastische Streuung, bei der ein Photon mit der gleichen Energie wie der des anregenden Photons gestreut wird.

In Gegensatz zu der Raman-Streuung sind die Anregungs- und Emissionsprozesse bei Photolumineszenz typisch inkohärent. Statt X_I wird die Lebensdauer des angeregten Zustands verwendet. Allerdings geschieht die Emission eines Photons bei Lumineszenz immer aus dem energetisch niedrigsten angeregten elektronischen Zustand X_I , unabhängig von physikalischen Prozessen, die das System dorthin gebracht haben. Der Zustand X_0' kann ausgelassen werden, wenn die Lebensdauer in dem X_0' kurz genug ist und der direkte Übergang zwischen X_0 und X_I nicht berücksichtigt wird (Abb. 2.12 b)).

Der Anregungsprozess bei der Lumineszenz kann sowohl optisch (Photolumineszenz - PL) als auch durch Elektroneninjektion (Elektrolumineszenz - EL), chemisch (Chemilumineszenz - CL), thermisch (Thermolumineszenz - TL) usw. hervorrufen werden. Zwar unterscheiden sich verschiedene Lumineszenzprozesse und Ramanprozess bezüglich der Anregung und Emission, aus elektromagnetischer Sicht sind sie ähnlich und können deshalb allgemein betrachtet werden [104].

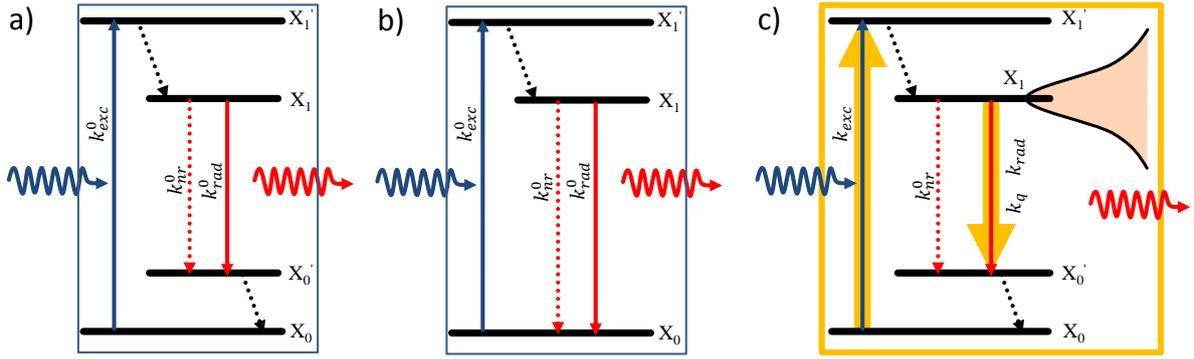


Abb. 2.12: Schematische Darstellung der Lumineszenz eines Nanopartikels im Freiraum (a,b) sowie in einem hybriden System mit einer plasmonischen Nanostruktur. Jabłoński-Termschema der Lumineszenz (a) kann vereinfacht werden, wenn der Zustand X_0' nicht berücksichtigt wird (b). Die Wechselwirkung eines Nanopartikels mit einer metallischen Nanostruktur hat die Energieübertragung zur Folge (c), entweder zu einer strahlenden plasmonischen Mode oder zu einem ohmschen Verlust im Metall (hier nicht gezeigt). Diagramme stammen in überarbeiteter Form aus [102].

Die Rate, bei der ein Prozess stattfindet, wird durch Prozesskonstante k und durch Besetzung des entsprechenden Zustands definiert. So ist die Anregungsrate $\gamma_{exc} = X_0 * k_{exc}$, während die Rate des strahlenden Zerfalls $\gamma_{rad} = X_1 * k_{rad}$ ist. Nichtstrahlende Prozesse im Freiraum werden durch entsprechende Prozesskonstante k_{nr}^0 beschrieben. In der Annahme, dass der Zustand X_1' nur für eine unendlich kurze Zeit besetzt wird, kann berechnet werden, dass $X_0 + X_1 = 1$ ist. Folglich ist die Dynamik des angeregten Zustands im Freiraum:

$$\dot{X}_1 = \gamma_{exc} - \gamma_{nr} - \gamma_{rad} = (1 - X_1)k_{exc}^0 - X_1(k_{nr}^0 + k_{rad}^0) \quad (2.27)$$

k_{exc}^0 und k_{rad}^0 sind die Konstanten im Freiraum.

Die Emission eines Nanopartikels im Nahfeld einer metallischen Oberfläche oder einer metallischen Nanostruktur weicht deutlich von derjenigen im Freiraum oder in einem homogenen dielektrischen Medium ab (Abb. 2.12 c)). Im Hinblick auf den Abstand zwischen dem Nanopartikel und der Nanostruktur gibt es drei verschiedene Regimes [53]. In dem ersten Regime befindet sich das Nanopartikel so nah an der Metalloberfläche, dass sich die Partikelorbitale und die Orbitale des nächsten Metallatoms überlappen. Der Fall stellt nicht mehr ein freies Nanopartikel sondern einen elektronisch angeregten Oberflächenkomplex mit modifizierter Elektronenstruktur dar [105] und wird deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

In dem zweiten Regime, dem sogenannten optischen Nahfeld-Regime, befindet sich das Nanopartikel ca. 1-30 nm von der Metalloberfläche entfernt. Dieser Abstand ist klein gegenüber der Wellenlänge, aber groß genug gegenüber der Partikelabmessung. In diesem Fall kann das Partikel als ein punktförmiger Dipol-Emitter beschrieben werden, bei dem die dominierende evaneszente Komponente des elektromagnetischen Felds exponentiell mit dem Abstand abfällt. Die Metalloberfläche kann maßgebliche Änderungen des elektromagnetischen Felds in der Nähe des Partikels hervorrufen und somit einen starken Einfluss auf Absorption und Emission des Lichts ausüben. Gleichzeitig kann sich eine metallische Nanostruktur an das Fernfeld koppeln und somit als eine plasmonische Nanoantenne dienen.

In dem dritten Regime, dem sogenannten optischen Fernfeld-Regime, ist der Abstand zwischen dem Nanopartikel und der Metalloberfläche in der Größenordnung von Halbwellenlänge oder größer. In diesem Fall ist die evaneszente Komponente des elektromagnetischen Felds vernachlässigbar klein im Vergleich zu emittierten Wellen des Partikels im Fernfeld. Weil die Amplitude des Fernfelds viel kleiner ist als diejenige des Nahfelds, wird Interferenz mehrerer elektromagnetischer Wellen benutzt, um einen mit dem Nahfeld vergleichbaren Effekt zu erreichen.

Die Effekte der Wechselwirkung (Auslöschung oder Verstärkung) in den beiden optischen Nahfeld- und Fernfeld-Regimes weisen eine reine elektromagnetische Natur auf.

Die Kopplung eines physikalischen Systems (eines Nanopartikels sowie eines hybriden Systems) an das optische Feld wird an der Position \vec{r} von der örtlichen Zustandsdichte $\rho(\vec{r}, \omega_0)$ (LDOS - *englisch* local density of states) bestimmt. Deshalb hängen auch die Prozesskonstanten von energetischer und geometrischer Struktur des Systems ab und werden durch die Umgebung beeinflusst. Es wird zwischen den drei Anteilen von LDOS unterschieden (ρ_{inc} , ρ_{pr} und ρ_{ev}). Der erste Anteil ρ_{inc} (*englisch* incident – bei einfallendem Licht) beschreibt die Zustandsdichte, die bei einfallendem Licht bzw. bei der Anregungswellenlänge λ_{exc} besetzt werden kann. Die Anregungskonstante k_{exc} ist proportional dem ρ_{inc} und kann nach Fermis Goldener Regel [106] berechnet werden:

$$k_{exc}(\vec{r}, \omega_0) = \frac{2\pi}{\hbar} |\vec{\mu}\vec{E}(\vec{r})|^2 \rho_{inc}(\vec{r}, \omega_0) \quad (2.28)$$

Hier sind:

\hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum,

$\vec{\mu}$ das Übergangsdipolmoment zwischen Zuständen X_0 und X_1 ,

$\vec{E}(\vec{r})$ das elektrische Feld an der Position \vec{r} ,

$\rho_{inc}(\vec{r}, \omega_0)$ die örtliche Zustandsdichte der Moden bei einfallendem Licht mit der Energie $\omega_0 \hbar$.

Der Anregungsprozess kann in einem resonanten System verstärkt werden, wobei der Verstärkungsfaktor

$$F_{exc} = \frac{k_{exc}}{k_{exc}^0} = \frac{\rho_{inc}}{\rho_{inc}^0} \quad (2.29)$$

ist. Hier ist ρ_{inc}^0 die Zustandsdichte der Moden, die bei einfallendem Licht im Freiraum besetzt werden kann.

Der zweite Anteil von LDOS ρ_{pr} (*englisch* propagate) beschreibt die Zustandsdichte der Moden, die bei Emission eines Photons bei der Emissionswellenlänge λ_{em} besetzt werden und sich ins Fernfeld ausbreiten. Es handelt sich um strahlende Moden. Der strahlende Prozess des Systems wird von ρ_{pr} beeinflusst und kann analog zu Formel (2.28) beschrieben werden:

$$k_{rad}(\vec{r}, \omega_{em}) = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}(\vec{r}, \omega_{em})|^2 \rho_{pr}(\vec{r}, \omega_{em}) \quad (2.30)$$

Hier ist $W_{fi}(\vec{r}, \omega_{em})$ das Übergangsdipolmoment zwischen Zuständen X_I und X_0 . Es ist ein Maß für die Fähigkeit des Systems, elektromagnetische Strahlung zu emittieren. Der Emissionsprozess des Systems kann auch verstärkt werden, mit dem Verstärkungsfaktor:

$$F_{rad} = \frac{k_{rad}}{k_{rad}^0} = \frac{\rho_{pr}}{\rho_{em}^0} \quad (2.31)$$

Hier ist $\rho_{em}^0 = \frac{4\pi^2}{\hbar c \lambda_{em}^2}$ die örtliche Zustandsdichte im Freiraum, die bei der Emissionswellenlänge λ_{em} besetzt wird, c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Der dritte Anteil von LDOS ρ_{ev} (*englisch* evanescent) beschreibt die evaneszente Zustände mit komplexer Größe k_z , die bei Emission eines Photons bei der Emissionswellenlänge λ_{em} besetzt werden und im Raum exponentiell abfallen und somit im Fernfeld unendlich klein sind. Im Nahfeld dagegen führen sie zur Energiedissipation bzw. zur photonischen Auslöschung (Quenching) der Emission. Ähnlich wie der Verstärkungsfaktor kann der Löschfaktor definiert werden:

$$F_q = \frac{k_q}{k_{rad}^0} = \frac{\rho_{ev}}{\rho_{em}^0} \quad (2.32)$$

Im Freiraum können die Nahfeldeffekte vernachlässigt werden, $\rho_{ev} = 0$ und somit findet keine Auslöschung statt.

Durch Einsetzen der modifizierten Prozesskonstanten in die Gleichung (2.27) kann die Dynamik des angeregten Zustands eines Nanopartikels im Nahfeld einer metallischen

Oberfläche oder einer metallischen Nanostruktur (d.h. in einem hybriden System) folgendermaßen beschrieben werden:

$$\dot{X}_1 = (1 - X_1)k_{exc}^0 F_{exc} - X_1 k_{rad}^0 (\Phi_0^{-1} - 1 + F_{rad} + F_q) \quad (2.33)$$

Dabei

$$\Phi_0 = \frac{k_{rad}^0}{k_{rad}^0 + k_{nr}^0} \quad (2.34)$$

ist die Quantumausbeute des Partikels im Freiraum.

Der Einfluss einer plasmonischen Nanostruktur auf die Anregung und Emission eines Nanopartikels wird in erster Linie durch die Verstärkungsfaktoren F bestimmt, die von verschiedenen Anteilen der LDOS an der Position des Nanoteilchen abhängen. Die Verstärkungsfaktoren können aus elektromagnetischen Berechnungen in einem analytischen oder einem numerischen Verfahren abgeleitet werden.

3 Probenherstellung

Die wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten Schritte der Herstellung von Nanostrukturen sind Dünnschichtabscheidung, Elektronenstrahlolithographie (EBL) und Ionenstrahlätzen. Bei der Herstellung einer Probe können je nach Anwendung und Untersuchungsmethode unterschiedliche Materialien als Substrat verwendet werden. Auf der Probenoberfläche wird mittels Elektronenstrahlolithografie eine Maske definiert. Anschließend werden die Nanostrukturen geformt. Die fertig hergestellte Probe wird in einem Rasterelektronenmikroskop ausgemessen und danach optisch charakterisiert (mit Hilfe von z. B. Dunkelfeld-, Extinktions- und/oder Photolumineszenz-Spektroskopie). Je nach Bedarf kann die Probe weiter behandelt werden, z. B. in O₂ Plasma gereinigt, getempert, in eine Maske eingebettet, chemisch funktionalisiert oder mit einer Schicht von Nanopartikeln bedeckt werden. Danach wird sie noch mal sowohl geometrisch als auch optisch charakterisiert.

In diesem Kapitel werden Herstellungsprozesse und -methoden sowie die Vielfalt der resultierenden Gold-Nanostrukturen unterschiedlicher Abmessungen und Geometrie genau beschrieben.

3.1 Herstellungsprozesse und -methoden

3.1.1 Substrat

Das Substrat zur Herstellung von Nanostrukturen kann man prinzipiell frei wählen. In der vorliegenden Arbeit werden als Substrate Silizium-Wafer (Wacker-Chemitronic GmbH) und Deckgläser (Thermo Fisher Scientific, Menzel-Gläser) eingesetzt. Die Wafer sind 76,5 mm im Durchmesser, 457±15 µm dick und in <1-1-1> Richtung orientiert. Zur Vorbereitung auf die Probenpräparation werden die Wafer mit einer Wafersäge in Stücke geschnitten oder gebrochen. Die Glas-Substrate haben die Standardstärke Nr. 1 (130-160 µm) und sind quadratisch (18×18 mm² und 22×22 mm²) oder rund mit einem Durchmesser von 5 mm. Es folgt eine Reinigung in Aceton im Ultraschall (US) Bad zur Entfernung organischer Kontaminationen. Alternativ folgt bei gründlicher Reinigung ein Zwischenschritt in Piranha-Lösung und Kaliumhydroxid. Abschließend werden die Substrate in Isopropanol (IPA) und destilliertem Wasser (DI) gespült, mit Stickstoff getrocknet und ausgeheizt.

Zur Herstellung von metallischen Nanostrukturen werden top-down, bottom-up sowie gemischte Prozesse angewandt, basierend auf optischer, Elektronenstrahl- und

Kolloidlithographie. Unabhängig von Prozesstyp wird das Substrat während der Herstellung metallisiert und die benötigte Maske definiert.

3.1.2 Metallisierung

In der vorliegenden Arbeit werden für Metallisierung die klassischen Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung, wie thermisches Aufdampfen, Elektronenstrahl-aufdampfen und Sputtern (Zerstäuben) verwendet.

Bei thermischem und Elektronenstrahl-Aufdampfen wird das Beschichtungsmaterial auf Temperaturen in der Nähe des Siedepunkts erhitzt. Der dadurch entstehende Materialdampf wird auf einem Substrat zu einer Schicht kondensiert. Die Erhitzung des Beschichtungsmaterials erfolgt entweder durch Anlegen einer Spannung oder durch einen Elektronenstrahl. Um chemische Reaktionen zu verhindern, befindet sich das Beschichtungsmaterial in einem Schiffchen aus hochschmelzenden Materialien mit geringem Dampfdruck (wie W, Mo, Ta).

Für Materialien mit niedriger Schmelztemperatur (Al, Au, Ag, Cu) eignet sich das thermische Aufdampfen. Dabei wird das Schiffchen mit dem Beschichtungsmaterial großflächig durch direkten Stromdurchgang aufgeheizt, bis die Schmelze verdampft.

Für Materialien mit hohen Schmelzpunkten (Ti, Cr, Al_2O_3) eignet sich das Elektronenstrahl-Aufdampfen. Beim Aufheizen mittels Elektronenstrahlkanone wird nur das Beschichtungsmaterial im Inneren des Schiffchens aufgeheizt und geschmolzen, dadurch kann eine höhere Reinheit der Abscheidung erzielt werden. Außerdem wird durch eine Lokalisierung des schmelzenden Bereiches die Winkelverteilung der Atome begrenzt, was für folgende Lift-off Prozesse vorteilhaft ist.

Beim Sputtern wird das Beschichtungsmaterial mit Inertgas-Ionen (Ar) beschossen, durch deren Energie- und Impulsübertrag die Atome aus dem Material herausgeschlagen werden. Im Unterschied zum Verdampfen mit kollektiver energetischer Anregung erfolgt hier der Energieübertrag durch individuelle Stoßprozesse. Die freigewordenen Atome schlagen sich anschließend auf einem Substrat nieder und bilden eine feste Schicht wie beim Aufdampfen. Besonderheiten beim Sputtern sind die höhere Oberflächenbeweglichkeit der Atome und eine breite Winkelverteilung, die zu homogeneren Schichten führen.

Je nach Material (Au, Ti oder Indium Zinn Oxid (ITO)) und nach folgenden Bearbeitungsschritten (flächige Metallisierung, Lift-off) werden geeignete Abscheidungsverfahren verwendet.

3.1.3 Optische Lithographie

Für die Mikrostrukturierung kommt in der Regel optische Lithographie zum Einsatz. Dazu werden fertige Chrom-Masken verwendet. Auf die Oberfläche eines Substrates wird ein lichtempfindlicher Photolack aufgebracht, und darüber wird eine Chrom-Maske befestigt. Das vorgegebene Muster der Maske wird auf der Lackschicht durch die Belichtung reproduziert. Dafür wird in dieser Arbeit die Belichtungsanlage KSM-MJB 3 der Karl Süss KG verwendet. Die Belichtungsanlage ist mit einer Quecksilberdampfampe mit einem Wellenlängenbereich von ca. 280 nm bis 450 nm ausgestattet und kann im Kontakt- oder Proximity-Verfahren benutzt werden. Durch den Belichtungsvorgang werden diejenigen Bereiche des Lacks, die sich unter den Maskenöffnungen befinden, belichtet. Bereiche unter der Maske bleiben unbelichtet. Dadurch werden im belichteten Lack lokale Änderungen der chemischen Eigenschaften erreicht. Im anschließenden Entwicklungsverfahren werden im Fall von Positivlack nur die belichteten Bereiche entfernt. Falls Negativlack verwendet wird, lösen sich umgekehrt die unbelichteten Bereiche der Lackschicht. Die einzelnen Schritte der optischen Lithographie bei Verwendung eines Negativ- und eines Positivlacks sind in Abb. 3.1 dargestellt.

Die Lackstruktur ermöglicht eine selektive Bearbeitung des Probenmaterials in den Zwischenräumen durch chemische und physikalische Prozesse. So kann die Probenoberfläche in den Zwischenräumen z. B. chemisch modifiziert werden. Die Lackstruktur kann entweder durch nasschemisches Ätzen sowie Trockenätzen oder durch Metallisierung mit darauf folgendem Lift-off Prozess auf das Substrat transferiert werden.

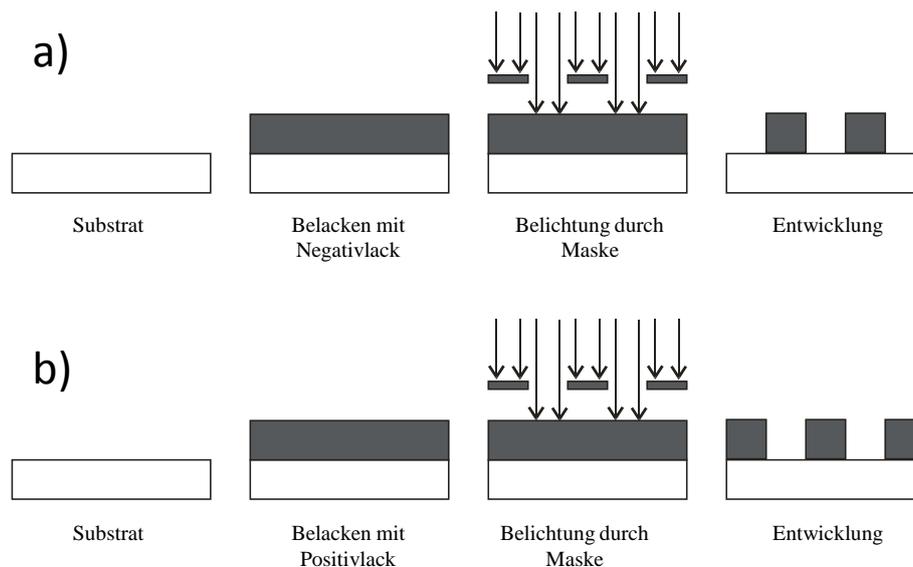


Abb. 3.1: Optische Lithographie mit a) Negativ- und b) Positivlack.

3.1.4 Elektronenstrahlithographie

Zur Nanofabrikation wird in dieser Arbeit meistens EBL in Kombination mit Ionenstrahlätzen und/oder Lift-off verwendet. Diese Prozesse zeichnen sich durch eine gute Reproduzierbarkeit und hohe Flexibilität aus.

Der Ausgangspunkt des Herstellungsprozesses ist Metallisieren und Belacken oder nur Belacken des Substrats. Die Maske wird mittels EBL in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) Philips XL 30 mit einer Auflösungsgrenze von ca. 10 nm erzeugt. Dabei wird der Lack von einem Elektronenstrahl mit 30 keV belichtet, d.h. der Strahl verbleibt auf einer Stelle, und die Dosis wird über die Verweildauer eingestellt. Um eine gewünschte Maskenform zu belichten, wird das Belichtungsmuster mit Hilfe des Exposure Control Programs (ECP) der Firma XENOS am Computer vordefiniert und vom Pattern Generator des REMs verarbeitet.

Neben sorgfältiger Nanofabrikation ist auch ein geeignetes Design der makroskopischen Marker-Strukturen wichtig. Die Marker sollen in allen Längenskalen auf der Probe erkennbar sein. Dies ermöglicht es, die Position der strukturierten Felder mit bloßem Auge und unter dem Mikroskop zu erkennen. Eine Nummerierung der Felder gewährleistet eine wiederholbare Identifizierung der gleichen Nanostrukturen während der verschiedenen REM- und Spektroskopie-Messungen.

Die gewünschten Belichtungsstrukturen für die einzelnen Belichtungsfelder werden in einem Pattern-file programmiert. Ein Control-file fügt schließlich die einzelnen Felder in bestimmte Anordnung zusammen. Die Strukturen werden in einer Anordnung (Array) angeordnet, die in der Regel aus 4 x 4 Belichtungsfeldern besteht. Die einzelnen Felder werden mit den Zahlen 1, 2, 3, 4... in x-Richtung sowie mit den Buchstaben A, B, C, D... in y-Richtung nummeriert. Jede Anordnung aus 16 Feldern bekommt eine eigene Bezeichnung mit den römischen Zahlen I, II, III, IV usw. Ein typisches Belichtungsmuster ist in Abb. 3.2 gezeigt.

Ein Belichtungsfeld wird in maximal 50000 x 50000 Pixel aufgeteilt, d.h. in einem im Control-file definierten 25 µm x 25 µm Belichtungsfeld kann mit einer 0,5 nm Genauigkeit gearbeitet werden. Die hochauflösenden Strukturen sind aber eher wegen des Auflösungslimits des REMs beschränkt. Die Standardgeometrien sind Linien, Rechtecke, Trapeze, Kreise, Ringe und Punkte. Durch Kombination dieser Standardgeometrien können beliebige Belichtungsstrukturen geschrieben werden. Dabei wird in dem Pattern-file neben Strahlposition in Pixeln und Verweildauer (dwell time) in ns, auch die Dosis, berechnet aus dem bekannten Strom des Elektronenstrahls, definiert. Die Dosis bestimmt schließlich die Breite der Lackstruktur nach dem Entwickeln. Es wird zwischen einer Flächendosis in µC/cm² und Punktdosis in fC unterschieden. Beim Belichten einer Struktur wird die gesamte Strukturfläche

in kleine Segmente aufgeteilt, und jedes Segment wird spiralförmig mit vorgegebener Schrittweite gefüllt. Damit wird die Fläche gleichmäßig belichtet. Bei kleineren Strukturen, wo die Segmentierung in der Größenordnung von der Strukturfläche ist, erfüllt eine solche Schreibstrategie ihre Aufgabe nicht mehr. Ein Kreis mit Durchmesser weniger 100 nm sollte sinnvollerweise im Einzelpixel-Modus als ein Punkt belichtet werden, wobei sein Durchmesser über die Dosis variiert werden kann.

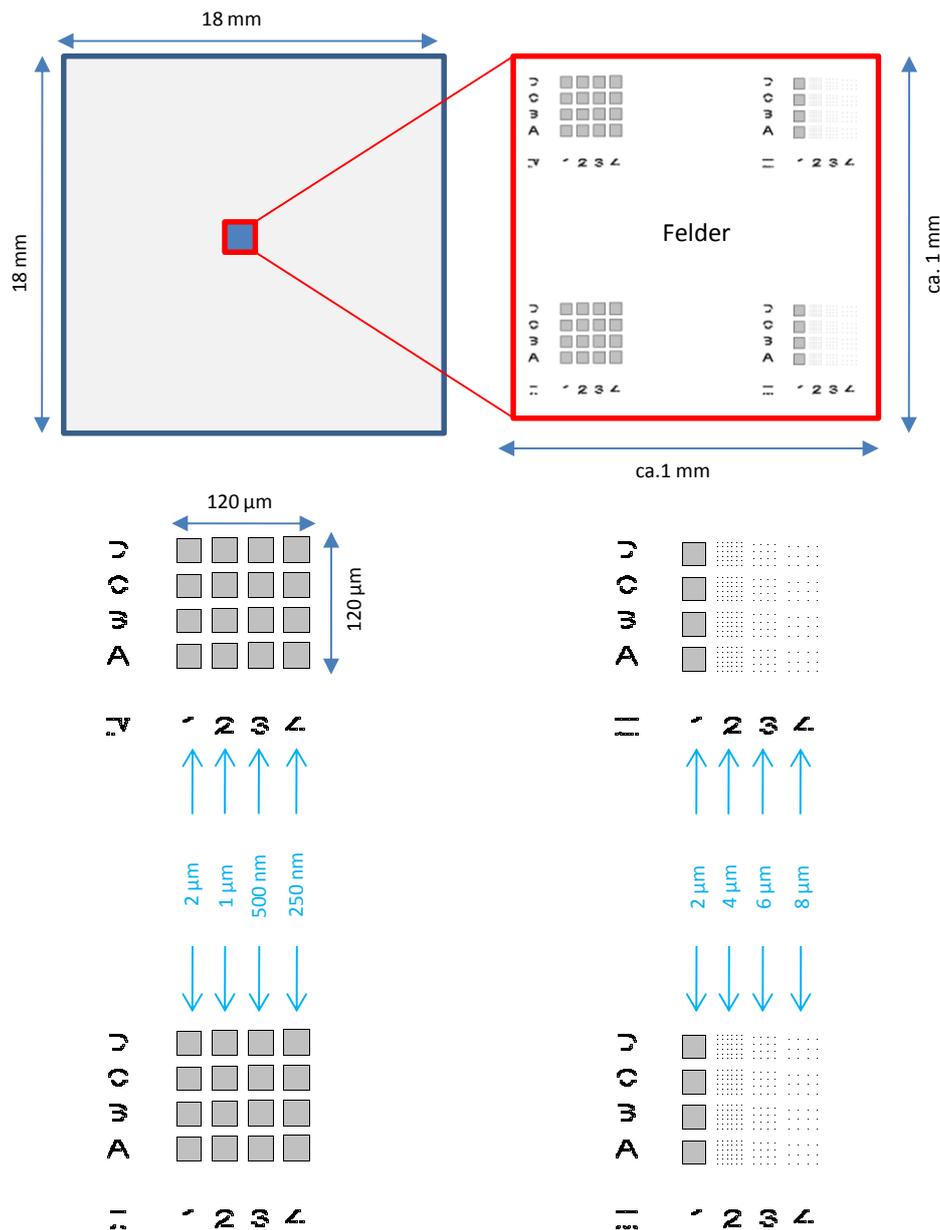


Abb. 3.2: Typisches Belichtungsmuster.

Bei der Anpassung der Dosis von dicht stehenden Strukturen sollte der Proximity-Effekt berücksichtigt werden. Bei allein stehenden Strukturen erhöht sich die benötigte Dosis. Es besteht die Möglichkeit, in ein Pattern-file ein Skript zu integrieren, um eine Anordnung von

gleichen Strukturen zu erzeugen, deren Parameter sich mit der Position ändern. So konnten z.B. in einer Richtung die Dosis und gleichzeitig in der anderen Richtung ein Geometrieparameter variiert werden. Eine weitere Möglichkeit, um besonders komplizierte Strukturen zu erzeugen, besteht in der Verwendung der PSL Console, mit deren Hilfe jeder Punkt der Belichtungsstruktur über geometrische Funktionen programmiert werden kann.

Die Position und Größe der einzelnen Felder werden im Control-file definiert. In der Regel wird zwischen den einzelnen $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ Belichtungsfeldern ein $5\ \mu\text{m}$ Abstand gehalten. Die Arrays aus insgesamt 4×4 Belichtungsfeldern mit der Größe ca. $120\ \mu\text{m} \times 120\ \mu\text{m}$ haben sich bewährt, weil sie mit dem Auge sichtbar sind. Am Rand der Belichtungsfelder werden zusätzlich zu den eigentlichen Strukturen auch Marker mitgeschrieben, die aus 2 Streifen entlang des Feldes bestehen. Bei den Proben für die Dunkelfeld-Spektroskopie-Messungen wird, um die Streuungseffekte zu reduzieren, auf die Marker verzichtet. Außerdem werden die Nummerierungsfelder um weitere $30\ \mu\text{m}$ von den Belichtungsfeldern weg verschoben (wie in Abb. 3.2). Bei der Herstellung von identischen Nanostrukturen auf mehr als Quadratzentimeter großen Flächen werden die Belichtungsfelder ohne Abstand und ohne Marker definiert. Damit der Belichtungsvorgang nicht zu lange dauert, können die Abmessungen der einzelnen Felder bis auf $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ erhöht werden. Dadurch wird die Pixelgenauigkeit zwar verringert, dies ist aber bei der Belichtung im Einzelpixel-Modus irrelevant.

Darüber hinaus wird in dem Control-file die Dosis nochmal skaliert, weil der Elektronenstrahl des REMs nicht immer den gleichen Stromwert hat. Ebenso wird mittels Control-file Tools die Fokussierung an jeder Stelle des gesamten Belichtungsbereichs gewährleistet und der Ursprung im tatsächlichen Koordinatensystem mit dem Ursprung des Bezugssystems im vorprogrammierten Belichtungsfile verknüpft.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Typen von elektronenstrahlempfindlichen, hochauflösenden Lacken verwendet: Polymethylmethacrylat (PMMA) Positivlack und Hydrogen Silsesquioxan (HSQ) Negativlack.

PMMA

Das Verwenden von PMMA Positivlack bietet zwei unterschiedliche Varianten. Entweder wird das PMMA strukturiert, um darauf ein Maskenmaterial aufzudampfen, oder die entwickelte Lackschicht wird selbst als Maske für Metallisierung mit darauf folgendem Lift-off Prozess eingesetzt. Die Prozess-Abläufe sind in Abb. 3.3 skizziert.

Wir betrachten zuerst die Variante der direkten Metallisierung (Abb. 3.3 a), b)). Für die hier durchgeführten Versuche werden Si- und Glas-Substrate verwendet. Um Aufladungseffekte zu

vermeiden, müssen die während der Belichtung eingebrachten Elektronen abgebaut werden, d.h. das Substrat sollte leitend sein. Da Si ein Halbleiter ist, stellt die Aufladung bei der Belichtung kein Problem dar. Die Glas-Substrate sind aber nicht leitend, deshalb wird darauf eine 50 nm dünne Schicht Indium Zinn Oxid (ITO) aufgesputtert. Ein Prozess-Schema ist in Abb. 3.3 a) gezeigt.

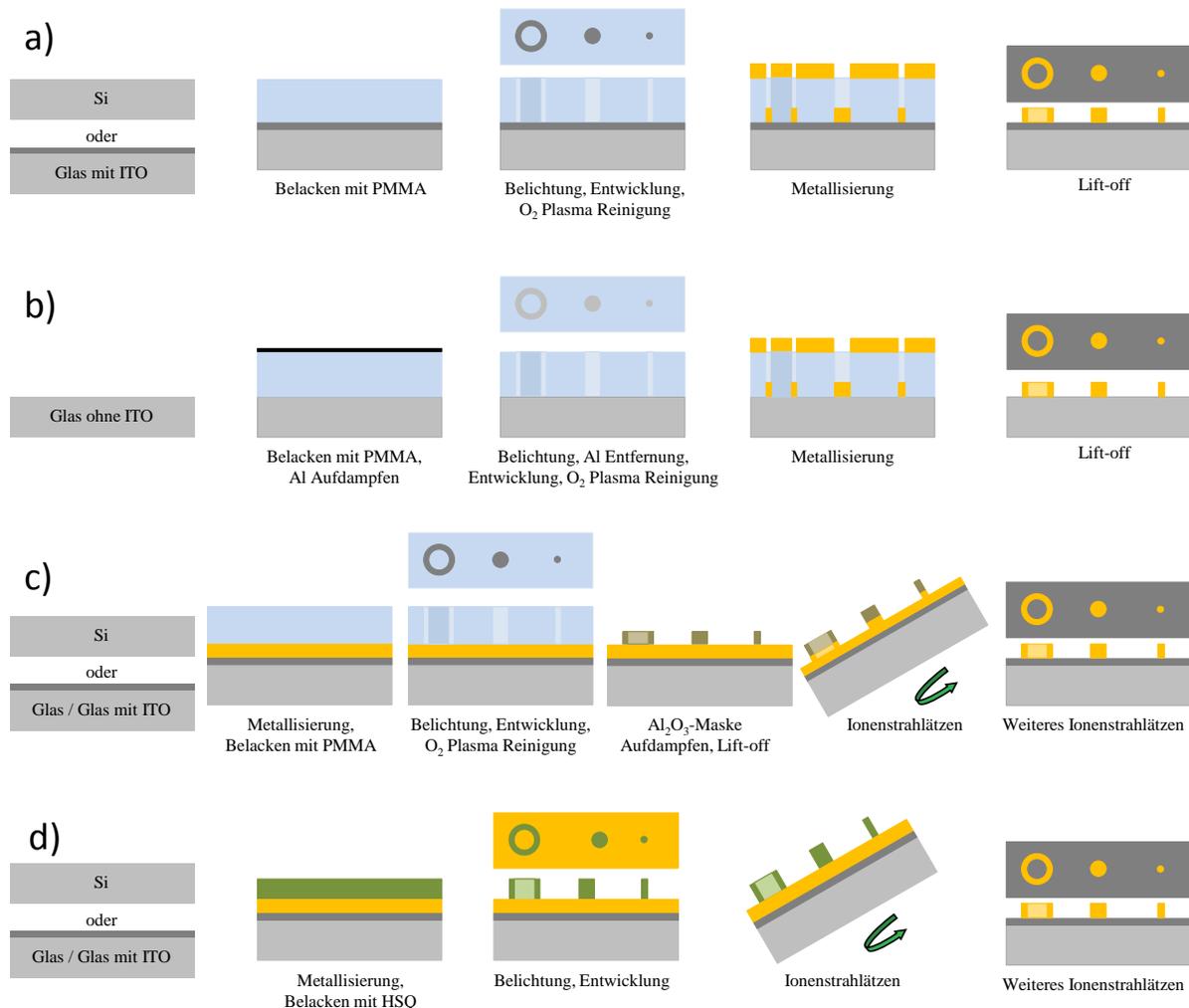


Abb. 3.3: Prozess-Schemas der Elektronenstrahlolithographie: PMMA-Lackschicht als Maske für Metallisierung mit darauffolgendem Lift-off Prozess a) bei einem leitenden Substrat, b) bei einem nichtleitenden Substrat. c) Strukturierte PMMA-Lackschicht für Aufdampfen eines Maskenmaterials. d) Strukturierter HSQ-Lack als direkte Ätzmaske für nachfolgendes Ionenstrahlätzen.

Zunächst wird die Probe mit einer Schicht PMMA belackt und ausgebacken. Die gewünschten Nanostrukturen werden nach vorprogrammiertem Belichtungsmuster mit Hilfe des Pattern Generators des REMs auf den Lack übertragen. Die belichtete Probe wird in einer Lösung von Methylisobutylketon (MIBK) und Isopropanol (IPA) entwickelt, mit Stickstoff (N₂) abgeblasen

und schließlich in Sauerstoff (O₂) Plasma gereinigt. Nähere Angaben zu den EBL-Parametern sind im Anhang aufgeführt. Dann wird die Probe metallisiert, indem eine Metallschicht bestimmter Dicke aufgedampft wird. Im darauf folgenden Lift-off-Schritt in Aceton werden Lack und restliches Metall entfernt. Das PMMA sollte mindestens 2-mal so dick wie die Metallschicht sein, damit der Lift-off funktioniert.

Wenn es aber für den Versuch notwendig ist, die Nanostrukturen auf einem nicht leitenden Substrat (z.B. Glas ohne ITO-Schicht) herzustellen, müssen die Aufladungseffekte anders abgebaut werden. Dies geschieht, indem auf ein mit PMMA belacktes Substrat eine dünne Aluminiumschicht (15 nm) aufgedampft wird. Die dünne Al-Schicht verändert nur geringfügig die Belichtungsparameter, ist aber ausreichend, um die Aufladungen zu vermeiden. Ein Prozess-Schema dazu ist in Abb. 3.3 b) gezeigt. Nach der Belichtung muss die Al-Schicht wieder entfernt werden (z. B. in ma-D 331). Danach kann die Probe wie im Fall des leitenden Substrates weiter bearbeitet werden. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich im Anhang.

In der zweiten Variante wird die PMMA-Schicht erst nach der Metallisierung des Substrats aufgebracht (Abb. 3.3 c)). Im Fall von Si-Substrat wird eine Titanschicht (3 nm) als Haftvermittler aufgedampft und im Fall von Glas-Substrat eine ITO-Schicht (50 nm) aufgesputtert. Dann wird eine Goldschicht entweder thermisch aufgedampft oder aufgesputtert, wobei die Schichtdicke die Höhe der zukünftigen Nanostrukturen bestimmt. Nun wird die Probe wie in der ersten Variante mit PMMA belackt, belichtet und schließlich entwickelt. Auf das entwickelte PMMA wird eine Schicht Aluminiumoxid (Al₂O₃) aufgedampft, die als Maske im folgenden Ionenstrahlätzprozess dient. Aluminiumoxid besitzt eine sehr geringe Sputterausbeute und ist somit als Ätzmaske gut geeignet. Die benötigte Dicke des Al₂O₃ hängt von der Dicke der darunter liegenden Metallschicht ab. Das Lift-off-Verfahren erfolgt in Aceton. Ein Prozess-Schema ist in Abb. 3.3 c) dargestellt.

HSQ

Aufbauend auf dem in der AG Prof. D. P. Kern entwickelten top-down Prozess zur Herstellung von Gold-Nanostrukturen mit hochauflösendem HSQ Negativlack werden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Nanostrukturen hergestellt. Verwendet wird HSQ-Lack XR-1541-004 der Firma Dow-Corning. Zuerst wird der Lack auf eine vorher metallisierte und ausgeheizte (dehydrierte) Probe aufgeschleudert. Im Gegensatz zu PMMA soll die Schichtdicke des HSQ sehr genau eingestellt werden. Unterschiedlich dünne Schichten können durch Anpassung der Umdrehungszahl beim Aufschleudern oder durch Verdünnung des Lacks erreicht werden. Nach dem Belacken muss der HSQ getrocknet werden. Der Trocknungsprozess ist sehr wichtig bei

der Herstellung von hochauflösenden Strukturen. Die Trocknung durch Erwärmung im Ofen verursacht eine Vernetzung des HSQ vor der Belichtung. Daher wird der Lack im Vakuum (mindestens 30 min, bei $< 10^{-5}$ mbar) getrocknet. Der getrocknete Lack wird mit Hilfe eines Elektronenstrahls belichtet, wobei die benötigte Dosis höher liegt als die von PMMA. In dem Entwicklungsprozess, der in zwei unterschiedlich konzentrierten Tetramethyl Ammonium Hydroxid (TMAH) Lösungen realisiert wird, bleiben nur belichtete Bereiche stehen. Der entwickelte HSQ-Lack dient als Ätzmaske im nachfolgenden Ionenstrahlätzen. Ein entsprechendes Prozess-Schema ist in Abb. 3.3 d) gezeigt, und die näheren Angaben zu den Herstellungsparametern befinden sich in Anhang.

Die Elektronenstrahlolithographie ist hiermit abgeschlossen.

3.1.5 Ionenstrahlätzen

Der in unserer Gruppe entwickelte Herstellungsprozess der Nanostrukturierung besteht aus Metallisierung, EBL und Ionenstrahlätzen. Während der Elektronenstrahlolithographie wird eine Maske auf einer metallisierten Probe definiert. Anschließend werden die Nanostrukturen mittels subtraktivem Ionenstrahlätzen geformt. Dieser Prozess erlaubt die Gestaltung der individuellen Strukturen durch EBL und gleichzeitig die Kontrolle über ihre Form durch Ionenstrahlätzen. Im Gegensatz zu gewöhnlicher EBL mit lift-off Prozess ermöglicht Ionenstrahlätzen die Fabrikation von gut definierten dreidimensionalen Strukturen. Hierbei erfolgt der Materialabtrag rein physikalisch durch Beschuss mit hochenergetischen Ionen. Durch Energie- und Impulsübertrag der einfallenden Ionen lösen sich Atome aus der Probenoberfläche. Das Ätzen hängt von mehreren Parametern ab, in erster Linie von Ionenart, Ionenenergie, Einschussrichtung und vom zu sputternden Material. In der vorliegenden Arbeit werden für Ionenstrahlätzen wegen ihrer chemischen Neutralität und aus Kostengründen Ar-Ionen eingesetzt. Die Angaben zur experimentellen Ätzraten für verschiedene Materialien befinden sich im Anhang. Für Herstellung von Gold-Nanostrukturen wird als Maske meistens Aluminiumoxid und HSQ verwendet, weil sie eine geringere Sputterausbeute als die zu ätzenden Materialien besitzen. Infolge der Winkelabhängigkeit des Ionenstrahlätzens werden je nach Maskenform und Kippwinkel der Probe während des Ätzvorgangs unterschiedliche dreidimensionale Nanostrukturen geformt, die im Kapitel 3.2.1 genauer betrachtet werden. Die Herstellung von Nanostrukturen mittels EBL und Ionenstrahlätzen ist hiermit beendet.

3.2 Variation der Nanostrukturen

Die Nanofabrikation, bestehend aus Dünnschichtabscheidung, EBL und Ionenstrahlätzen, ermöglicht die Herstellung einzigartiger Strukturen mit dreidimensionaler Kontrolle über deren Form und Position, so dass die optischen Eigenschaften gezielt eingestellt werden können.

Um die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften einer Nanostruktur von deren Geometrie zu untersuchen, wurden unterschiedliche Nanostrukturen mit den Abmessungen in der Größenordnung von 100 nm hergestellt. Dabei wurden sowohl die Höhe und Durchmesser einer runden Maske als auch der Ätzwinkel während dem Ionenstrahlätzen variiert [41]. Systematische Variation von Größe (Höhen, Breiten) und Form der Struktur bietet eine gute Basis, um die Abhängigkeit zwischen der Geometrie und den plasmonischen Eigenschaften zu analysieren.

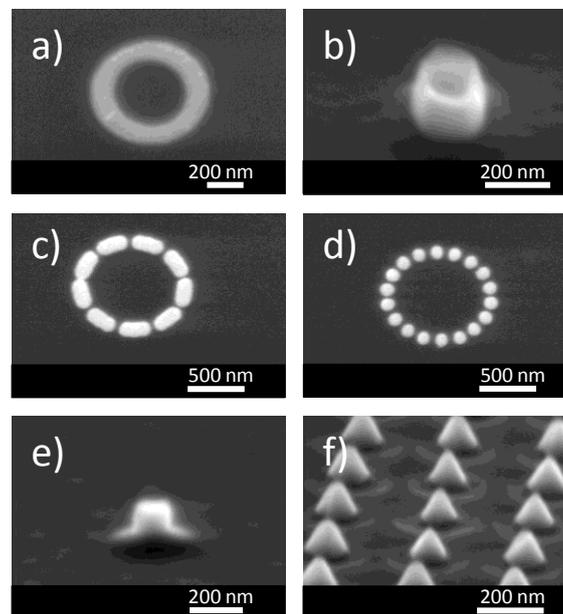


Abb. 3.4: Vielfältigkeit der hergestellten Gold-Nanostrukturen mittels EBL und Ionenstrahlätzens: a) Ring, b) Tasse, c) Ring-Segmente, d) Korral, e) Pfosten, f) Kegel.

In der vorliegenden Arbeit werden zuerst verschiedene Formen getestet, die durch schräges Ionenstrahlätzen (Variation des Ätzwinkels von 0° bis 45°) entstehen. Als Ausgangspunkt für die Fabrikation der Nanostrukturen wurde eine pfostenförmige Maske ausgewählt. Damit lassen sich verschiedene Geometrien wie Kegel, trapezförmige Strukturen, Pfosten und sanduhrförmige Strukturen herstellen. Die winkelabhängige Form der Strukturen während des Ionenstrahlätzens wird im Kapitel 3.2.1 erklärt.

Basierend auf Kenntnissen aus Kapitel 3.2.1 werden komplexe Strukturen erzeugt. Wird die Ätzmaske in Form kreisförmig angeordneten Pfosten belichtet, bietet sich die Möglichkeit, je

nach Ätzwinkel entweder Kegel oder pfostenförmige Strukturen im Kreis (Korrals) herzustellen. Werden die einzelnen Punkte im Lack dicht aneinander belichtet, können beliebig gebogene Strukturen wie Ringe, Ring-Segmente usw. hergestellt werden. Durch Variation der Maskendurchmesser und Ätzwinkel entstehen trapezförmige abgeschnittene Nanokegel oder Nanotassen. Die Vielfalt der hergestellten Gold-Nanostrukturen mittels EBL und Ionenstrahlätzens ist in Abb. 3.4 illustriert und wird in den nächsten Kapiteln genauer beschrieben.

3.2.1 Variation des Ätzwinkels

Um die winkelabhängige Form der Gold-Nanostruktur während des Ionenstrahlätzens zu analysieren, soll in dem ganzen Herstellungsprozess lediglich der Ätzwinkel variiert werden. Deshalb gilt eine unabdingbare Voraussetzung, dass bei allen untersuchten Proben die pfostenförmige Maske gleich ist. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Herstellungsschritte ist in Abb. 3.5 skizziert.

Als Substrate werden geschnittene Silizium-Wafer verwendet (Abb. 3.5 a)). Zuerst wird eine Probe in der Aufdampfanlage befestigt, und unter Vakuum von ca. 10^{-6} mbar wird eine 4 nm dünne Titanschicht mittels Elektronenstrahl-Aufdampfen aufgebracht. Die Ti-Schicht dient als Haftvermittler zwischen Substrat und der nachfolgenden Goldschicht, die thermisch aufgedampft wird. Die Dicke der Goldschicht bestimmt später die Höhe der Struktur, deshalb wird sie zu Beginn der Herstellung gemäß der Höhe der geplanten Struktur (130 nm) ausgewählt. Schließlich wird eine 7 nm dünne Chromschicht mittels Elektronenstrahl-Aufdampfen aufgebracht (Abb. 3.5 b)). Die Cr-Schicht wird aus zwei Gründen verwendet. Erstens dient sie als Haftvermittler zwischen dem Gold und dem folgenden Lack. Zweitens ist sie eine zusätzliche Schicht, die nachträglich samt Lackresten entfernt werden kann, falls nach dem Ionenstrahlätzen solche noch vorhanden sind.

Die metallisierte Probe wird mit einer Schicht Negativlack (HSQ, Hydrogen Silsesquioxane) mittels Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) belackt (Schichtdicke 110 nm). Das HSQ dient als Ätzmaske für das Gold. Damit die Ätzzeiten beider Schichten übereinstimmen, wird die Dicke der HSQ-Schicht an die Dicke der darunterliegenden Goldschicht (samt Titan) angepasst, unter Berücksichtigung der jeweiligen Ätzraten. Die HSQ-Schicht wird mittels EBL belichtet. Die Belichtungsfelder bestehen aus einzelnen Punkten mit einem Durchmesser von 50 nm. Nach dem Entwicklungsprozess in Tetramethyl Ammonium Hydroxid (TMAH) Lösung bilden die vernetzten HSQ-Säulen eine robuste pfostenförmige Maske mit SiO_x -ähnlichen

Eigenschaften (Abb. 3.5 c)). REM-Aufnahmen von typischen HSQ-Säulen sind in Abb. 3.6 dargestellt.

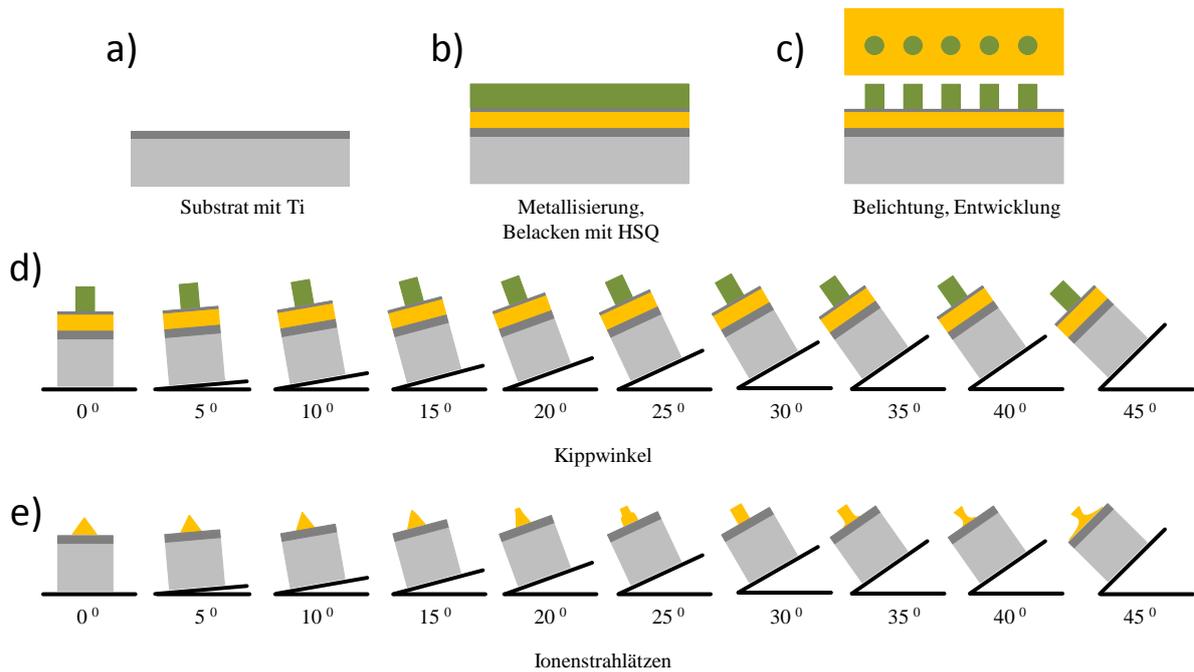


Abb. 3.5: Schema des Fabrikationsprozesses: a) Si-Substrat mit Ti-Schicht, b) Metallisierung des Substrates mit Au und Cr und Belacken mit HSQ, c) Elektronenstrahlbelichtung und Entwicklung von HSQ, d) Kippwinkel Einstellungen, e) Verschiedene Strukturen, die durch Ionenstrahlätzen unter den unterschiedlichen Winkeln von 0° bis 45°, bei ständiger Drehung der Probe hergestellt werden können.

Anschließend wird die Probe in die Kammer der Ar-Ionenstrahlätzenanlage eingebaut, wo beide Schichten (vernetzte HSQ-Säulen und die ungeschützte Chrom-Goldschicht) gleichzeitig trockengeätzt werden, bis die HSQ-Maske vollständig entfernt ist.

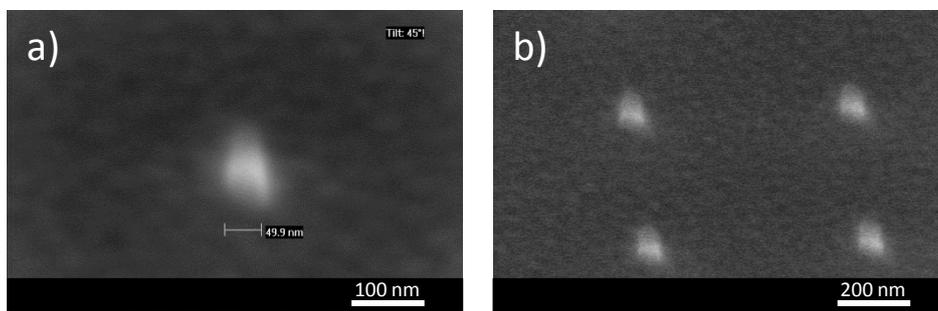


Abb. 3.6: REM-Aufnahmen der typischen HSQ-Säulen (110 nm hoch, 50 nm Durchmesser) nach der Entwicklung in TMAH. Blickwinkel beträgt 45°.

Ein zusätzlicher Aspekt, der beachtet werden muss, ist die niedrige Ätzrate des Chroms. So beträgt die Cr-Ätzrate nur 6,6 nm / min, während die Au-Ätzrate bei den gleichen Einstellungen ca. 30 nm / min beträgt. Wenn die HSQ-Schicht entfernt wird, bleibt noch die Cr-Schicht übrig, und mögliche Ungleichmäßigkeiten der Schicht werden wegen der niedrigen Ätzrate sehr schnell in die darunterliegende Au-Schicht übertragen. Dies kann zu Rauigkeit der Au-Oberfläche und zu einer gewissen Asymmetrie der resultierenden Strukturen führen. Deshalb sollte das Ätzen ziemlich genau an der Grenze zwischen der Cr- und der Au-Schichten beendet werden. Die besten Ergebnisse können erreicht werden, wenn die Strukturen während des Ionenstrahlätzens regelmäßig im Rasterelektronenmikroskop kontrolliert werden (nach je 5 bis 15 s Ätzzeit). Eventuelle Cr Rückstände können nachträglich nass-chemisch entfernt werden. Während des Ätzprozesses wird die Probe ständig rotiert. Der Einfallswinkel der Ar-Ionen kann zwischen 0° (senkrecht zu Probenoberfläche) und ca. 50° bei Änderung des Kippwinkels des Probenhalters eingestellt werden. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfallswinkel von 0° bis 45° in 5° Schritten von Probe zu Probe variiert (Abb. 3.5 d)). Laut des Modells der winkelabhängigen Sputterausbeute, das im Kapitel 2.1.5 beschrieben wurde, wird der Basiswinkel einer Gold-Struktur überwiegend durch den Winkel maximaler Ausbeute des Goldes bestimmt. Um die Winkelabhängigkeit des Ionenstrahlätzens zu untersuchen, sollte der Basiswinkel der Struktur hauptsächlich durch das Ätzen der Seitenflanken (laterale Abtragung) bedingt sein und weniger durch das Ätzen aus der Mitte der HSQ-Maske (zentrale Abtragung). Dann wird der Basisdurchmesser der Struktur auch überwiegend durch den Winkel maximaler Ausbeute bestimmt sein und weniger durch den Durchmesser der HSQ-Masken. Das ist der Fall, wenn der Durchmesser der Maske kleiner als 100 nm ist [41]. Die HSQ-Säulen mit dem Durchmesser von 50 nm eignen sich daher gut als Maske.

Die je nach Einfallswinkel individuell entstehenden Geometrien sind in Abb. 3.5 e) abgebildet und REM-Aufnahmen typischer Nanostrukturen sind in Abb. 3.7 dargestellt.

Bei senkrechtem Einfallswinkel der Ar-Ionen entstehen Gold-Kegel mit einer scharfen Spitze. Für den in Abb. 3.7 (0° Kippwinkel) dargestellten Kegel beträgt der Basiswinkel 52°. Der Winkel weicht nur gering ab von dem theoretisch berechneten Wert ($\frac{\pi}{2} - \theta_{max} = 49^\circ$), (Formel (2.5)).

Bei steigendem Einfallswinkel werden die Kegel steiler. So entstehen bei 5° Einfallswinkel der Ar-Ionen Kegel mit einem Basiswinkel von 58°, und bei 10° Einfallswinkel Kegel mit einem Basiswinkel von 62°, deren REM-Aufnahmen in Abb. 3.7 (5° und 10° Kippwinkel) gezeigt sind. Die erwarteten Basiswinkel betragen 54° und 59°. Diese geringen Abweichungen der Winkel von den berechneten Werten sind auf Maskenmaterial (weiche Masken führen zu

flachen Winkeln), auf nicht ideal senkrechte Flanken der pfostenförmigen HSQ-Maske, sowie auf die kleine Ungenauigkeit der Winkeleinstellung beim Ätzprozess zurückzuführen. Das Ionenstrahlätzen unter dem Winkel von 0° bis 10° wird standardmäßig für die Herstellung von Gold-Nanokegeln verwendet.

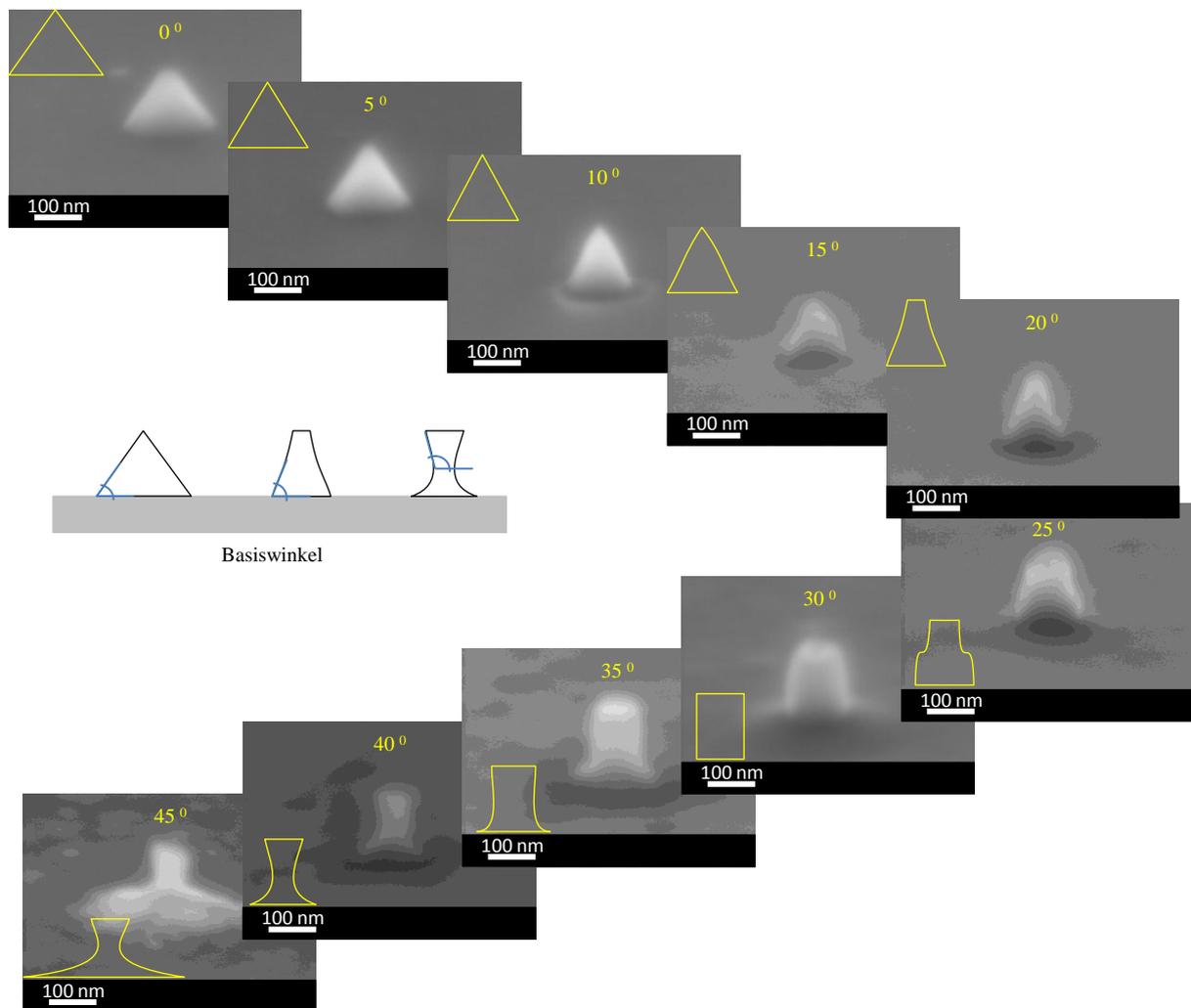


Abb. 3.7: REM-Aufnahmen der entstehenden Strukturen infolge des winkelabhängigen Ionenstrahlätzens, Winkelvariation von 0° bis 45° . Skizzen der individuellen Geometrien sind gelb eingezeichnet. Einfügung zeigt Messung des Basiswinkels.

Bei weiterem Kippen der Probe, bzw. bei weiter steigendem Einfallswinkel der Ar-Ionen werden keine eindeutigen Kegel beobachtet. Bei einem Einfallswinkel zwischen 15° und 25° entstehen trapezförmige Strukturen mit Winkeländerung in der Seitenflanke (siehe dazu Abb. 3.7: 15° , 20° und 25° Kippwinkel). Die meistens erhaltenen Strukturen variieren von steilen spitzen Kegeln bis zu gestuften Pfosten, zudem sind die Formen der Strukturen nicht reproduzierbar. Wahrscheinlich ist die Unbeständigkeit der entstehenden Formen durch

veränderliche Abtragung der HSQ-Maske (lateral und zentral) zu erklären, obwohl dafür zusätzliche Untersuchungen nötig sind.

Durch Ionen-Ätzen unter dem Einfallswinkel von 30° werden Gold-Nanopfosten erhalten. Eine REM-Aufnahme eines typischen Pfostens ist in Abb. 3.7 (30° Kippwinkel) dargestellt, der Basiswinkel der Struktur beträgt 86° . Die Werte der am häufigsten gemessenen Basiswinkel von Gold-Pfosten liegen zwischen 85° und 88° , damit sind die Flanken der Struktur in einer guten Annäherung senkrecht zu der Probenoberfläche. Das Ionenstrahlätzen unter 30° Einfallswinkel der Ar-Ionen wird aufgrund seiner Reproduzierbarkeit in der Herstellung anderer Nanostrukturen mit senkrechten Flanken verwendet, und zwar für Ringe, Tassen, Ring-Segmente und Korrrals.

Wenn die Probe bei dem Ionen-Ätzen über 35° gekippt wird, werden die sogenannten Abschattungseffekte nicht mehr vernachlässigbar. Um die Basis der Struktur bildet sich eine weniger geätzte Zone, was zu der Entstehung sanduhrförmiger Strukturen führt (siehe dazu Abb. 3.7: 35° , 40° und 45° Kippwinkel). Die Maskenabtragung verläuft größtenteils lateral, und die Einschussrichtung der Ionen nähert sich dem Winkel maximaler Sputterausbeute, was einen zusätzlichen Einfluss auf die Formung der Struktur hat.

Einfallswinkel (°)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Basiswinkel, berechnet (°)	49	54	59	64	69	74	79	84	79	94
Basiswinkel, gemessen (°)	52	58	62	67	75	81	86	92	96	101

Tabelle 3.1: Berechnete und gemessene Mittelwerte des Basiswinkels der Struktur in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Ar-Ionen während des Ätzprozesses.

Ein Vergleich zwischen den gemessenen Mittelwerten (jeweils 10 Nanostrukturen wurden ausgemessen) und den berechneten Werten des Basiswinkels ist in Tab. 3.1 dargestellt. Die Mittelwertabweichung bei den Winkelmessungen beträgt $\pm 3^\circ$.

Es soll aber betont werden, dass es sich bei den Strukturen mit Kippwinkeln von 0° bis 30° um den tatsächlichen Basiswinkel handelt und eine Brechung der Flanken der Struktur im oberen Bereich nicht berücksichtigt wird. Bei den Strukturen mit 35° , 40° und 45° Kippwinkel wird der Basiswinkel erst oberhalb der abgeschatteten Zone gemessen (siehe Einfügung in Abb. 3.7). Die berechneten Werte dienen als eine grobe Abschätzung des Winkels bei der Herstellung der Nanostruktur, stimmen aber erstaunlich gut mit den am häufigsten gemessenen überein. Eine

genauere Modellierung der entstehenden Struktur während des Ar-Ätzens mit Rücksicht auf die Maske kann numerisch simuliert werden [107].

3.2.2 Gold-Nanoringe

Gold-Nanoringe besitzen dank ihrer rotationssymmetrischen Form interessante optische Eigenschaften im sichtbaren sowie im nahen infraroten spektralen Bereich. Die plasmonische Resonanz ist von Größe und Form des Nanorings abhängig und kann unkompliziert variiert werden [z. B. 108]. In der vorliegenden Arbeit wurden die optischen Eigenschaften von Gold-Nanoringen im sichtbaren spektralen Bereich untersucht und analysiert. Deswegen wurden zuerst die ringförmigen Strukturen bei systematischer Variation von Größe und Aspektverhältnis unter Verwendung unterschiedlicher Fabrikationsschemas hergestellt, um zu testen, welche Ring-Geometrien reproduziert werden können.

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden metallische Ringe untersucht, worüber mehrere sowohl theoretische als auch experimentelle Artikel veröffentlicht wurden. Die am häufigsten benutzten Fabrikationsverfahren für Nanoringe basieren auf Kolloidlithographie [7,109,110], Nanoimprintlithographie [111], chemischer Synthese [112,113] und EBL [114,115]. Allerdings gibt es auch spezielle Fabrikationsverfahren wie Annealing von Gold-Nanoclustern oder ausgedehntes Imprinting [116,117]. Die Kolloid- und Nanoimprintlithographie erzeugt identische Nanoringe über große Flächen. Durch chemische Synthese werden Nanostrukturen unterschiedlicher Größen in einer Lösung erzeugt, während EBL es ermöglicht, individuell geformte Strukturen an einem definierten Ort herzustellen. Je nach Anwendung und Fabrikationsmethode wurden Nanoringe aus verschiedenen Materialien (wie Au [124], Ag [114], Al [118] oder Co [119]) und chemischen Zusammensetzungen [120,121,122] sowie mit einer Größe von wenigen Nanometern [117] bis zu mehreren Mikrometern [123,158] erzeugt. In dieser Arbeit wurden zwei Fabrikationsschemas verwendet.

In dem ersten Fabrikationsschema entstehen individuelle Gold-Nanoringe aus einer Goldschicht während Ionenstrahlätzens mit Hilfe einer durch EBL definierten HSQ-Maske. Das Fabrikationsschema ist in Abb. 3.8 a) skizziert.

Ein gereinigtes Substrat (Si) wird mit einer dünnen Haftungsschicht (Ti, 3-5 nm) und Goldschicht (entsprechend der Höhe der resultierenden Struktur) metallisiert und mit HSQ belackt. Danach wird das HSQ mittels Elektronenstrahl belichtet, wobei das Belichtungsmuster als Ringe direkt in einem Pattern-file definiert wird. Ring-Abmessungen werden wie in Abb. 3.8 b) bestimmt: B ist die Breite des Ringes, D_z ist der zentrale Durchmesser des Ringes und H ist die Höhe (die der Dicke der Goldschicht entspricht). Nach dem Entwickeln des belichteten

HSQ bleibt nur die Maske stehen. Eine REM-Aufnahme einer typischen HSQ-Maske ist in Abb. 3.8 c1) dargestellt. Im folgenden Ionenstrahlätzprozess unter 30° Einfallswinkel werden die ringförmigen Strukturen mit senkrechten Flanken geformt, deren REM-Aufnahmen in Abb. 3.8 c2, c3) illustriert sind. Arrays von Nanoringen mit unterschiedlichen Abmessungen wurden erfolgreich hergestellt. REM-Bilder typischer Arrays von Strukturen in quadratischer Anordnung mit Periode P von $2\ \mu\text{m}$ befinden sich in Abb. 3.8 d).

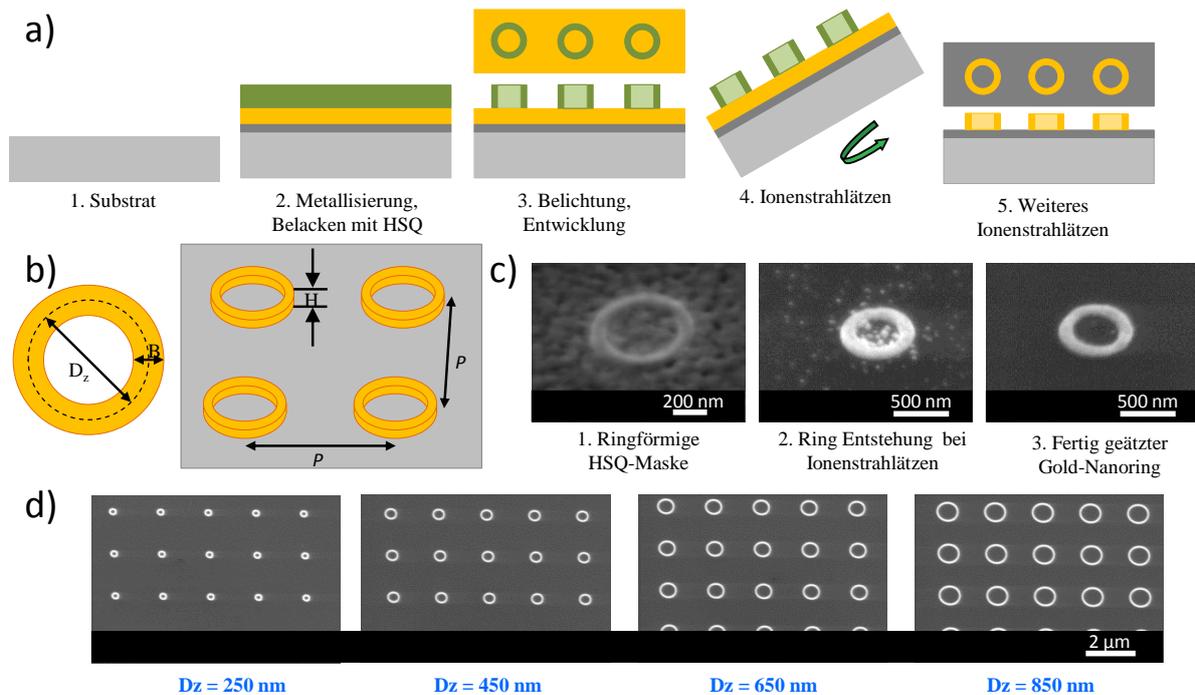


Abb. 3.8: Herstellung von Gold-Nanoringen bei der Verwendung von HSQ-Lack und Ionenstrahlätzen. a) Schema des Fabrikationsprozesses. b) Definition der Ring-Abmessungen. c) REM-Aufnahmen von 1. HSQ-Maske, 2. Entstehung des Ringes während des Ionenstrahlätzens und 3. einem fertigen Gold-Nanoring. d) REM-Aufnahmen der Arrays von Gold-Nanoringen mit der Periode P von $2\ \mu\text{m}$ und D_z von $250\ \text{nm}$ bis $850\ \text{nm}$.

Dieses Fabrikationsschema ist gut reproduzierbar, aber nur für Ringe mit der Breite $B > 100\ \text{nm}$. Das liegt an dem Pattern-file, in dem die Strukturen als Fläche definiert werden. Die gesamte Strukturfläche wird in kleine Segmente aufgeteilt, und jedes Segment wird spiralförmig mit vorgegebener Schrittweite gefüllt. Bei schmalen Strukturen mit $B < 100\ \text{nm}$ ist die Segmentierung in der Größenordnung der Strukturfläche, wodurch die Bereiche zwischen einzelnen Segmenten nicht gleichmäßig belichtet werden und in der HSQ-Maske Lücken bleiben. Typische HSQ-Masken für Ringe mit $B = 200\ \text{nm}$, $100\ \text{nm}$, $80\ \text{nm}$ und $50\ \text{nm}$ und $D_z = 250\ \text{nm}$, $450\ \text{nm}$, $650\ \text{nm}$ und $850\ \text{nm}$ sind in Abb. 3.9 dargestellt. Bei allen Masken ist der Einfluss der Segmentierung in Form von zackenartigen Kanten deutlich zu sehen. Bei

den Ring-Masken mit $B = 80$ nm und 50 nm wird die Ungleichmäßigkeit des HSQ kritisch (besonders für die Ringe mit größerem D_z , wo der Proximity-Effekt geringer wird) und führt zur Entstehung von Lücken in den fertigen Ringen.

Die fertigen Ring-Nanostrukturen, die nach dem schrägen Ionenstrahlätzen der HSQ-Masken aus Abb. 3.9 entstanden sind, sind in Abb. 3.10 illustriert.

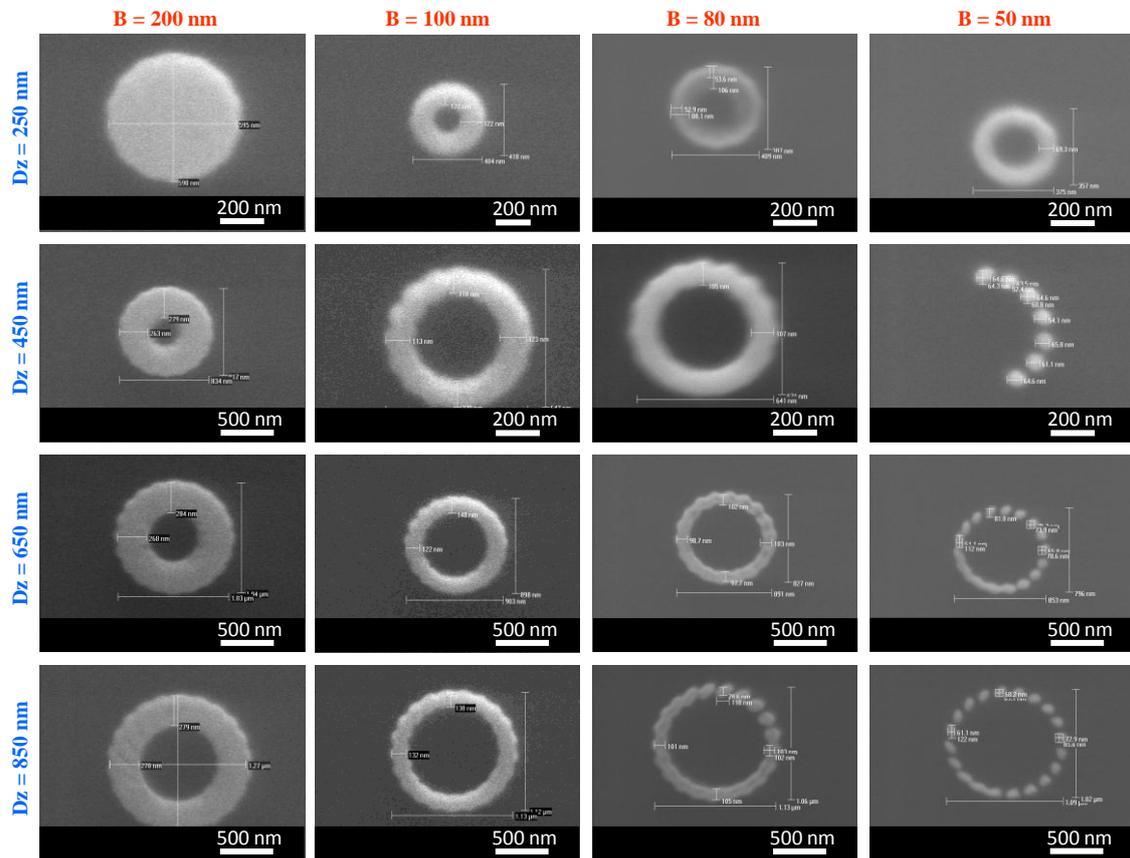


Abb. 3.9: Typische HSQ-Masken für Ringe mit $B = 200$ nm, 100 nm, 80 nm und 50 nm und $D_z = 250$ nm, 450 nm, 650 nm und 850 nm.

Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, eignet sich die Belichtung von ringförmigen Strukturen als Fläche gut für die breiteren Ringe. Falls die Ringe mit einer Breite schmäler als 100 nm hergestellt werden sollen, muss die Belichtungsstrategie modifiziert werden. So kann die Ring-Maske im Einzelpixel-Modus definiert werden, dass einzelne Punkte im Kreis angeordnet werden. Jeder Punkt der Belichtungsstruktur kann bei Verwendung der PSL-Console über geometrische Funktionen programmiert werden. Der Abstand zwischen den Punkten beträgt in der Regel 5 nm. Durch die Belichtungs-dosis der Punkte wird die Breite der gesamten Struktur bestimmt, wobei bei der Anpassung der Dosis von dicht stehenden Strukturen der Proximity-Effekt berücksichtigt werden muss. Diese Strategie hat sich als sehr reproduzierbar herausgestellt.

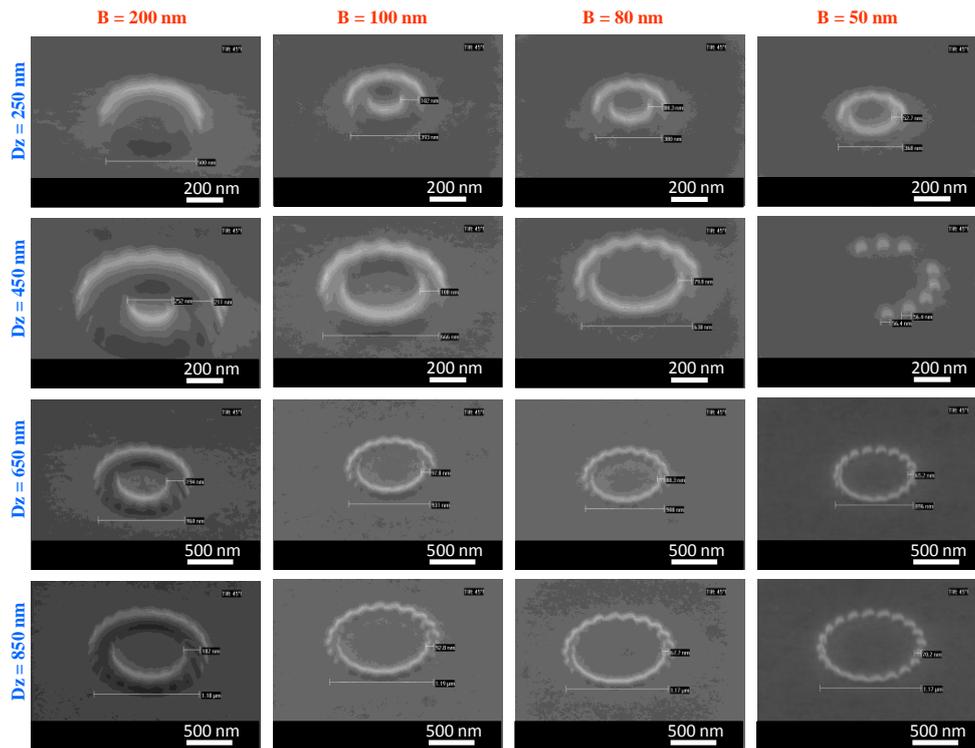


Abb. 3.10: Fertige Ring-Nanostrukturen, entstanden aus HSQ-Masken aus Abb. 3.9. Betrachtungswinkel 45° .

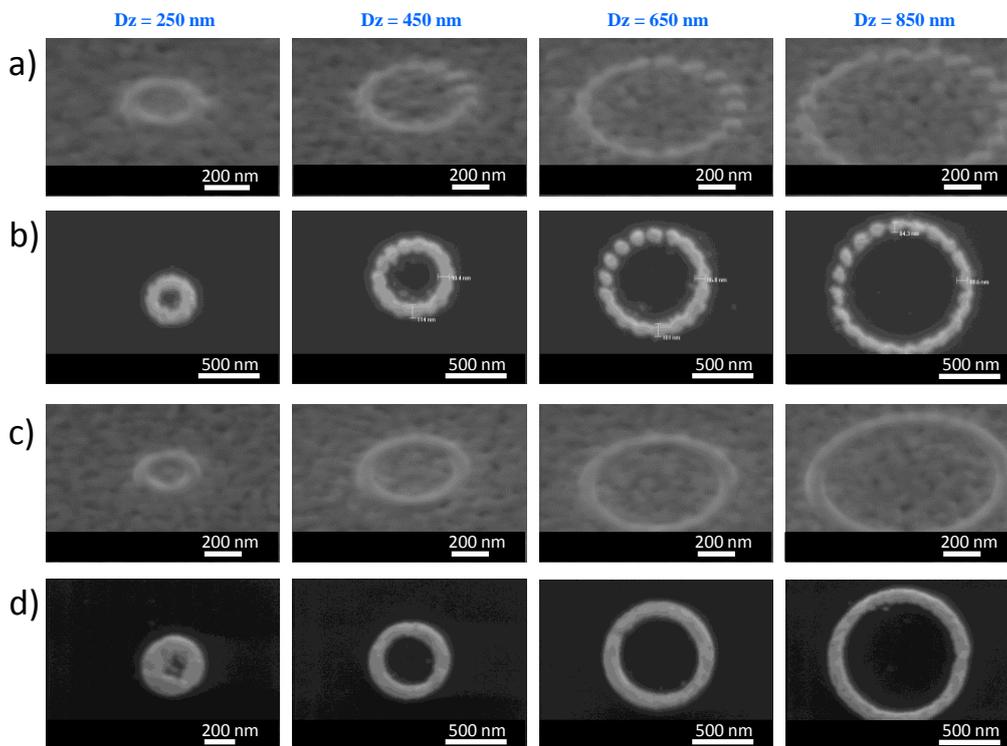


Abb. 3.11: HSQ-Maske a,c) und fertige Ring-Nanostrukturen b,d) (mit $B = 50 \text{ nm}$ und $D_z = 250 \text{ nm}$, 450 nm , 650 nm und 850 nm) bei der Belichtung der Ringe als Fläche a,b) und im Einzelpixel-Modus c,d). REM-Bilder wurden unter 45° Betrachtungswinkel in a,c) und senkrecht in b,d) aufgenommen.

Der Formvergleich zwischen HSQ-Maske und daraus entstandenen Gold-Nanoringen bei der Belichtung der Ringe als Fläche und im Einzelpixel-Modus kann aus Abb. 3.11. entnommen werden.

Die im Einzelpixel-Modus belichteten Nanoringe haben eine viel homogenere und glattere Oberfläche und keine Lücken, im Gegensatz zu den Ringen, die als Fläche belichtet wurden (für die gleiche Ringbreite). Außerdem ermöglicht die Belichtung von Ringen als einzelne Punkte im Kreis die Herstellung von schmalen Nanostrukturen mit einer Breite bis zu 40 nm. Demzufolge wurden für die Herstellung von Gold-Nanoringen je nach Breite der Struktur unterschiedliche Belichtungsstrategien des HSQ verwendet.

In dem zweiten Fabrikationsschema entstehen individuelle Gold-Nanoringe in einem Lift-off Prozess, folgend auf die direkte Metallisierung der vorstrukturierten Lackschicht [124]. Das Fabrikationsschema ist in Abb. 3.12 a) skizziert. Zunächst wird das Substrat (Si oder Glas/ITO) mit einer Schicht PMMA belackt und belichtet. Das Belichtungsmuster wird analog zu der HSQ-Maske entweder als Fläche oder im Einzelpixel-Modus definiert, und die Belichtungs-dosis wird an die nominelle PMMA-Dosis angepasst. Die belichtete Probe wird entwickelt und in O_2 Plasma gereinigt. Die Lichtmikroskop-Aufnahme einer typischen PMMA-Maske für Ringe mit $D_z = 850$ nm ist in Abb. 3.12 b) dargestellt. Schließlich wird die Probe metallisiert, indem eine Metallschicht bestimmter Dicke aufgedampft wird. In darauf folgendem Lift-off Schritt werden Lack und restliches Metall entfernt, wodurch die ringförmigen Strukturen mit senkrechten Flanken und glatter Oberfläche entstehen. REM-Aufnahmen typischer Gold-Nanoringe mit $H = 50$ nm, $B = 80$ nm und $D_z = 250$ nm, 450 nm, 650 nm und 850 nm sind in Abb. 3.12 c) dargestellt.

Unter Verwendung von beiden Fabrikationsschemas wurden Arrays von Gold-Nanoringen unterschiedlicher Geometrie von hoch und schmal (hergestellt meistens mit dem ersten Schema mit HSQ-Lack) bis niedrig und breit (hergestellt meistens mit dem zweiten Schema mit PMMA-Lack) erhalten. Der zentrale Ringdurchmesser D_z wurde von 150 nm bis 950 nm in 50 nm Schritten variiert, dabei die Ringbreite B von 40 nm bis 200 nm und Höhe H von 20 nm bis 200 nm.

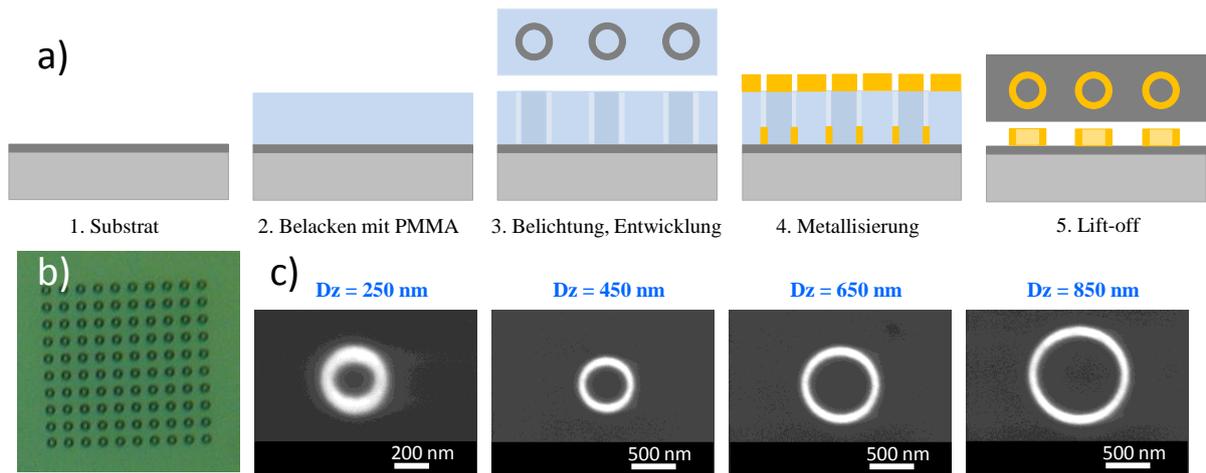


Abb. 3.12: Herstellung von Gold-Nanoringen bei Verwendung von PMMA-Lack und Lift-off. a) Schema des Fabrikationsprozesses. b) Aufnahme einer PMMA-Maske in Lichtmikroskop. c) fertige Gold-Nanoringe mit $B = 50 \text{ nm}$ und $D_z = 250 \text{ nm}$, 450 nm , 650 nm und 850 nm .

Die Gold-Nanoringe mit den Abmessungen von $B = 50 \text{ nm}$, $H = 50 \text{ nm}$ und D_z von 250 nm bis 850 nm wurden erfolgreich mit beiden Fabrikationsschemas hergestellt. Optische Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Gold-Nanoringen werden im Kapitel 4.3.1.1 beschrieben.

3.2.3 Ring-Segmente

Die Möglichkeit, Gold-Nanoringe im Einzelpixel-Modus zu fabrizieren, hat ein Interesse an der Herstellung von Split-Ringen geweckt. Split-Ringe, d.h. Ringe mit einem Spalt, besitzen einen lokalisierten Hotspot mit Erhöhung des elektromagnetischen Feldes. Da plasmonische Resonanzen von der Größe der Struktur abhängen und die spektralen Untersuchungen bei uns meistens im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 900 nm stattfinden, wurde beschlossen, die Split-Ringe folgendermaßen zu modifizieren. Die plasmonischen Resonanzen von Ringen mit mehreren Spalten können in den sichtbaren Spektralbereich verschoben werden. So entstanden Ring-Segmente und Korrals, mit dem Ziel, die Ring-Segmente mit variablen Spalten herzustellen und die Hybridisierung der plasmonischen Moden bei Änderung der Spaltgröße zu untersuchen. Die Anzahl der Segmente wird mit steigendem zentralem Durchmesser vergrößert, wobei die Spaltgröße innerhalb der Gesamtstruktur konstant bleibt. Die Spaltgröße wird verkleinert, indem die Länge der Segmente zunimmt.

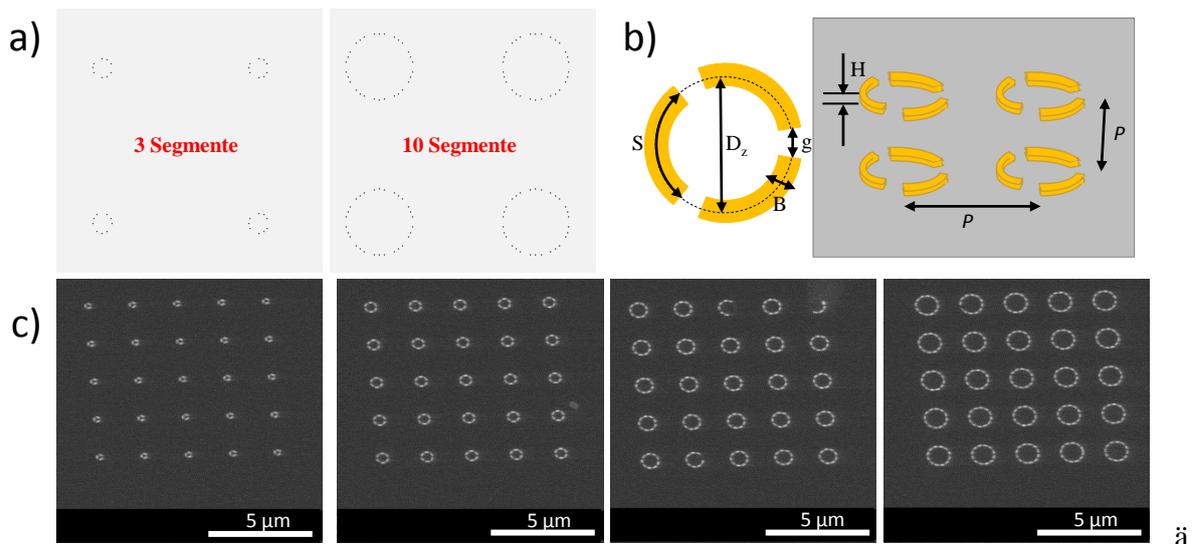


Abb. 3.13: Ring-Segmente. a) Belichtungsprinzip von Segmenten (entnommen aus ECP-file). b) Definition der Segment-Abmessungen. c) REM-Aufnahmen der Arrays von Gold-Nanosegmenten mit der Periode P von $2\ \mu\text{m}$ und D_z von $248\ \text{nm}$, $496\ \text{nm}$, $745\ \text{nm}$ und $993\ \text{nm}$ (3, 6, 9 und 12 Segmente pro Struktur entsprechend).

Für die Fabrikation von Ring-Segmenten wurde ein Lift-off Prozess, folgend der direkten Metallisierung der durch EBL vorstrukturierten Lackschicht, angewandt. Das Fabrikationsschema ist identisch wie für die Ringe, skizziert in Abb. 3.12. a). Der einzige aber entscheidende Unterschied zwischen Fabrikation von Ringen und Ring-Segmenten liegt in dem Belichtungsmuster. Statt im Kreis angeordnete Punkte mit regelmäßigem Abstand zu belichten, werden nur die Punkte innerhalb einem Kreis-Abschnitt (Segment S) geschrieben, dann wird eine Lücke (gap g) frei gelassen usw. Das Belichtungsprinzip von Ring-Segmenten beispielweise mit 3 und 10 Segmenten pro Struktur ist in Abb. 3.13 a) schematisch skizziert. Die Abmessungen der Ring-Segmente werden wie in Abb. 3.13 b) definiert: S ist die Länge der Segmente, g ist die Spaltgröße, B ist die Breite des Segmentes, D_z ist der zentrale Durchmesser der Gesamtstruktur, und H ist die Höhe. Die Arrays von Ring-Segmenten mit unterschiedlichen Abmessungen wurden in quadratischer Anordnung mit Periode P von $2\ \mu\text{m}$ hergestellt. REM-Bilder typischer Arrays von Strukturen mit 3, 6, 9 und 12 Segmenten pro Struktur von links nach rechts befinden sich in Abb. 3.13 c).

Die Anzahl der Segmente wurde basierend auf den Ring-Abmessungen berechnet. In dem Belichtungsmuster von etablierten Ringen mit $D_z = 250\ \text{nm}$, $450\ \text{nm}$, $650\ \text{nm}$ und $850\ \text{nm}$ wurden die Punkte in einem Abstand von $65\ \text{nm}$ geschrieben, wobei jeder 4-te Punkt entfernt wurde. Die gesamte Strecke von einem Segment samt einem Spalt wurde immer gleich $4 \cdot 65$

nm = 260 nm gehalten. Der Rechenweg zur Bestimmung der Anzahl der Segmente ist in Tab. 3.2 dargestellt.

Ringdurchmesser (nm)	D_z	250	450	650	850
Ringumfang (nm)	$U = \pi \cdot D_z$	785,40	1413,72	2042,04	2670,35
	$U/260 \text{ nm}$	3,02	5,44	7,85	10,27
Anzahl der Segmente	s	3	5	8	10

Tabelle 3.2: Berechnete Anzahl der Segmente basierend auf Ring-Abmessungen mit $D_z = 250 \text{ nm}$, 450 nm , 650 nm und 850 nm .

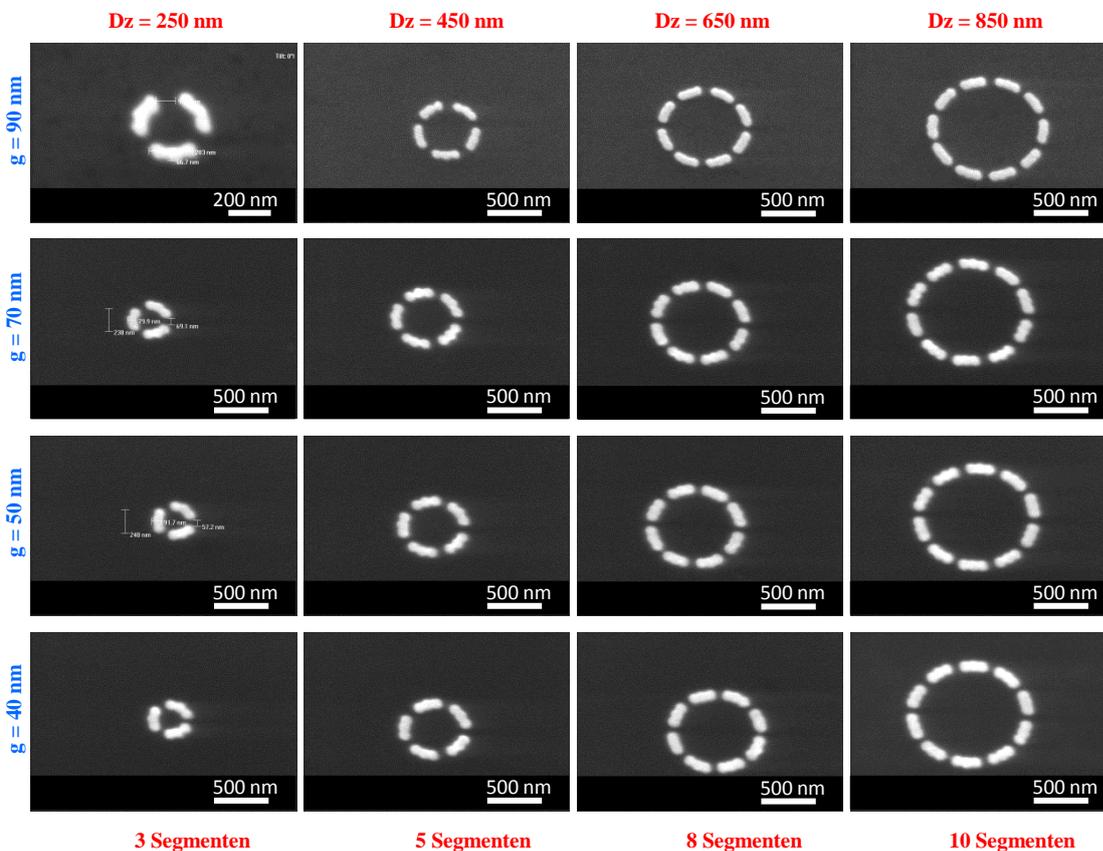


Abb. 3.14: REM-Aufnahmen typischer Ring-Segmente mit 3, 5, 8 und 10 Segmenten pro Struktur ($D_z = 250 \text{ nm}$, 450 nm , 650 nm und 850 nm entsprechend) und nominellen Spaltgrößen von 90 nm , 70 nm , 50 nm und 40 nm .

REM-Aufnahmen mit dieser Methode hergestellter typischer Ring-Segmente sind in Abb. 3.14 illustriert. Die Ring-Segmente mit $H = 50 \text{ nm}$, $D_z = 250 \text{ nm}$, 450 nm , 650 nm und 850 nm wurden mit großer Reproduzierbarkeit hergestellt. Die Spaltgröße in den Ring-Segmenten

wurde durch Variation der Belichtungsdosis kontrolliert. So wurden Strukturen mit jeweils 3, 5, 8 und 10 Segmenten und mit Spaltgrößen von 90 nm bis 40 nm fabriziert.

Ring-Segmente mit $D_z = 250$ nm, 450 nm, 650 nm und 850 nm und Spaltgröße $g = 70$ nm wurden im sichtbaren spektralen Bereich unter Anregung mit unpolarisiertem und linear-polarisiertem Licht untersucht (siehe Kapitel 4.3.1.2).

3.2.4 Gold-Nanokorrals

Analog zu Ring-Segmenten wurden auch Gold-Nanokorrals hergestellt. Dabei handelte es sich um punktförmige symmetrische Nanostrukturen (Pfosten), die in einem Kreis angeordnet sind. Für die Herstellung von Korrals wurden die Fabrikationsschemas von Gold-Nanoringen bei Verwendung von HSQ-Lack und Ionenstrahlätzen sowie bei Verwendung von PMMA-Lack und Lift-off eingesetzt. Sämtliche Fabrikationsschritte, skizziert in Abb. 3.8 a) und Abb. 3.12 a), wurden bei der Herstellung von Korrals beibehalten. Die Fabrikation unterscheidet sich lediglich im Belichtungsmuster. Mit Hilfe der PSL-Console werden einzelne im Kreis angeordnete Punkte in einem großen Abstand im Einzelpixel-Modus belichtet. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, unterschiedliche Strukturen, wie Ringe, Ring-Segmente, Korrals, Pfosten usw. auf einer Probe gleichzeitig herzustellen.

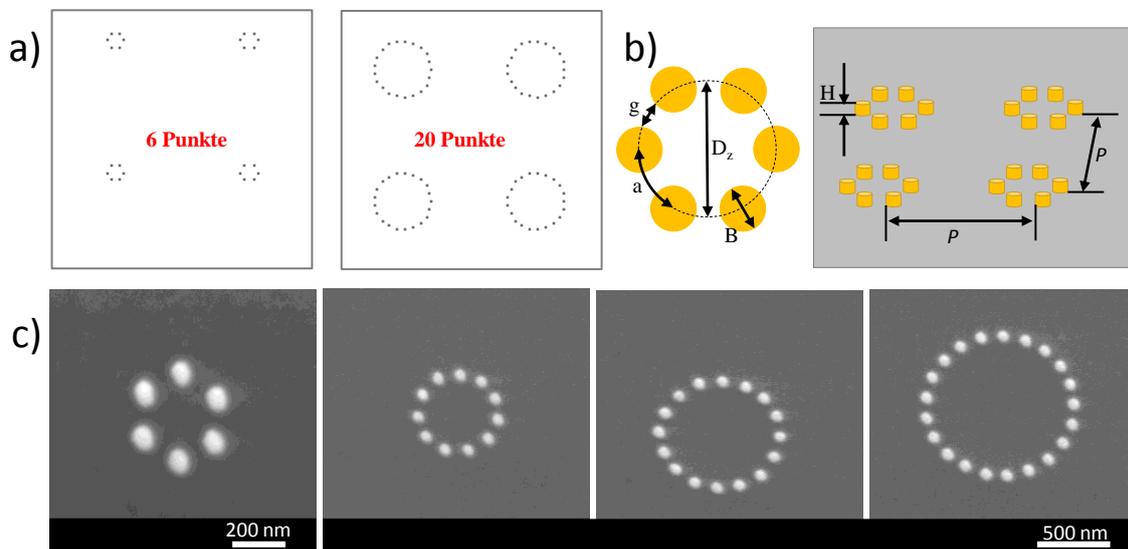


Abb. 3.15: Gold-Nanokorrals. a) Belichtungsprinzip von Korrals (aus ECP-file). b) Definition der Koral-Abmessungen. c) REM-Aufnahmen von Gold-Nanokorrals mit D_z von 250 nm, 450 nm, 650 nm und 850 nm (6, 11, 16 und 21 Punkten pro Struktur entsprechend).

Das Belichtungsprinzip von Korrals mit 6 und 20 Punkten pro Struktur ist in Abb. 3.15 a) schematisch skizziert. Die Koral-Abmessungen werden wie in Abb. 3.15 b) definiert: B ist die

Breite der Pfosten, g ist die Spaltgröße, $a \approx B + g$ ist der Abstand zwischen Punktzentren, D_z ist der zentrale Durchmesser der Gesamtstruktur, und H ist die Höhe. Der Abstand zwischen den Punktzentren a wurde für alle Strukturen konstant bei ≈ 130 nm gehalten. Die Höhe der Struktur beträgt in der Regel 50 nm. Die Arrays aus Korralen mit unterschiedlichen Abmessungen wurden in quadratischer Anordnung mit Periode P von $2 \mu\text{m}$ hergestellt. REM-Bilder typischer Strukturen mit steigendem D_z von 250 nm, 450 nm, 650 nm und 850 nm von links nach rechts (6, 11, 16 und 21 Punkte pro Struktur entsprechend) befinden sich in Abb. 3.15 c).

Die Anzahl der Pfosten wurde basierend auf den Ring-Abmessungen berechnet. Der Rechenweg dazu ist in Tab. 3.3 dargestellt.

Ringdurchmesser (nm)	D_z	250	450	650	850
Ringumfang (nm)	$U = \pi \cdot D_z$	785,40	1413,72	2042,04	2670,35
	$U/130$ nm	6,04	10,87	15,70	20,54
Anzahl der Pfosten	p	6	11	16	21

Tabelle 3.3: Berechnete Anzahl der Pfosten basierend auf Ring-Abmessungen mit $D_z = 250$ nm, 450 nm, 650 nm und 850 nm.

Arrays von Gold-Nanokorralen mit der Periode P von $2 \mu\text{m}$, Höhe 50 nm und D_z von 250 nm bis 850 nm wurden erfolgreich hergestellt.

Für das Ziel, bei konstanter Pfostenanzahl und Ringdurchmesser nur die Abstände zwischen den Pfosten zu variieren und die Hybridisierung der plasmonischen Moden zu untersuchen, sind die in Abb. 3.16 dargestellten Korralen gut geeignet.

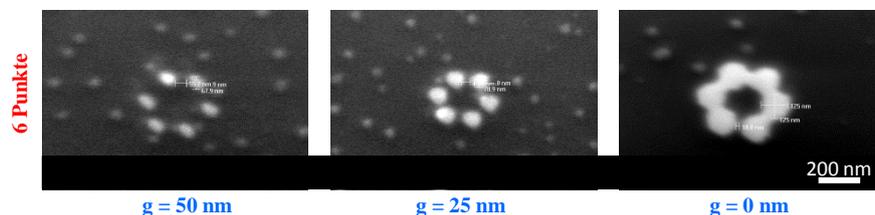


Abb. 3.16: REM-Aufnahmen von Korralen mit 6 Pfosten pro Struktur ($D_z = 250$ nm) und nomineller Spaltgröße von 50 nm, 25 nm und 0 nm.

So befinden sich auf einer Probe Korralen mit $g = 50$ nm, die sich als frei stehende Pfosten verhalten, Korralen mit $g = 25$ nm, die zusätzliche Kopplungseffekte aufweisen können, und

Korrals mit einem zufälligen oder ohne Spalt, die sich wie Split-Rings oder geschlossene Ringe verhalten (siehe Kapitel 4.3.1.3).

3.2.5 Gold-Nanopfosten

Gold-Nanostrukturen wie Scheiben (*englisch* disc) [125] und Stäbchen (*englisch* rod) [126] gehören zu den meist hergestellten und untersuchten plasmonischen Strukturen. Nanopfosten unterscheiden sich von Scheiben durch ein hohes Aspektverhältnis (Höhe / Durchmesser), und von Stäbchen durch eine senkrecht auf der Substratoberfläche stehende Achse. Damit verbinden die Nanopfosten die Vorteile von Scheiben und Stäbchen: unkomplizierte Verschiebung der plasmonischen Resonanzen durch Größe der Struktur; Trennung von plasmonischen Moden entlang der langen und kurzen Achsen; Pfosten stehen auf dem Substrat und somit besitzen sie eine große freie Oberfläche; die Bereiche der elektromagnetischen Feldüberhöhung an dem Gipfel der Pfosten sind vom Substrat entfernt. An die Herstellung von Gold-Nanopfosten werden allerdings höhere Anforderungen gestellt als von planen Strukturen. Zu Herstellung von Nanopfosten wurden in den vergangenen Jahrzehnten unterschiedliche Fabrikationsmethoden verwendet, wie z.B. EBL, Kolloidlithographie, Nanoimprint und elektrochemische Techniken und deren Kombinationen [127,128,129,130,131,150].

In der vorliegenden Arbeit wurden die optischen Eigenschaften von Gold-Nanopfosten im sichtbaren spektralen Bereich untersucht und analysiert. Deswegen wurden zuerst die Strukturen bei systematischer Variation von Größe und Aspektverhältnis und unter Verwendung unterschiedlicher Fabrikationsschemas hergestellt, um zu testen, welche Geometrien reproduziert werden können. Die Pfosten-Abmessungen werden wie in Abb. 3.17 definiert. Da die Pfostenflanken nicht immer perfekt senkrecht sind, werden zur Charakterisierung von Strukturen zwei Durchmesser eingeführt: D_{base} ist der Pfostendurchmesser auf der Seite des Substrates und D_{top} ist der Durchmesser an dem Pfostengipfel. H ist die Höhe des Pfostens. Die Periode P wird von 250 nm bis zu 8 μm variiert.

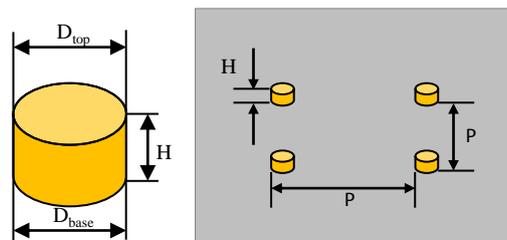


Abb. 3.17: Definition von Pfosten-Abmessungen

Für die Herstellung von Pfosten werden unterschiedliche Fabrikationsschemas verwendet, wobei die Maske mittels Elektronenstrahlolithographie (Kapitel 3.1.4) definiert wird.

In dem ersten Fabrikationsschema entstehen individuelle Gold-Nanopfosten durch Übertragung von HSQ-Masken in eine Goldschicht während Ionenstrahlätzen. Für die Fabrikation von 100 nm hohen Nanopfosten (100 nm Au und 7 nm Cr-Haftschrift) reicht in der Regel eine 100 nm dicke HSQ-Schicht aus. Die separaten Punkte mit Periode P werden im Einzelpixel-Modus belichtet. Die einzelnen Fabrikationsschritte sind in Abb. 3.18 a) dargestellt.

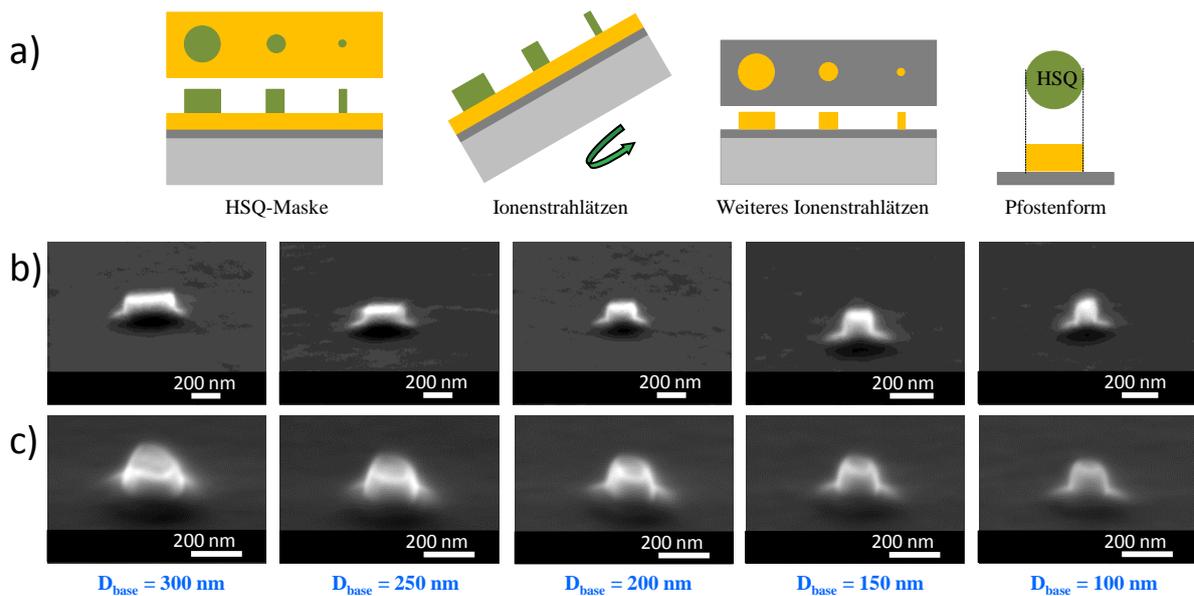


Abb. 3.18: Herstellung von Gold-Nanopfosten und resultierende Pfostenformen. a) Schema des Fabrikationsprozesses bei Verwendung von HSQ-Lack und Ionenstrahlätzen. b,c) REM-Aufnahmen typischer Gold-Nanopfosten mit $H = 100$ nm und abnehmendem D_{base} von 300 nm bis 100 nm von links nach rechts. REM-Bilder wurden unter 80° Betrachtungswinkel in b) und 45° Betrachtungswinkel in c) aufgenommen.

Die Probe wird während des Ionenstrahlätzens auf 30° gekippt und ständig rotiert. Sind die vernetzten HSQ-Säulen und die ungeschützte Goldschicht vollständig entfernt, so entstehen die Gold-Pfosten mit nahezu senkrechten Pfostenflanken, dabei gilt $D_{base} \approx D_{top}$ (siehe Abb. 3.18 a) Pfostenform). REM-Bilder typischer Strukturen mit $D_{base} = 300$ nm, 250 nm, 200 nm, 150 nm und 100 nm und $H = 100$ nm befinden sich in Abb. 3.18 b, c). Dieses Fabrikationsschema hat sich in der Arbeitsgruppe etabliert und wurde oft nicht nur zur Herstellung von Pfosten, sondern auch für Korralen und Scheiben eingesetzt. Allerdings spielt beim Ätzen von HSQ-Säulen mit Durchmessern größer 200 nm die zentrale Abtragung der Maske eine wichtige Rolle. Die Maske aus der Mitte der Struktur wird schneller (zentrale Abtragung) als an den Kanten

(laterale Abtragung) entfernt [41]. Dadurch bildet sich auf dem Pfostengipfel ein Tal, das zur Entstehung von einer tassenförmigen Struktur (*englisch* nanocup) führt.

In dem zweiten Fabrikationsschema entstehen individuelle Gold-Nanopfosten wieder durch Übertragung von einer Maske in eine Goldschicht während Ionenstrahlätzens. Hier wird aber die HSQ-Maske durch eine kostengünstigere und resistente Aluminiumoxid (Al_2O_3) Maske ersetzt. Das geschieht indem ein vorher metallisiertes Substrat mit PMMA belackt, mit einem Belichtungsmuster (analog zu HSQ) belichtet und entwickelt wird. Nun wird auf das entwickelte PMMA eine Aluminiumoxidschicht aufgedampft. In dem Lift-off Prozess wird das PMMA entfernt, wodurch Al_2O_3 -Scheibchen entstehen, die als Maske im folgenden Ionenstrahlätzen dienen.

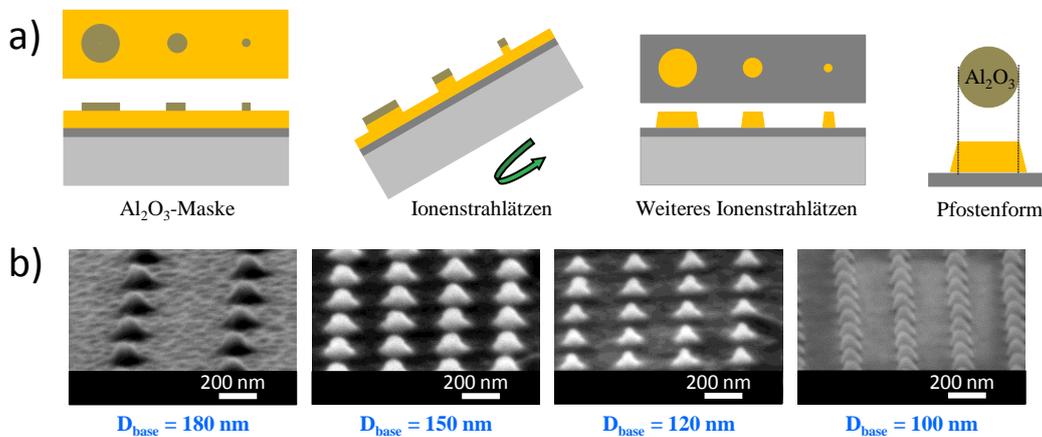


Abb. 3.19: Herstellung von Gold-Nanopfosten und resultierende Pfostenformen. a) Schema des Fabrikationsprozesses bei Verwendung von PMMA-Lack, Aluminiumoxid-Maske und Ionenstrahlätzen. b) REM-Aufnahmen typischer Gold-Nanopfosten mit $H = 90$ nm und abnehmendem D_{base} von 180 nm bis 100 nm von links nach rechts. Der Betrachtungswinkel ist 60° .

Da die Ätzrate von Aluminiumoxid (5 nm/min) bei Ionenstrahlätzen geringer ist als die von HSQ (12 nm/min), reicht für eine nominell gleiche Goldschicht eine niedrigere Al_2O_3 -Maske aus. Außerdem ist bei Verwendung von Al_2O_3 keine Haftschicht (z. B. Cr) nötig, was eine Reduzierung der Maskenhöhe ermöglicht. Für die Fabrikation von 100 nm hohen Nanopfosten (100 nm Au) reicht in der Regel eine 25 nm dicke Aluminiumoxidschicht aus. Die weiteren Fabrikationsschritte sind in Abb. 3.19 a) illustriert. So wird das Masken-Muster in die darunter liegende Goldschicht durch schräges (30°) Ionenstrahlätzen übertragen. REM-Bilder von mittels dieses Fabrikationsschemas hergestellten, typischen Strukturen mit Höhe 90 nm und

D_{base} von 180 nm bis 100 nm sind in Abb. 3.19 b) dargestellt. Wie man aus den Bildern entnehmen kann, haben die Pforten keine senkrechten Flanken ($D_{\text{top}} < D_{\text{base}}$). Die entstehenden Strukturen haben eine trapezförmige Geometrie (siehe Abb. 3.19 a) Pfortenform), wobei D_{top} meistens dem Masken-Durchmesser entspricht und D_{base} entsprechend breiter ist.

Die auf den ersten Blick unerwartete Formänderung lässt sich erklären: Da die Aluminiumoxid-Scheibchen niedrig sind, spielt die laterale Abtragung der Maske eine entscheidende Rolle, so dass die Maske sich während dem Ätzprozess ständig ändert (schmäler wird). Aus demselben Grund reflektieren an den Kanten der Ätzmaske weniger Ionen, die zur Formung der senkrechten Flanken beitragen können. Da die mit Hilfe von Aluminiumoxid-Masken fabrizierten Pforten geneigte Flanken besitzen und dadurch mehrere plasmonische Moden aufweisen, ist die optische Charakterisierung und Anwendung der Struktur komplex.

In dem dritten Fabrikationsschema entstehen individuelle Gold-Pforten im Lift-off Prozess, folgend der direkten Metallisierung der vorstrukturierten PMMA-Schicht. Das Fabrikationsschema ist in Abb. 3.20 a) skizziert.

REM-Aufnahmen typischer Gold-Nanopforten unterschiedlicher Höhe und D_{base} sind in Abb. 3.20 b) dargestellt. Dies Fabrikationsschema wird in der vorliegenden Arbeit dank seiner Einfachheit, guten Kontrolle von Strukturengeometrie und Reproduzierbarkeit bevorzugt. Zwar haben die Pforten leicht geneigte Flanken, so dass D_{top} schmäler als D_{base} ist. Dieser Unterschied ist für die Pforten mit kleinem Aspektverhältnis jedoch gering (siehe Abb. 3.20 b)). D_{base} entspricht hierbei dem Durchmesser des Loches in der PMMA-Maske (siehe Abb. 3.20 b) Pfortenform). Die leicht geneigte Flanke des Pfortens (Reduzierung des D_{top}) lässt sich durch Zuwachsen des Loches während des Gold-Aufdampfens erklären [132]. Erst bei der Herstellung von Pforten mit hohem Aspektverhältnis und kleinem D_{base} wird das Zuwachsen der Maske kritisch (siehe Abb. 3.20 b) Pforten mit $D_{\text{base}} = 40$ nm, $H = 70$ nm). Dieser Effekt wird dagegen bei der Herstellung von Nanokegeln mit hohem Aspektverhältnis genutzt.

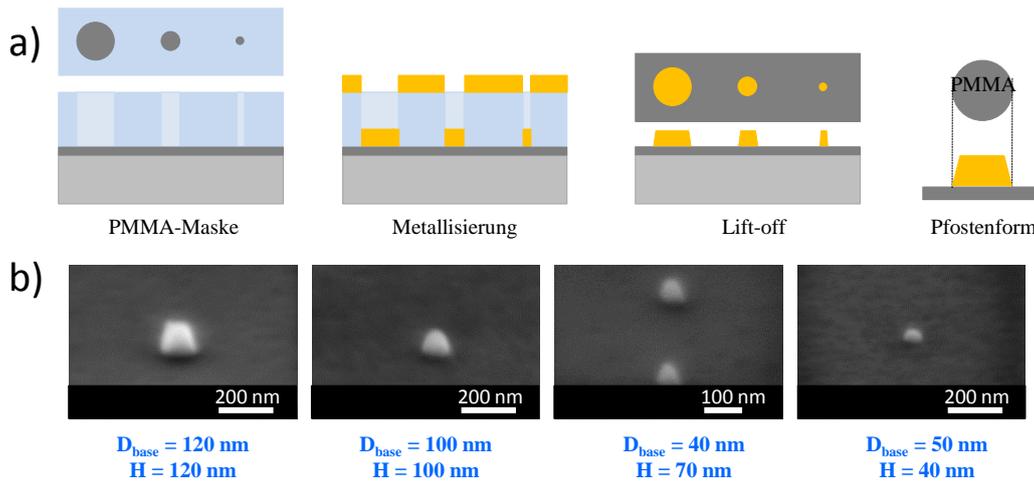


Abb. 3.20: Herstellung von Gold-Nanopfosten und resultierende Pfostenformen. a) Schema des Fabrikationsprozesses bei Verwendung von PMMA-Lack als Maske für Metallisierung mit folgendem Lift-off Prozess. b) REM-Aufnahmen typischer Gold-Nanopfosten mit abnehmenden H von 120 nm bis 40 nm und D_{base} von 120 nm bis 50 nm von links nach rechts. Der Betrachtungswinkel beträgt 60° .

Gold-Nanopfosten mit unterschiedlichen Abmessungen und Aspektverhältnissen wurden erfolgreich mit allen drei Fabrikationsschemas hergestellt, optisch untersucht und analysiert (siehe Kapitel 4.3.2). Die direkt aufgedampften Gold-Nanopfosten wurden zusätzlich in den Experimenten für die Detektion von einzelnen Nanoobjekten verwendet (Kapitel 5.3.1).

3.2.6 Gold-Nanokegel

Metallische konische Nanokegel stellen dank ihres breiten Anwendungspotentials interessante und viel versprechende Nanostrukturen dar. Die scharfe Kegelspitze sorgt für einen Bereich mit hohem elektromagnetischen Feld, und kann deshalb in optischer Rasternahfeld-Mikroskopie, Oberflächen- und Spitzen-verstärkter Raman-Spektroskopie, Einzelmolekülfluoreszenz-Spektroskopie, Biosensorik, Photovoltaik, Punktlichtquellen usw. eingesetzt werden. Gemäß der Anwendung kann die Plasmonenresonanz des Nanokegels während der Herstellung durch die Form (Höhe, Basisdurchmesser, Aspektverhältnis) und das Material vorbestimmt werden. Die Gold-Nanokegel weisen zwar anwendungstechnisch eine ausgezeichnete Form auf, werden aber wegen aufwändiger Herstellung bis jetzt eher weniger erforscht.

Zur Herstellung von Nanokegeln wurden in den vergangenen Jahrzehnten unterschiedliche Fabrikationsschemas verwendet, wie z.B. EBL, Kolloidlithographie oder Nanoimprint [132,133,134,135]. Ob Präparierung eines einzelnen Nanokegels an der Spitze eines

Cantilevers mittels fokussiertem Ionenstrahl [136], Herstellung von Kegelfeldern auf einem Substrat mittels EBL [135], oder parallele Fabrikation von Nanokegeln über Millimeter große Bereiche basierend auf Kolloidlithographie (NSL) [133], wurden in der Arbeitsgruppe unterschiedliche Verfahren für die Herstellung von Nanokegeln entwickelt und erfolgreich eingesetzt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die optischen Eigenschaften von Gold-Nanokegeln im sichtbaren Bereich untersucht und analysiert. Dazu wurden die Größe und das Aspektverhältnis der Struktur systematisch variiert, was die Verwendung unterschiedlicher Fabrikationsschemas erforderte. Die Kegel-Abmessungen werden wie in Abb. 3.21 definiert: H ist die Höhe der Struktur, D_{base} ist der Basisdurchmesser bei den symmetrischen Strukturen. Wenn der Kegel eine asymmetrische Basis hat, wird zwischen $D_{\text{base,lang}}$ und $D_{\text{base,kurz}}$ unterschieden, wobei D_{base} dann als der mittlere Durchmesser definiert wird:

$$D_{\text{base}} = \frac{1}{2} * (D_{\text{base,lang}} + D_{\text{base,kurz}}).$$

Wird die Kegelspitze näherungsweise als Kugeloberfläche (markiert in Abb. 3.21 als roter Kreis) mit einem kleinen Radius r betrachtet, dann ist r der Spitzenradius des Kegels. Unter dem Basiswinkel β der Struktur versteht man den Winkel zwischen Kegelbasis und Kegelflanke. Das Aspektverhältnis der Struktur wird als $a = H / D_{\text{base}}$ festgelegt. Die Kegel werden in geordneten Arrays fabriziert mit frei variierter Periode P .

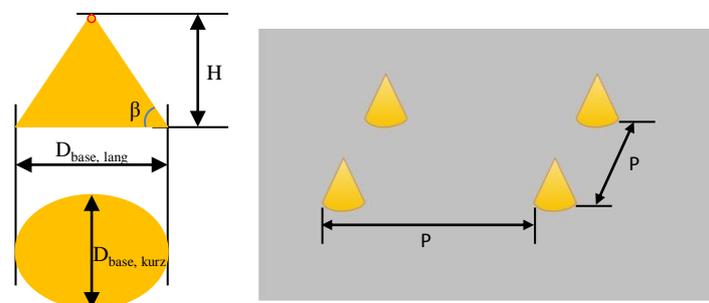


Abb. 3.21: Definition von Kegel-Abmessungen

Auf die in der vorliegenden Arbeit meist verwendeten Fabrikationsschemas wird im Folgenden näher eingegangen.

Schon bei der Untersuchung des Entstehens der Gold-Nanostruktur während des Ionenstrahlätzens unter einem Winkel (Kapitel 3.2.1) [41] wurden konische Strukturen mit scharfer Spitze erhalten. Aufbauend auf dem in der Arbeitsgruppe entwickelten top-down Prozess zur Herstellung von Nanostrukturen zur Nahfeld-Verstärkung wurden zahlreiche Proben mit Gold-Nanokegeln unterschiedlicher Größe hergestellt. Daraus wurde das

Fabrikationsschema bei Verwendung von HSQ-Lack und Ionenstrahlätzen übernommen. Die einzelnen Schritte des Fabrikationsschemas sind in Abb. 3.22 a) skizziert.

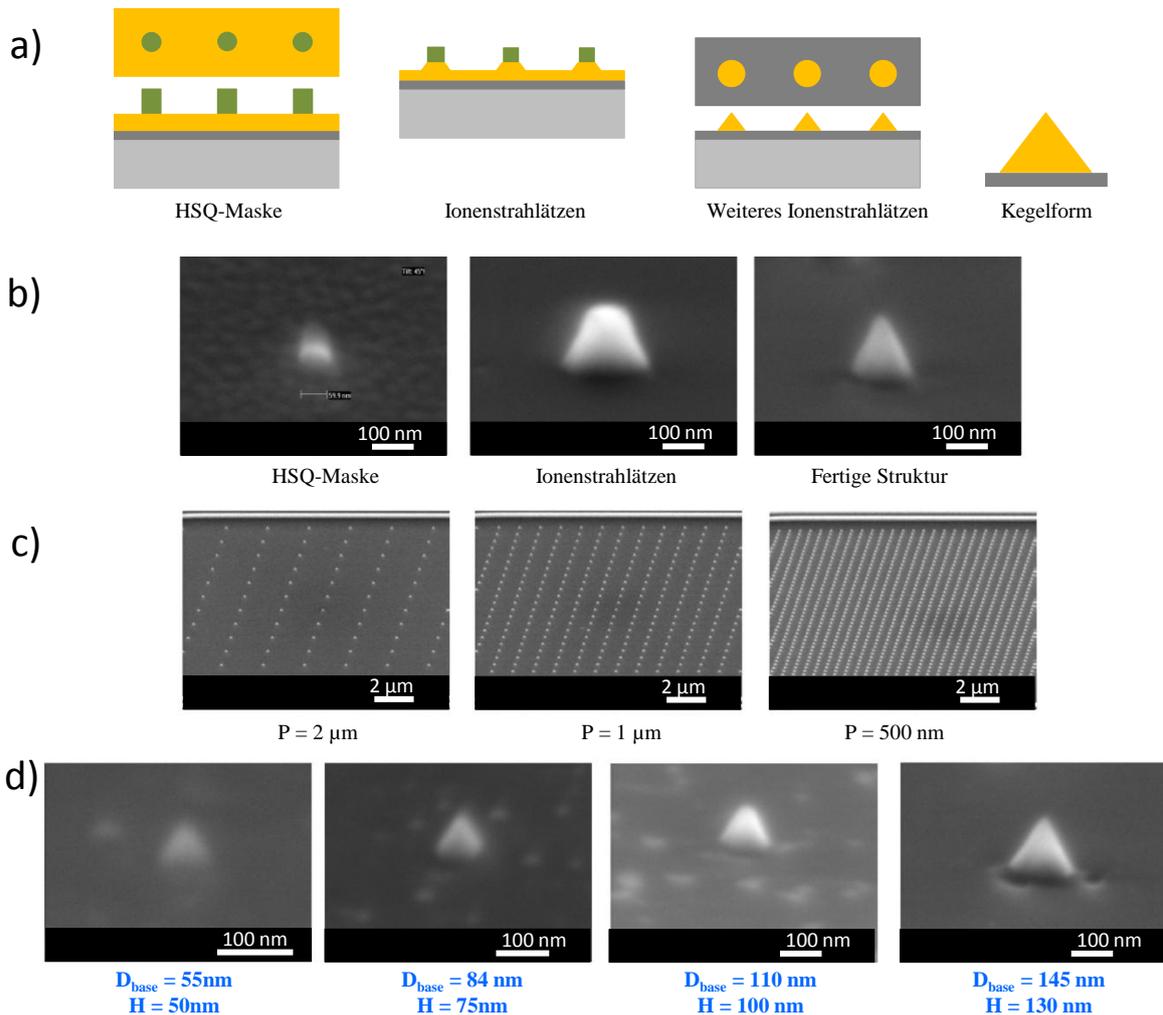


Abb. 3.22: Herstellung von Gold-Nanokegeln und resultierende Kegelformen. a) Schema des Fabrikationsprozesses bei Verwendung von HSQ-Lack und Ionenstrahlätzen. b) REM-Aufnahmen von HSQ-Maske, Entstehung der Kegel während des Ionenstrahlätzens und ein fertiger Gold-Nanokegel. c) REM-Aufnahmen der Arrays von Gold-Nanokegeln mit der Periode P von $2\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$ und $500\ \text{nm}$. d) REM-Aufnahmen typischer Gold-Nanokegel mit $H = 50\ \text{nm}$, $75\ \text{nm}$, $100\ \text{nm}$ und $130\ \text{nm}$ und Aspektverhältnis $a = 0,9$.

Analog zu der Herstellung von anderen Gold-Nanostrukturen, die schon oben beschrieben wurden, soll ein Substrat zunächst metallisiert und mit HSQ belackt werden. Das HSQ wird mit Elektronenstrahl belichtet, wobei das Belichtungsmuster eine Matrix von Punkten darstellt, die im Einzelpixel-Modus belichtet werden. Nach dem Entwickeln des belichteten HSQ bleibt nur die Maske stehen. Während des folgenden Ionenstrahlätzens werden die Nanokegel geformt. Um Strukturen mit einer scharfen Spitze zu bekommen, sollte der Maskendurchmesser so klein

wie möglich sein. Typische Maskendurchmesser, die zur Entstehung von Kegeln mit Spitzenradius kleiner 10 nm führen, liegen in Bereich von 40 nm bis 60 nm. REM-Aufnahmen einer typischen Struktur während und nach dem Ätzen sind in Abb. 3.22 b) illustriert. Die Dicke des HSQ-Lacks wird so ausgewählt, dass er gerade ausreicht, die darunterliegenden Cr- und Au-Schichten zu entfernen, aber nicht zur Unterätzung des Substrates führt. Arrays von Nanokegeln mit unterschiedlichen Abmessungen und Perioden wurden erfolgreich hergestellt. REM-Aufnahmen typischer Arrays von Strukturen in quadratischer Anordnung mit Periode $P = 2 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ und 500 nm befinden sich in Abb. 3.22 c).

Bei Ionenstrahlätzen unter dem Einfallswinkel der Ar-Ionen von 0° bis 10° erhält man Gold-Nanokegel mit Spitzenradien kleiner 10 nm und Aspektverhältnissen von 0,61 bis 0,9. REM-Aufnahmen typischer Kegel unter 0° mit der Höhe $H = 50 \text{ nm}$, 75 nm , 100 nm und 130 nm und Aspektverhältnis $a \approx 0,9$ sind in Abb. 3.22 d) dargestellt. Der Basiswinkel der abgebildeten Strukturen, gemittelt über mehrere Strukturen, beträgt $61^\circ \pm 3^\circ$.

Die Mittelwertabweichung des Basiswinkels ist auf die Ungenauigkeit der Winkeleinstellung und Messfehler zurückzuführen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Strukturen überwiegend unter 5° Einfallswinkel der Ionen geätzt, so dass der Basiswinkel von Probe zu Probe konstant bleibt und $57^\circ \pm 3^\circ$ beträgt. Das Aspektverhältnis der Kegel ist somit $a \approx 0,77$.

Auch in dem zweiten Fabrikationsschema werden individuelle Strukturen aus einer Maske durch Ionenstrahlätzen geformt. Dabei wird statt HSQ-Maske eine Maske aus Al_2O_3 verwendet. Das Substrat wird zunächst mit Gold samt Haftungsschicht metallisiert und mit PMMA-Lack beschichtet. Auf die Cr-Schicht darf in diesem Fall verzichtet werden, da die Haftung zwischen Gold und Al_2O_3 -Maske ziemlich gut ist. Auf das entwickelte PMMA wird eine Aluminiumoxidschicht aufgedampft. Die Dicke der Al_2O_3 -Maske soll an die Golddicke angepasst werden. Die entstehenden Aluminiumoxid-Scheibchen dienen im folgenden Ionenstrahlätzen als Maske. Die einzelnen Schritte des Fabrikationsschemas sind in Abb. 3.23 a) skizziert.

Da die Ätzrate von Al_2O_3 bei Ionenstrahlätzen relativ gering ist, reicht für die Kegel-Herstellung eine dünnere Maskenschicht (siehe Kapitel 3.2.4, Pfosten-Fabrikation mit PMMA-Lack und Aluminiumoxid-Maske). Die REM-Bilder in Abb. 3.23 b) zeigen die Entstehung des Kegels während des Ionenstrahlätzens von der Maske bis zur fertigen Struktur. Arrays aus Nanokegeln mit unterschiedlichen Abmessungen und Perioden wurden erfolgreich hergestellt. REM-Bilder typischer Arrays von Strukturen in quadratischer Anordnung mit Periode $P = 2 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$, 500 nm und 250 nm befinden sich in Abb. 3.23 c). Die wesentlichen Vorteile der

Verwendung einer Aluminiumoxid-Maske sind günstigere Materialkosten (ohne HSQ), hervorragende Haftung und hohe Reproduzierbarkeit. Die Gold-Nanokegel mit Spitzenradien kleiner 10 nm werden bei dem Ionenstrahlätzen unter senkrechtem Einfallswinkel der Ar-Ionen geformt.

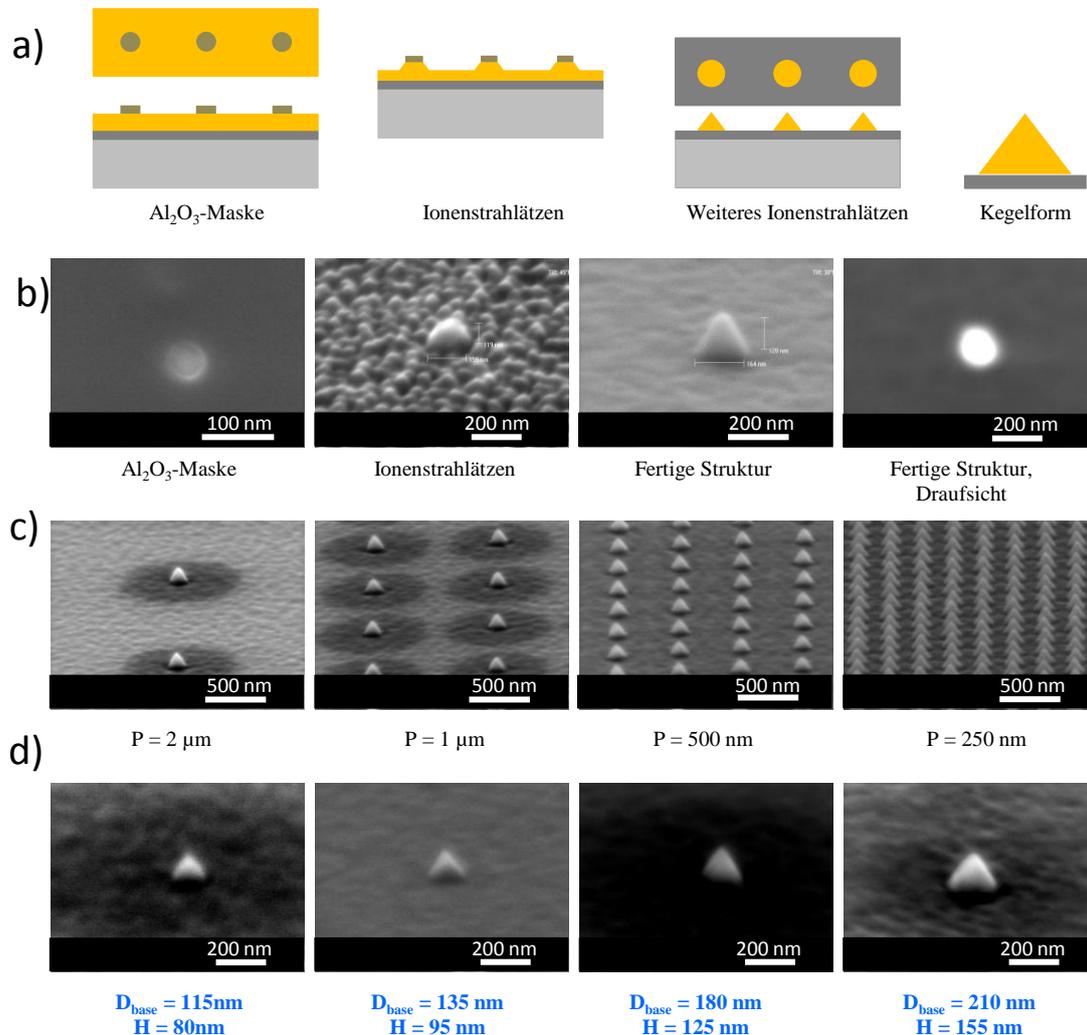


Abb. 3.23: Herstellung von Gold-Nanokegeln und resultierende Kegelformen. a) Schema des Fabrikationsprozesses bei Verwendung von Al_2O_3 -Maske und Ionenstrahlätzen. b) REM-Aufnahmen von Al_2O_3 -Maske, Entstehung der Kegel während des Ionenstrahlätzens und ein fertiger Gold-Nanokegel mit Draufsicht. c) REM-Aufnahmen der Arrays von Gold-Nanokegeln mit der Periode $P = 2 \mu m$, $1 \mu m$, 500 nm und 250 nm . d) REM-Aufnahmen typischer Gold-Nanokegel mit $H = 80 \text{ nm}$, 95 nm , 125 nm und 155 nm und Aspektverhältnis $a \approx 0,7$.

REM-Aufnahmen typischer Kegel mit der Höhe $H = 80 \text{ nm}$, 95 nm , 125 nm und 155 nm und Aspektverhältnis $a \approx 0,7$ sind in Abb. 3.23 d) dargestellt. Der Basiswinkel der Kegel, gemittelt über mehrere Strukturen aus verschiedenen Proben, beträgt $54^\circ \pm 4^\circ$. Im Vergleich zu den Kegeln, welche mit Hilfe einer HSQ-Maske hergestellt wurden, werden die Kegel aus Al_2O_3 -

Maske insgesamt flacher. Das liegt an der dünnen Maske, die einerseits während des Ätzprozesses schmaler wird (laterale Abtragung) und andererseits weniger reflektierte Ionen verursacht, die zu einem steileren Ätzen beitragen können.

Ein weiteres Fabrikationsschema für die Herstellung von Gold-Nanokegeln mit hohem Aspektverhältnis wurde in dieser Arbeit entwickelt und optimiert. Basierend auf der Idee von H. Fredriksson [132], in welcher eine strukturierte Lackschicht als Maske für direkte Metallisierung verwendet wurde, wurde bei uns Kolloidlithographie durch EBL ersetzt. Die einzelnen Fabrikationsschritte sind in Abb. 3.24 a) illustriert. Zunächst wird eine PMMA-Schicht auf ein Substrat durch Aufschleudern aufgebracht und belichtet.

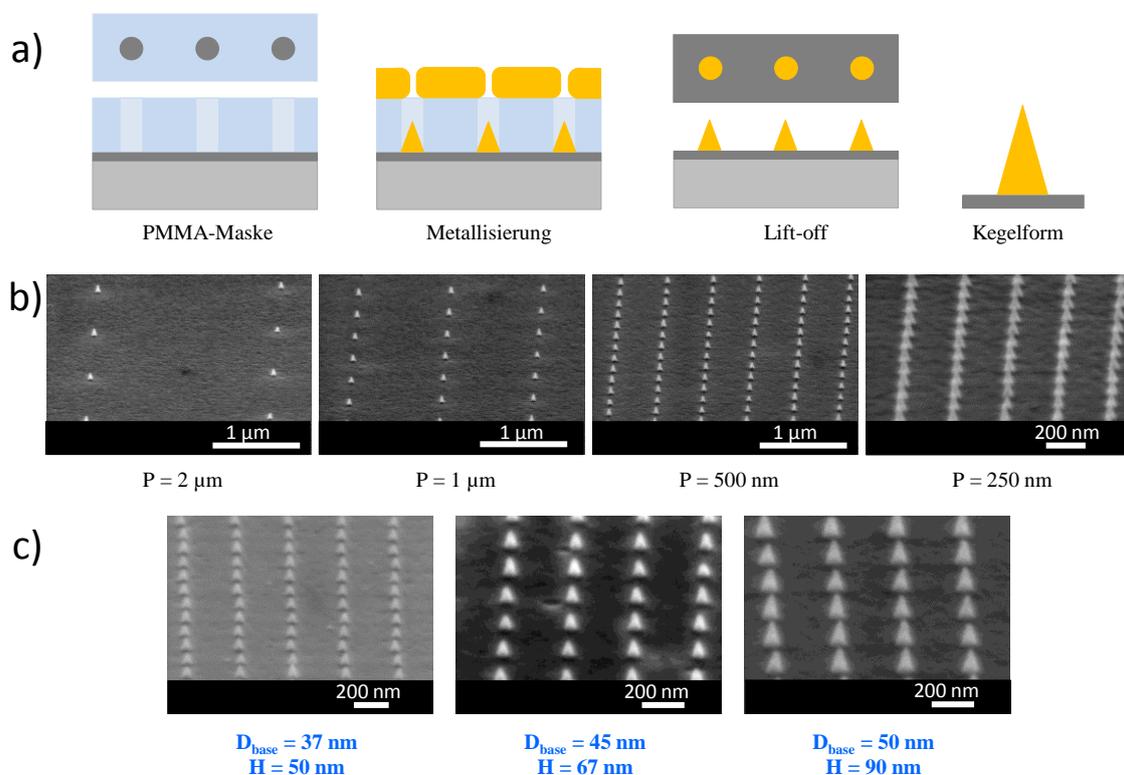


Abb. 3.24: Herstellung von Gold-Nanokegeln und resultierende Kegelformen. a) Schema des Fabrikationsprozesses bei Verwendung von PMMA-Lack und Lift-off. b) REM-Aufnahmen der Arrays von Gold-Nanokegeln mit der Periode P von 2 μm , 1 μm , 500 nm und 250 nm. d) REM-Aufnahmen typischer Gold-Nanokegel mit $H = 50 \text{ nm}$, 67 nm und 90 nm.

Danach wird das PMMA entwickelt und im O_2 Plasma Prozess gereinigt, um eventuelle Lackreste in den Löchern zu entfernen. Die kegelförmigen Strukturen entstehen als Folge des Zuwachsens der Maske während dem Aufdampfen. Das aufgedampfte Material lagert sich an den Kanten des PMMA-Loches ab. Dadurch wird der Durchmesser des PMMA-Loches

kontinuierlich verringert. Die Verringerung des Durchmessers führt entsprechend zur Verkleinerung des Durchmessers der aufgedampften Struktur innerhalb des PMMA-Loches. Bei der Herstellung von Nanoscheiben und Nanopfosten mit kleinem Aspektverhältnis (Höhe / Durchmesser) ist dieser Effekt oft vernachlässigbar. Wenn aber die Höhe der Struktur vergleichbar oder größer als der Durchmesser des Loches wird, spielt das Zuwachsen der Maske eine entscheidende Rolle in der Gestaltung der Strukturform. Die maximale Höhe des Kegels ist durch komplettes Zuwachsen des Loches begrenzt. Die resultierende Struktur, nämlich der Nanokegel, kann man sich als Stapel aus Nanoscheibchen mit immer kleinerem Durchmesser vorstellen. Nach dem Gold-Aufdampfen werden Lack und restliches Metall in dem Lift-off Schritt entfernt, wodurch die freistehenden Strukturen entstehen. Da das Belichtungsmuster bei der EBL definiert wird, ist eine genaue Positionierung der Struktur auf dem Substrat möglich. Analog zu den anderen, mittels EBL hergestellten, Strukturen wurden auch die Arrays von direkt aufgedampften Kegeln mit Perioden von 250 nm bis zu mehreren μm gefertigt. REM-Bilder typischer Arrays von Strukturen in quadratischer Anordnung mit Periode $P = 2 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$, 500 nm und 250 nm befinden sich in Abb. 3.24b). Die auf diese Weise hergestellten Kegel haben ein hohes Aspektverhältnis (>1). Während der Basisdurchmesser des Kegels gleich dem Durchmesser des PMMA-Loches ist, hängt die Höhe des Kegels nur mittelbar von der Dicke der angebrachten Goldschicht ab. Der Basiswinkel der Struktur wird durch die Verringerung des PMMA-Loch-Durchmessers pro nm des aufgedampften Materials definiert. Die Verringerungsrate hängt stark von der Aufdampfmethodik und den Aufdampfeinstellungen sowie von dem aufzudampfenden und dem Masken-Material ab. REM-Aufnahmen typischer Gold-Nanokegel mit $D_{\text{base}} = 37 \text{ nm}$, 45 nm und 50 nm befinden sich in Abb. 3.24 c). Das Aspektverhältnis der Strukturen variiert von Probe zu Probe von 1,35 bis 1,8. Die Feineinstellungen des Fabrikationsprozesses sollten noch weiter optimiert werden, um die Herstellung von identischen Strukturen über mehrere Proben zu gewährleisten. Trotz des bis jetzt noch nicht ganz optimierten Prozesses besitzen die Kegel mit hohem Aspektverhältnis sehr interessante optische Eigenschaften und sind vielversprechend für die praktischen Anwendungen.

Die Gold-Nanokegel unterschiedlicher Abmessungen und Aspektverhältnisse, hergestellt in verschiedenen Fabrikationsschemata, wurden optisch untersucht und analysiert. Dabei wurden die Strukturen mittels Dunkelfeld-Spektroskopie, Extinktions-Spektroskopie, Photolumineszenz-Mapping und -Spektroskopie charakterisiert (siehe Kapitel 4.3.3). Für die Analyse der optischen Eigenschaften wurden in der Arbeitsgruppe zahlreiche numerische

Simulationen durchgeführt. Die Kegel mit passenden Eigenschaften wurden je nach Bedarf weiter bearbeitet (eingebettet, funktionalisiert, Kegelspitzen freigelegt, transferiert, Nanoteilchen angebunden usw.) und zur Untersuchung von gekoppelten Teilchen-Nanostruktur Systemen eingesetzt (siehe Kapitel 5).

3.2.7 Nanostrukturen mit erweiterter Geometrie

In den vorherigen Kapiteln wurde die Vielfältigkeit der hergestellten Nanostrukturen mittels EBL und Ionenstrahlätzen demonstriert. Es handelte sich um Strukturen aus Gold. Dank der hohen Flexibilität lassen sich die Fabrikationsschemas für die Herstellung von Strukturen gleicher Geometrie aus fast beliebigen Materialien implementieren. Dabei sind folgende wichtige Aspekte zu beachten: die Materialien sollten eine ausreichende Haftung für die Beschichtung bieten, die maximale Sputterausbeute beim Ionenstrahlätzen unter einem Winkel muss berücksichtigt werden, und bei instabilen Metallen (wie z.B. Silber) sollte die Struktur nach der Herstellung möglichst schnell passiviert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung von Nanostrukturen, wie Ringen, Tassen, Pfosten und Kegeln, aus Kupfer erprobt. Nanokegel aus Silber wurden in der Gruppe erfolgreich mittels unterschiedlicher Methoden (mit HSQ, Aluminiumoxid und Polystyrol-Kolloid-Maske) fabriziert und charakterisiert [41,137].

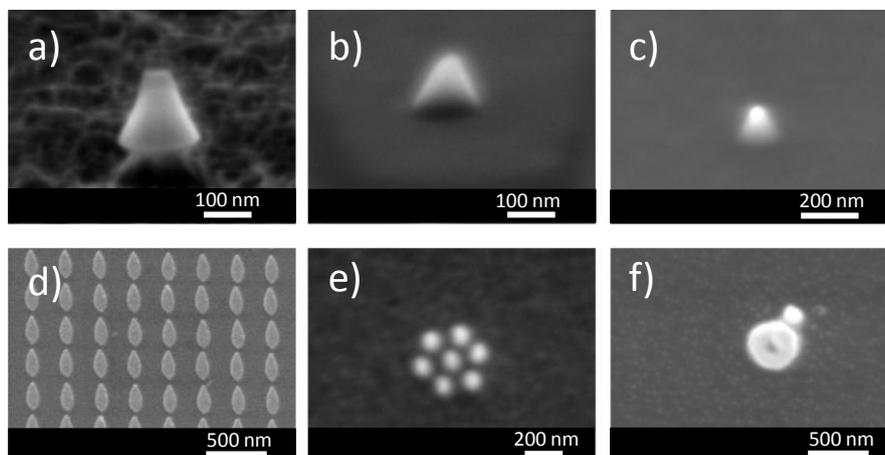


Abb. 3.25: Gold-Strukturen mit erweiterter Geometrie. a) Gold-Nanokegel auf PMMA-Säule, b) Kupfer-Nanokegel, c) Gold-Nanokegel, eingebettet in HSQ, d) Gold-Ellipsen, e) Gold-Heptamer als Erweiterung von Gold-Korrals, f) Gold-Nanoring und -Nanopfosten, getrennt durch eine schmale Lücke.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Fabrikationsschemas und daraus entstandenen Partikelgeometrien ergeben eine gute Basis zur Herstellung der plasmonischen Nanostrukturen.

Die Kombination und Anpassung von verschiedenen Fabrikationsschemas ermöglichen die Herstellung von Nanostrukturen erweiterter Geometrie aus unterschiedlichem Material (z. B. Au, Ag, Cu, Al), die sich auf variablem Untergrund (z. B. Si, Glas, ITO, PMMA) in Umgebung von z. B. Luft, Öl, Wasser, Lack oder Al_2O_3 befinden. REM-Aufnahmen möglicher Ausführungen von Nanostrukturierung sind in Abb. 3.25 dargestellt.

Die Fabrikation von Nanokegeln auf PMMA-Untergrund (Säulen) (siehe Abb. 3.25 a)) eignet sich gut für die Erstellung von Nanopartikeln in einer Lösung oder für den Transfer auf ein anderes Substrat. Die Nanokegel aus Cu (siehe Abb. 3.25 b)) oder Ag gewährleisten die Verschiebung der Plasmonenresonanz der Nanostruktur durch den Wechsel des Materials, ohne die Struktur-Abmessungen zu ändern. Eine Einbettung der Struktur mit darauf folgender Spitzenfreilegung (siehe Abb. 3.25 c)) ist praktisch für eine selektive Funktionalisierung der Nanostruktur (siehe Kapitel 5.3). Die flachen Gold-Ellipsen können für Versuche von Partikel-Schneiden durch fokussierte Ionenstrahlen (FIB) eingesetzt werden (siehe Abb. 3.25 d)). Die Hybridisierung der plasmonischen Moden durch Kopplungseffekte in komplexen Nanostrukturen können mit Hilfe von Gold-Oligomeren (Abb. 3.25 e)) und unterschiedlichen naheliegenden Strukturen (Abb. 3.25 f)) untersucht werden.

4 Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften der hergestellten Gold-Nanostrukturen, wie Nanoringe, Ring-Segmente, Nanokorrals, Nanopfosten und Nanokegel, beschrieben. Untersuchung und Analyse der Eigenschaften von plasmonischen Nanostrukturen, verschiedener Nanopartikeln und chemischer Moleküle erfolgt durch optische Mikroskopie und Spektroskopie in Kombination mit Vermessung ihrer Größe und Geometrie. Das Kapitel fängt mit der knapp gehaltenen Beschreibung von Methoden der optischen Charakterisierung an. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sowie der Simulationen werden ausführlicher dargestellt.

4.1 Geometrische Vermessungen von Gold-Nanostrukturen

Die wichtigste Methode zur Bestimmung der Abmessungen der Nanostrukturen ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM). In der vorliegenden Arbeit wurde ein REM vom Typ Philips XL 30 verwendet. Sowohl die Masken aus HSQ oder Aluminiumoxid als auch die Gold-Nanostrukturen wurden mit Vergrößerungen von 25x bis 500000x analysiert. Dreidimensionale Strukturen wurden zusätzlich unter einem Winkel bis 80° zum Lot gescannt, um ihre Höhe zu bestimmen. Wurden die Proben mit einem von 0° abweichenden Winkel analysiert, so wurde die Messung der Höhe aufgrund der räumlichen Projektion automatisch korrigiert.

Auf nichtleitende Proben (z. B. Glas) sollte für REM-Aufnahmen eine dünne Goldschicht gesputtert werden. Proben, die wieder verwendet oder weiter verarbeitet werden sollten, für die eine Beschichtung nicht erwünscht/möglich war, wurden mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie (AFM – *englisch* atomic force microscope) charakterisiert. Dafür wurde ein AFM (Typ BioMAT™ Workstation der Firma JPK Instruments AG) der AG Prof. F. Schreiber (Institut für Angewandte Physik, Eberhard Karls Universität Tübingen) im Non-Kontakt-Modus verwendet.

4.2 Methoden der optischen Charakterisierung

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden der optischen Charakterisierung von Nanoobjekten sind Dunkelfeld-, Raman- und Extinktions-Spektroskopie, sowie Photolumineszenz- und Fluoreszenz-Mapping und -Spektroskopie. Die Funktionsweise dieser Methoden wird in den nächsten Kapiteln vorgestellt.

4.2.1 Dunkelfeld-Spektroskopie

Bei Bestrahlung von Nanostrukturen mit Licht können kollektive Anregungen von freien Elektronen im Metall, so genannte lokalisierte Oberflächenplasmonen, angeregt werden. Der strahlende Zerfall der Plasmonen kann mittels Dunkelfeld-Mikroskopie detektiert werden. Es handelt sich hauptsächlich um Mie-Streuung des anregenden Lichtes. Eine schematische Darstellung des Dunkelfeld-Aufbaus ist in Abb. 4.1 gezeigt. In der vorliegenden Arbeit wurde ein invertiertes Dunkelfeld-Mikroskop (Eclipse Ti-U) der Firma Nikon in Transmissionsgeometrie verwendet.

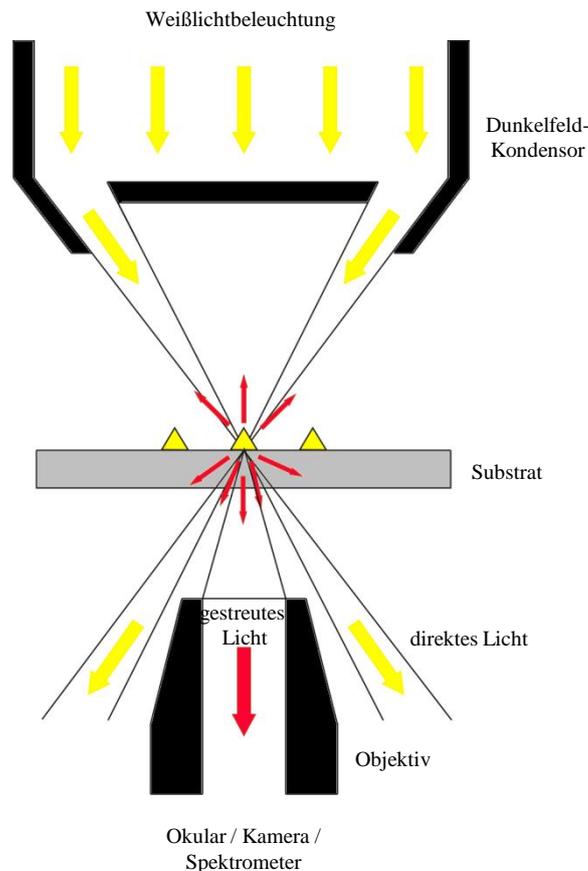


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Dunkelfeld-Mikroskops.

Als Anregungsquelle wurde eine Weißlichtlampe (Halogen Lampe) mit einem über den ganzen sichtbaren Spektralbereich kontinuierlichen Spektrum benutzt. Das nichtpolarisierte Licht wurde über einen speziellen Dunkelfeld-Kondensor mit relativ großer numerischer Apertur (NA 0.80 - 0.95) unter einem flachen Winkel auf die Probenoberfläche fokussiert. Dabei wird der zentrale Bereich des Strahls blockiert und ein hohler Lichtkegel erzeugt. Das direkte Licht wird aufgrund des großen Einfallswinkels nicht vom Objektiv erfasst. Wenn keine Objekte auf der Probe vorhanden sind, ist das Sichtfeld dunkel. Nur wenn das Licht an einem Objekt

gestreut wird (seine Ausbreitungsrichtung geändert wird), kann es in das Objektiv gelangen. Es werden zwei verschiedene Objektive mit 20x (NA 0.5) und 100x (NA 0.33 – 0.85) Vergrößerung verwendet. Das 100x Objektiv kann auch als Öl-Immersions-Objektiv benutzt werden (NA 0.5-1.3). Dadurch wird die numerische Apertur erhöht und Welleninterferenzeffekte vermindert. Das gestreute Licht kann auf verschiedenen Wegen detektiert werden. Am Okular können großflächige Ausschnitte der Probe betrachtet werden. Mit einer CCD-Kamera können die Sichtfelder aufgenommen werden. Die Nanostrukturen werden als helle, farbige Punkte abgebildet, wobei ihre Farbe der spektralen Position der Plasmonenresonanz entspricht. Um eine genauere Aussage über die Plasmonenresonanz der Struktur zu treffen, kann das gestreute Licht zusätzlich mit einem Spektrometer (Ocean Optics QE 65000) analysiert werden. In diesem Fall wird das Licht aus einem Probenbereich (abhängig vom Objektiv) über eine Blende auf den Eintrittspalt des Spektrometers fokussiert. Das Verwenden der Blende ermöglicht es, Spektren von einzelnen Nanostrukturen aufzunehmen. Für die Auswertung der Daten wird das gemessene Streuspektrum mit abgezogenem Hintergrund ($I_{DF} = I_{DF,Struktur} - I_{DF,Substrat}$) durch das Lampenspektrum ebenfalls mit abgezogenem Hintergrund ($I_0 = I_{Lampe} - I_{Dunkelstrom}$) dividiert:

$$I_{scatt} = \frac{I_{DF}}{I_0} \quad (4.1)$$

I_{scatt} ist die resultierende Streuintensität.

4.2.2 Extinktions-Spektroskopie

Um die einzelnen Moden der Plasmonenresonanz (vertikale und horizontale) der Nanostruktur getrennt anzuregen und spektral genau auszumessen, wurden an den Strukturen Extinktions-Messungen durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde ein selbst gebauter optischer Aufbau in der AG von Prof. P. M. Adam (Laboratory of Nanotechnology, Instrumentation and Optics, Université de Technologie de Troyes, Frankreich) in Transmissionsgeometrie verwendet. Eine schematische Darstellung des Extinktions-Aufbaus ist in Abb. 4.2 gezeigt. Dank einem großen Arbeitsabstand des Objektivs war es möglich, die Proben zu kippen. Durch Verwenden von Polarisatoren wurde gezielt orientierte Anregung erreicht. Die Extinktion zeigt eine Abschwächung des Lichtes beim Durchqueren eines Mediums, in unserem Fall das Substrat mit Nanostrukturen. Die Abschwächung des Lichtes wird durch Absorption, Streuung, Beugung und Reflexion verursacht. Da die Beugungseffekte bei Strukturen mit Abmessungen \ll Wellenlänge unbedeutend sind und die Reflexionseffekte durch eine Referenz-Messung

berücksichtigt werden können, gibt die Extinktions-Messung die Absorptions- und Streuungsprozesse wieder. Als Anregungsquelle wird eine Weißlichtlampe mit einem über den ganzen sichtbaren Spektralbereich kontinuierlichen Spektrum benutzt. Das Licht wird durch Objektiv 1 mit 20x Vergrößerung und einer NA von 0,28 (siehe Abb. 4.2) leicht auf die Probenoberfläche fokussiert und mit einem weiteren Objektiv 2 mit 50x Vergrößerung und NA 0,42 erfasst. Zwei parallel orientierte Polarisatoren (Polarisator 1 vor Objektiv 1 und Polarisator 2 nach Objektiv 2) wurden in Beleuchtungs- und Abbildungs-Einrichtungen zusätzlich eingebaut. Durch gleichzeitige Drehung der Polarisatoren um 90° wird entweder TE- (TE - transversal elektrisch, auch s-, oder senkrecht-polarisiertes Licht genannt) oder TM- (TM - transversal magnetisch, auch p-, oder parallel-polarisiertes Licht genannt) polarisiertes Licht durchgelassen. Das TE-polarisierte Licht ist ausschließlich in der Substratebene polarisiert und kann für die Anregung horizontaler Moden der Plasmonenresonanz (in der Substratebene) benutzt werden. Das TM-polarisierte Licht kann sowohl horizontale als auch vertikale (senkrecht zur Probenebene) Moden gleichzeitig anregen, wobei die Gewichtung ihrer Intensität durch Kippen der Probe geändert wird.

Der Probenhalter kann in der Ebene um 180° gedreht werden, und weil der Arbeitsabstand zwischen den zwei Objektiven relativ groß ist, kann die Probe dazu noch von 0° (das einfallende Licht ist senkrecht zu der Probenoberfläche) bis 60° (das einfallende Licht ist um 60° zum Lot geneigt) gekippt werden. Eine solche dreidimensionale Positionierung der Probe, bzw. der Nanostruktur ermöglicht eine selektive Anregung und Detektion.

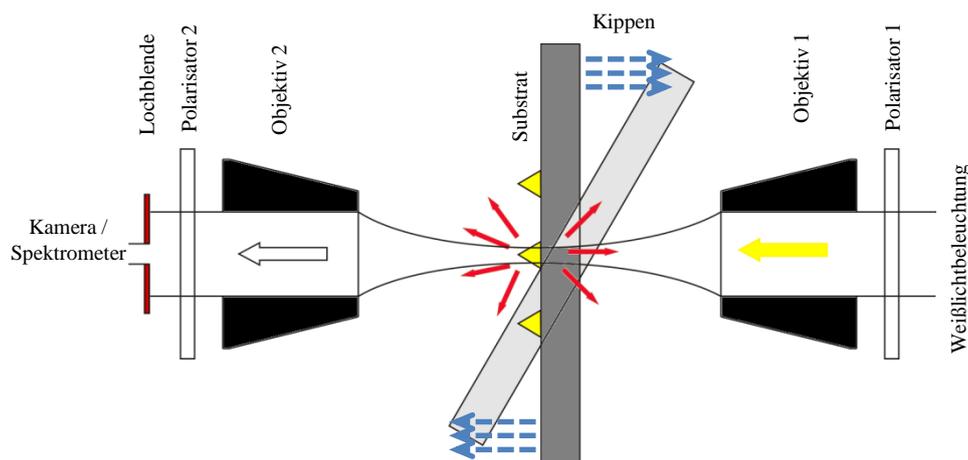


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des Aufbaus für Extinktions-Messungen.

Das Extinktions-Signal der Nanostrukturen kann entweder mit einer CCD-Kamera betrachtet werden oder mit einem Spektrometer (Ocean Optics QE 65000) analysiert werden. Das Signal

eines Probenbereichs (ca. 15 μm im Durchmesser) wird über eine Blende, die hinter dem Polarisator 2 eingebaut wird, mittels einer optischen Faser mit 200 μm Durchmesser auf den Eintrittspalt des Spektrometers fokussiert. Das Extinktions-Spektrum wird als Logarithmus des durch das Substrat gemessenen Lampenspektrums mit abgezogenem Dunkelstrom ($I_0 = I_{Lampe,Substrat} - I_{Dunkelstrom}$) dividiert durch das Transmissions-Spektrum ebenfalls mit abgezogenem Dunkelstrom ($I_T = I_{Trans,Struktur} - I_{Dunkelstrom}$) berechnet:

$$I_{ext} = \log_{10} \frac{I_0}{I_T} \quad (4.2)$$

I_{ext} ist die resultierende Extinktionsintensität.

4.2.3 Photolumineszenz-Abbildung und -Spektroskopie

Mittels Photolumineszenz- (PL) Mikroskopie und Spektroskopie können verschiedene Nanoobjekte nachgewiesen und charakterisiert werden. Die Photolumineszenz ist das Aussenden von Licht eines Materials, das durch Absorption von Photonen (elektromagnetische Strahlung) in einen angeregten Energiezustand gebracht wurde. Bei der PL-Spektroskopie werden die von strahlenden Rekombinationsmechanismen emittierten Photonen detektiert. Sie liegen in der Regel energetisch tiefer als die Anregungs-Photonen, weil ein Teil der absorbierten Energie in nichtstrahlende Prozesse übergeht. Es handelt sich um die so genannte Stokes-Verschiebung. In der vorliegenden Arbeit wurden PL-Eigenschaften von plasmonischen Nanostrukturen sowie von anderen Nanoobjekten, wie Nanokristalle und Quantenpunkte, in Kooperation mit der AG von Prof. A. J. Meixner (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen) in einem selbst gebauten, invertierten, konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop untersucht. Eine schematische Darstellung des Aufbaus für die Photolumineszenz-Messungen ist in Abb. 4.3 gezeigt.

Als Beleuchtungsquelle wurde entweder ein HeNe-Laser mit $\lambda_{exc} = 632,8 \text{ nm}$ oder ein ArKr-Laser mit $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ mit der Leistung von 2-20 μW verwendet, die durch einen Spiegel eingekoppelt werden. Verwendet werden ringförmige Moden höherer Ordnung, die eine vom Ort abhängende Polarisation aufweisen [138,139]. Der Strahl besitzt eine lineare Polarisation in jedem Punkt des Profils, aber mit wechselnder Richtung, je nach Mode und Ort [140,141,142]. Der Laserstrahl durchläuft einen Bandpassfilter, der alle Wellenlängen außer der Anregungswellenlänge blockiert. Der folgende Linearpolarisator lässt nur das Licht mit der fundamentalen Polarisations-Mode durch. So wird ein linear polarisierter Gaußscher Laserstrahl erzeugt, der beim Durchqueren eines Moden-Konverters in ringförmige Moden

höherer Ordnung umgewandelt wird. Für die Erzeugung höherer Moden des ArKr-Lasers wurde ein Flüssigkristall-Moden-Konverter verwendet, während beim HeNe-Laser ein Moden-Konverter aus einer Vierquadrant- $\lambda/2$ -Platte konstruiert wurde. Die Erzeugung höherer Moden beim HeNe-Laserstrahl ist schematisch in Abb. 4.4 a) skizziert.

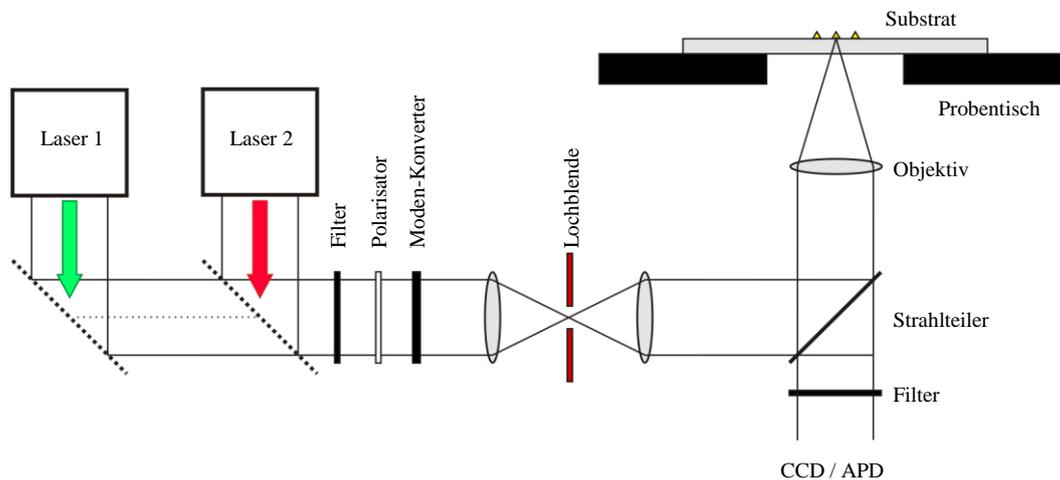


Abb. 4.3: Schematische Darstellung des Aufbaus für Photolumineszenz-Messungen.

Beim Drehen der Vierquadrant- $\lambda/2$ -Platte kann entweder ein radial-polarisierter (RP) oder azimuthal-polarisierter (AP) Laserstrahl erzeugt werden. Das elektrische Feld des AP-Laserstrahls in der Fokusebene ist rein transversal ($E_{xy}(AP)$ steht senkrecht zur optischen Achse). Das elektrische Feld des RP Laserstrahls in der Fokusebene besteht aus longitudinalen $E_z(RP)$ (entlang der optischen Achse) und transversalen $E_{xy}(RP)$ Komponenten und resultiert in einer gaußförmigen Verteilung der Gesamtintensität. Die berechneten Intensitätsquerschnitte der RP und AP Moden für einen 632,8 nm Laserstrahl im Fokus eines Objektivs mit einer NA von 1,25 sind in Abb. 4.4 b) dargestellt.

Um zusätzliche Moden und ungewünschte Bestandteile des Strahles, die an den Grenzflächen des Moden-Konverters entstehen, zu beseitigen, wird der Laserstrahl an einer Lochblende zwischen zwei Linsen fokussiert. In diesem Fall befindet sich lediglich die Fokusregion der gewünschten Mode direkt in der Lochblende, und alle zusätzlichen Moden werden abgeschirmt. In diesem Schritt geht der wesentliche Teil der Laserintensität verloren, jedoch wird eine sehr hohe Reinheit der Mode erreicht. Das Ausblenden von allen zusätzlichen Moden und nicht fokussierten Strahlen mit Hilfe der Lochblende führt zu signifikant verbesserter Auflösung und Bildqualität. Hinter der Lochblende wird der Laserstrahl mit RP oder AP Mode bis zur

Abmessung der Objektivlinse vergrößert, gelangt auf den Strahlteiler und wird durch die Objektivlinse auf die Probenoberfläche fokussiert (Abb. 4.3).

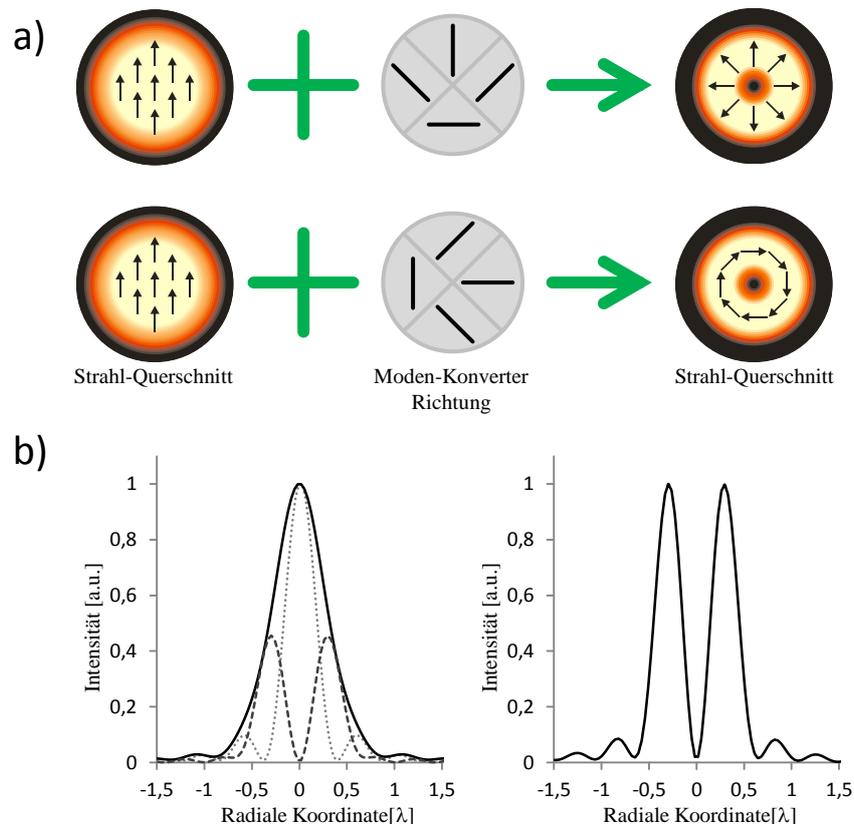


Abb. 4.4: Erzeugung von Laserstrahl-Moden höherer Ordnung. a) Erzeugung der transversalen Komponente von RP (obere Reihe) und AP (untere Reihe) Laser-Moden aus linear-polarisierter Mode (Schematische Darstellung); Pfeile zeigen die Richtung des elektrischen Feldvektors, schwarze Linien geben die schnellen Achsen der Vierquadrant- $\lambda/2$ -Platte an. b) Berechnete Intensitäts-Querschnitte der RP (links) und AP (rechts) Moden für einen 632,8 nm Laserstrahl im Fokus eines Objektivs mit NA 1,25: E_z^2 (Punktlinie) ist die longitudinale Komponente, E_{xy}^2 (Strichlinie) ist die transversale Komponente der Intensität und E^2 (durchgezogene Linie) ist die Gesamtintensität. Für die AP Mode gilt $E^2 = E_{xy}^2$ [143].

Da es sich um ein Öl-Objektiv handelt, können nur transparente Proben untersucht werden, bei denen die zu untersuchenden Strukturen nach oben zeigen (Medien-Grenzen: Objektiv – Öl – Glassubstrat - Strukturen). Die numerische Apertur des Objektivs kann je nach Untersuchung auf 1,25 oder 1,46 eingestellt werden. Die Probenoberfläche wird durch den fokussierten RP oder AP Laserstrahl gerastert. Das transmittierte Licht durchquert den Strahlteiler. Das elastisch gestreute Laserlicht wird durch einen optischen Filter abgeschnitten. Das restliche Signal kann auf verschiedenen Wegen detektiert werden. Das ortsabhängige PL-Signal kann mit einer APD

(*englisch* - single-photon counting avalanche photodiode) abgebildet werden. Die APD zählt die Anzahl der Photonen, die aus dem beleuchteten Bereich der Probe stammen. Eine Spektralanalyse von bestimmten Punkten in der PL-Abbildung kann realisiert werden, indem statt der APD ein Spektrometer mit einer CCD-Kamera angeschlossen wird. Während der Beleuchtung von einem zu untersuchenden Punkt auf der Probe mit dem Laserstrahl werden Spektren aufgenommen. Für die Auswertung der Daten werden die gemessenen PL-Spektren direkt betrachtet. Zusätzlich kann vom gemessenen PL-Spektrum das Hintergrund-Signal abgezogen werden.

4.2.4 Fluoreszenz-Messungen

Die Untersuchungen an fluoreszierenden Objekten (wie z. B. Farbstoff-Molekülen, bio- und medizinisch relevanten fluoreszenzmarkierten Objekten, Quantenpunkten) können sehr effizient mittels Fluoreszenz-Spektroskopie durchgeführt werden. Für die Fluoreszenz-Messungen wurde der im Kapitel 4.2.1 beschriebene Dunkelfeld-Aufbau verwendet. In Unterschied zur elastischen Streuspektroskopie reicht die Intensität der Weißlichtlampe nicht aus, um die Farbstoffe anzuregen. So wurde der Aufbau durch Ankoppeln einer anderen Anregungsquelle (Intensilight, Fa. Nikon) erweitert. Die schematische Darstellung des Aufbaus für Fluoreszenz-Messungen ist in Abb. 4.5 dargestellt. Die Intensilight ist eine spezielle Quecksilberlampe, die für Fluoreszenz-Anregung geeignet ist. Die Lichtintensität kann über einen Graufilter eingestellt werden. Zunächst wird das Licht der Intensilight mit einem Anregungsfilter gefiltert, so dass die Wellenlängen von 450 nm bis 500 nm durchgelassen werden. Der gefilterte Strahl gelangt auf den Strahlteiler und wird durch die Objektivlinse auf die Probenoberfläche fokussiert. Es wird in Reflexion gearbeitet, deshalb können sowohl transparente Glas-Proben als auch undurchsichtige Si-Proben charakterisiert werden. Allerdings müssen bei den Si-Substraten die Strukturen nach unten positioniert werden. Die Detektion erfolgt, indem das reflektierte Licht von der Probe wieder mit dem Objektiv erfasst wird, einen Strahlteiler durchquert und mit einem Bandfilter für die Wellenlängen von 500 nm bis 550 nm durchgelassen wird. Im Gegensatz zum Aufbau für die Dunkelfeld-Messungen sollte hier die numerische Apertur des 100x Objektivs maximal geöffnet sein (NA 0,85 sowie NA 1,3 in Öl bei Glas-Proben mit Strukturen nach oben), damit mehr Signal von der Probe gesammelt wird. Das großflächige Sichtfeld der Probe kann genauso wie im Fall des Dunkelfeld-Aufbaus am Okular und/oder mit einer CCD-Kamera betrachtet werden.

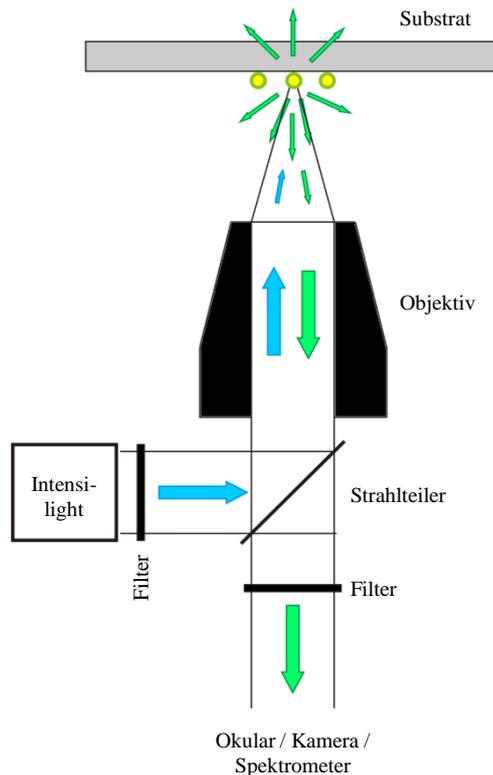


Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Aufbaus für Fluoreszenz-Messungen.

Das Fluoreszenz-Signal kann ebenso spektral und ortsabhängig gemessen werden, jedoch nur in dem durch den Sperrfilter zugelassenen spektralen Bereich. Für die Auswertung der Daten werden die Fluoreszenz-Abbildungen und Spektren ohne Korrektur verwendet.

4.2.5 Raman-Spektroskopie

Die Einsatzmöglichkeiten der Raman-Spektroskopie umfassen den Nachweis und die Analyse einfacher Atome oder Biomoleküle bis hin zu komplexen Materialien. Unter Raman-Streuung versteht man unelastische Streuung an Molekülen. Sie geschieht, indem ein Teil der Energie eines Photons auf das streuende Molekül übertragen wird, was eine Änderung von Rotations- und/oder Schwingungsenergie des Moleküls hervorruft. In der vorliegenden Arbeit wird Stokes-Raman-Streuung (Stokes-Verschiebung) untersucht, wo die Energie des emittierten Photons kleiner als die des anregenden Photons ist. Der Teil der unelastisch gestreuten Photonen ist um mehrere Größenordnungen geringer als der Teil des elastisch gestreuten Lichtes (Rayleigh-Streuung). Die Raman-Empfindlichkeit kann jedoch durch oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS – *englisch* surface enhanced Raman scattering) deutlich gesteigert werden. Die Raman-Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem LabRam HR Aufbau der Firma Horiba Jobin Yvon der AG Prof. F. Schreiber durchgeführt.

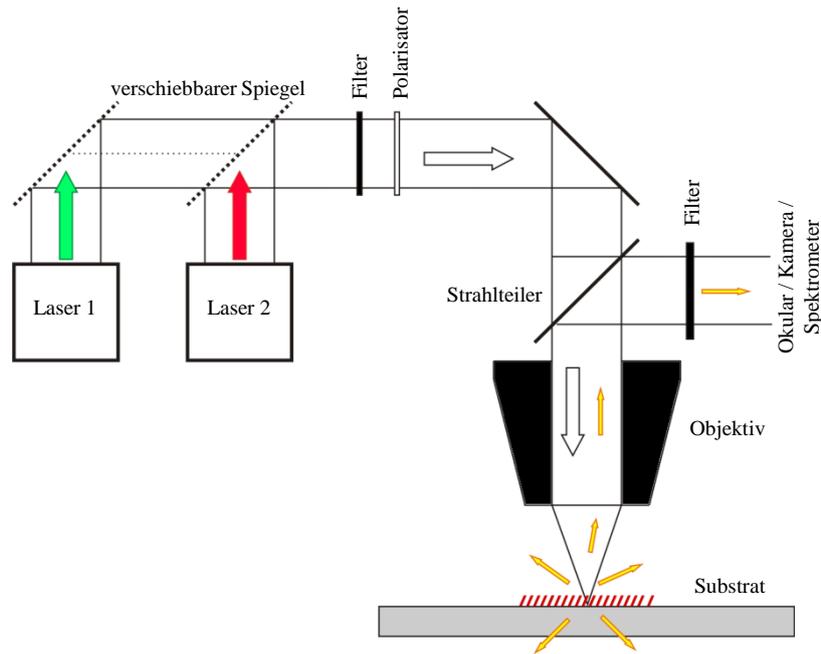


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des Aufbaus für Raman-Messungen.

Die schematische Darstellung des Aufbaus für Raman-Messungen ist in Abb. 4.6 dargestellt. Angeregt wurde mit einem HeNe-Laser (Wellenlänge 633 nm) oder einem Nd:YAG-Laser (Wellenlänge 532 nm) mit der maximalen Leistung von 17 mW und 50 mW. Das Anregungslicht wird je nach Laserwellenlänge gefiltert und durch einen Polarisator linear polarisiert. Der linearpolarisierte Gaußsche Strahl gelangt auf einen Strahlteiler und wird durch eine Objektivlinse auf die Probenoberfläche fokussiert. Es können 3 unterschiedliche Objektive verwendet werden: 10x mit NA 0,25, 50x mit NA 0,5 und 100x mit NA 0,9. Die höchste Ortsauflösung kann mit dem 100x Objektiv erreicht werden, dabei beträgt der Fokusbereich auf der Probenoberfläche etwa 1 μm .

Die Probe wird auf einem beweglichen Probenstisch befestigt. Zusätzlich ist eine Kühlung der Probe bis zu $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mittels einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kammer möglich. Das Raman-Mikroskop ist mit einem Okular und einer Kamera ausgestattet, so dass der Anregungsstrahl auf eine genaue Position der Probe fokussiert werden kann. Außerdem kann eine Abbildung des Raman-Signals auf der Probe (die Amplitude bei einer bestimmten Wellenlänge (Raman-Peak) oder die Gesamtintensität in Abhängigkeit der Position) durch die gesteuerte Rasterung realisiert werden. Das elastisch gestreute Licht wird durch einen Sperrfilter blockiert, so dass nur das rotverschobene Raman-Signal mit einem Spektrometer und einer CCD-Kamera detektiert werden kann.

4.3 Optische Eigenschaften von plasmonischen Gold-Nanostrukturen

Bestimmung und Beeinflussung von Plasmonenresonanzen sowie räumliche Lokalisierung elektromagnetischer Felder mittels metallischer Nanostrukturen sind wesentliche Aufgaben der Plasmonik [144]. Außerdem spielt die Fokussierung des Lichtes unter die Beugungsgrenze eine wichtige Rolle in zahlreichen Anwendungen, wie z. B. oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (SERS) [80], biochemischer Sensorik [145], optischer Rasternahfeld-Mikroskopie (*englisch* – scanning near-field optical microscopy, SNOM) [146], Nanolichtquellen [147], Metamaterialien [148] oder nichtlinearer Optik [149]. In den meisten dieser Anwendungen werden durch Wechselwirkung zwischen Licht und metallischen Nanostrukturen (lokalisierte) Oberflächenplasmon-Polaritonen erzeugt. Die Anregung der Plasmonen wird durch ein resonant erhöhtes elektromagnetisches Nahfeld im aktiven Bereich der Nanostruktur begleitet. Für Nanoteilchen unterschiedlicher Form und Abmessungen wie Nanostäbchen [150], Nanoscheiben [151], Nanokegeln [140], Nanomuscheln [152], dreieckigen Strukturen [153], Bow-tie Nanoantennen [154], Nanoringen [124], Split-Ringen [155] und vielen anderen wurden die Plasmonenresonanzen gründlich untersucht.

In der vorliegenden Arbeit werden die optischen Eigenschaften von ringförmigen Gold-Nanostrukturen, Gold-Nanopfosten und Gold-Nanokegeln im Hinblick auf potenzielle Anwendungsmöglichkeiten systematisch untersucht und analysiert.

Plasmonische Eigenschaften von Gold-Nanoringen werden hier im Gegensatz zu bekannter Literatur unter Anregung mit sowohl linear als auch zylindrisch polarisiertem Licht untersucht. Dabei soll herausgefunden werden, welche Moden der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz der Nanostrukturen im sichtbaren spektralen Bereich angeregt werden können. Außerdem wird eine zusätzliche axiale Mode erwartet, die durch eine 3D Messung nachgewiesen werden soll. Durch selektive Anregung individueller Plasmon-Moden soll eine Anwendung von Gold-Nanoringen zur Bestimmung der Fokus-Abmessungen bei PL-Untersuchungen erzielt werden. Eine Einführung von Gaps in Gold-Nanoringen kann zur Verstärkung der Kopplung zwischen verschiedenen plasmonischen Moden führen. Um solche Kopplungseffekte zu erforschen, wurden Ring-Segmente untersucht. Dabei wird neben den transversalen und longitudinalen Dipol-Moden eines individuellen Segments eine polarisationsabhängige Kopplungs-Mode erwartet. Durch Verwendung von Gold-Nanokorrals mit rotationssymmetrischen einzelnen Bestandteilen (Nanopfosten) soll eine spektrale Überlappung der transversalen und longitudinalen Dipol-Moden individueller Pfosten erreicht

werden. Das erleichtert die Bestimmung der Kopplungs-Mode durch Reduzierung der Anzahl von Moden individueller Bestandteile. Die Ring-Segmente und Nanokorrals sollen als ein anschauliches Model für die Analyse der optischen Eigenschaften von komplexen plasmonischen Nanostrukturen dienen.

Allerdings können Gold-Nanopfosten herstellungsbedingt in mehrere Richtungen Asymmetrie besitzen, was zur Entstehung mehrerer Plasmon-Moden führt. Deshalb werden die optischen Eigenschaften von Gold-Nanopfosten unterschiedlicher Geometrie unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen systematisch analysiert. Darüber hinaus werden die Bedingungen für eine spektrale/örtliche Trennung sowie Überlapp einzelner plasmonischer Moden herausgefunden, die eine Charakterisierung der Feldverteilung im Fokus des zylindrisch polarisierten Lichts gewährleisten.

Gold-Nanokegel weisen ebenso dreidimensionale plasmonische Moden auf, und dienen als eine Nanoantenne mit stark lokalisierter Feldüberhöhung. Optische Untersuchungen von Gold-Nanokegeln unterschiedlicher Geometrie durch 3D-Messungen unter Anregung mit unpolarisiertem, linear polarisiertem sowie zylindrisch polarisiertem Licht sollen eine vollständige Analyse der optischen Eigenschaften liefern, die in dieser Arbeit erstmalig zusammengefasst wird.

4.3.1 Ringförmige Gold-Nanostrukturen

In diesem Kapitel werden optische Eigenschaften von zweidimensionalen, symmetrischen Nanostrukturen diskutiert. Dabei werden zuerst, basierend auf geschlossenen ringförmigen Strukturen, Split-Ring Resonatoren aus individuellen plasmonisch gekoppelten Ring-Segmenten und schließlich Korrals entwickelt (Abb. 4.7). Das Ersetzen von Nanoringen durch Ring-Segmente und Nanokorrals ermöglicht eine spektrale Verschiebung und Hybridisierung der plasmonischen Moden sowie eine Entstehung der Kopplung und Hotspots zwischen den Bestandteilen.

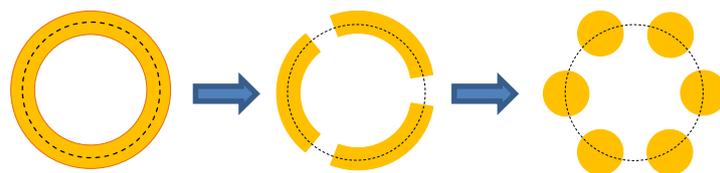


Abb. 4.7: Entwicklung der plasmonischen Struktur von einem Nanoring über Ring-Segmente zu Nanokorrals.

Die ringförmigen Gold-Nanostrukturen sind durch Anpassung ihrer Gestaltung zur Anregung der plasmonischen Moden, sowohl mit linear-polarisiertem Licht als mit ringförmigen Moden höherer Ordnung (azimutal- und radial-polarisiertem Laserstrahl), interessant. Diese komplexen Strukturen weisen eine Vielzahl von Resonanzen auf, die ein detailliertes Erforschen der plasmonischen Natur erfordern.

4.3.1.1 Nanoringe: Vielfalt optischer Besonderheiten

Metallische Nanoringe (NR) weisen dank ihrer achsensymmetrischen Form und elektromagnetischen Feldverteilung eine Vielfalt optischer Besonderheiten auf [156,157]. Wenn der Ring sich in einem externen elektromagnetischen Feld mit bestimmter Polarisation befindet, können unterschiedliche dipolare und multipolare Plasmonenresonanzen angeregt werden [158]. Die Wellenlänge der Plasmonenresonanz hängt stark von der Größe, der Form, der chemischen Zusammensetzung und der Umgebung ab und kann über den ganzen sichtbaren und infraroten spektralen Bereich eingestellt werden. Die relativ einfache Einstellbarkeit der Resonanzwellenlänge ermöglicht die Anwendung der Nanoringe in verschiedenen wissenschaftlichen Gebieten wie z. B. Mikromagnetik, Nanophotonik, Biosensorik, Wellenleiter und Nanoemitter [159,160,161].

Die plasmonischen Eigenschaften solcher ringförmiger Strukturen wurden beschrieben als elektromagnetische Hybridisierung zwischen den Plasmonen einer Nanoscheibe und eines Nanoloches, woraus sich zwei Resonanzmoden ergeben [57,124,160,162]. Man unterscheidet zwischen einer Bonding-Mode und einer Antibonding-Mode.

Die Verteilung der Oberflächenladung auf dem Ring im Fall der Bonding-Mode hat das gleiche Vorzeichen an den inneren und äußeren Flanken des Ringes, was zu einer Resonanz im infraroten Bereich führt. Die Oberflächenplasmonenresonanz in sichtbarem Bereich (Antibonding-Mode) kann durch die Kopplung der Oberflächenladungen an den inneren und äußeren Flanken des Ringes erklärt werden (siehe Einfügung in Abb. 4.8). Die Oberflächenladungen haben umgekehrte Vorzeichen. Deshalb wird die Antibonding-Mode überwiegend durch die Breite des Ringes und weniger durch den Ringdurchmesser bestimmt. Typische Extinktions-Spektren von Ringen variabler Breite sind in Abb. 4.8 dargestellt. Die Daten sind aus [124] entnommen, wobei die Abmessungen des schmalsten Ringes den von uns hergestellten entsprechen. Eine zusätzliche Resonanz wird im sichtbaren Bereich erwartet bei Anregung mit axial polarisiertem Feld bei einer endlichen Höhe des Ringes. Sofern es uns bekannt ist, wurde diese Resonanz in bisherigen Untersuchungen nicht erforscht.

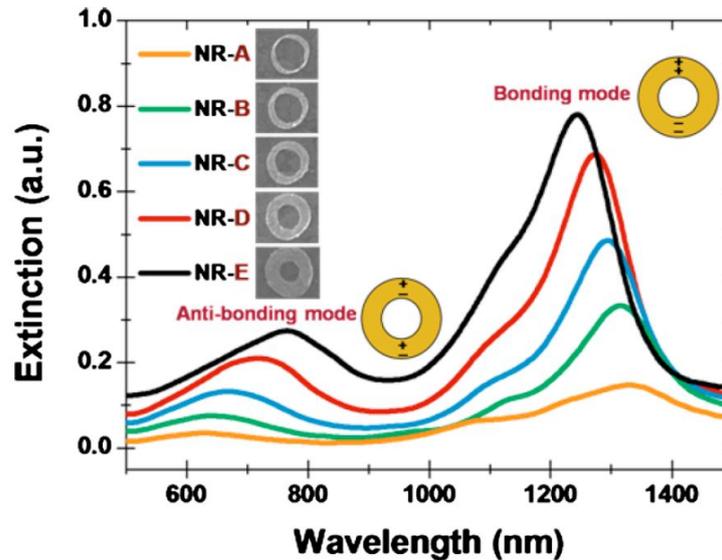


Abb. 4.8: Gemessene Extinktions-Spektren von Arrays aus Gold-Nanoringen mit den Abmessungen von $D_z = 500$ nm, $H = 50$ nm und variabler Breite von 55 nm bis 199 nm. Die Einfügungen zeigen die Verteilung der Oberflächenladung bei den Bonding- und Antibonding-Moden. Die Spektren stammen aus [124].

Ferner wurde in den meisten Untersuchungen unpolarisiertes oder linear polarisiertes Licht als Anregungsquelle verwendet [160,163]. In einem theoretischen Artikel [57] wurden die Eigenschaften der Nanoringe unter der Anregung mit einem fokussierten Gauß-Strahl sowie mit zylindrisch polarisierten Strahlen (*englisch* - cylindrically polarised vector beams (CVBs)) analysiert. Dazu zählen die ringförmigen Moden höherer Ordnung wie radial-polarisierte (RP) oder azimutal-polarisierte (AP) Laserstrahlen.

In der vorliegenden Arbeit werden die optischen Eigenschaften von Gold-Nanoringen unterschiedlicher Geometrie unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen untersucht [164]. Die Arrays aus Gold-Nanoringen wurden in quadratischer Anordnung auf einem Glas-Substrat mit 50 nm ITO-Schicht hergestellt. Die Fabrikationsschemas bei Verwendung von HSQ-Lack und Ionenstrahlätzen sowie bei Verwendung von PMMA-Lack und Lift-off (siehe Kapitel 3.2.2) wurden erfolgreich für die Erzeugung von Nanostrukturen mit gleichen Abmessungen eingesetzt. Daraus entstanden Nanostrukturen mit einer Höhe von 50 nm, einer Breite von 50 nm und variablem zentralen Durchmesser von 250 nm bis 850 nm. REM-Aufnahmen typischer untersuchter Gold-Nanoringe mit $D_z = 250$ nm, 450 nm, 650 und 850 nm sind in Abb. 4.9 gezeigt.

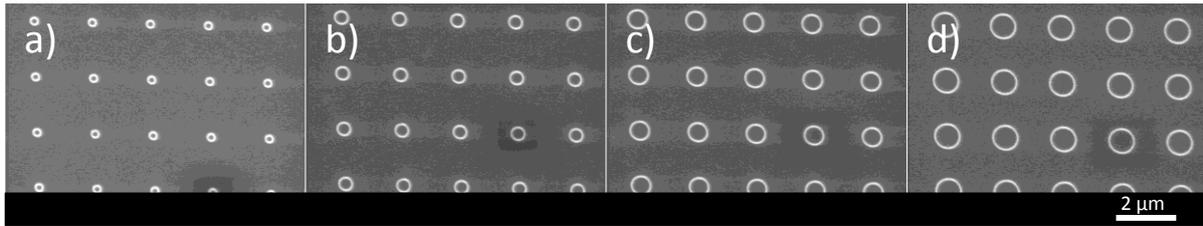


Abb. 4.9: REM-Aufnahmen (Draufsicht) von Gold-Nanoringen auf einem ITO-Glas-Substrat, hergestellt mittels EBL mit $H = 50$ nm, $B = 50$ und variablem nominellen D_z von a) 250 nm, b) 450 nm, c) 650 nm und d) 850 nm.

Die Streuspektren der einzelnen Nanoringe wurden in einem Dunkelfeld-Aufbau (beschrieben im Kapitel 4.2.1) gemessen. Den veröffentlichten theoretischen und experimentellen Artikeln nach besitzen Gold-Nanoringe zwei Plasmonenresonanzen im sichtbaren und infraroten Bereich [124]. Wegen der spektralen Begrenzung unseres Dunkelfeld-Aufbaus (max. ca. 900 nm) war es nur möglich, die Antibonding-Mode zu messen.

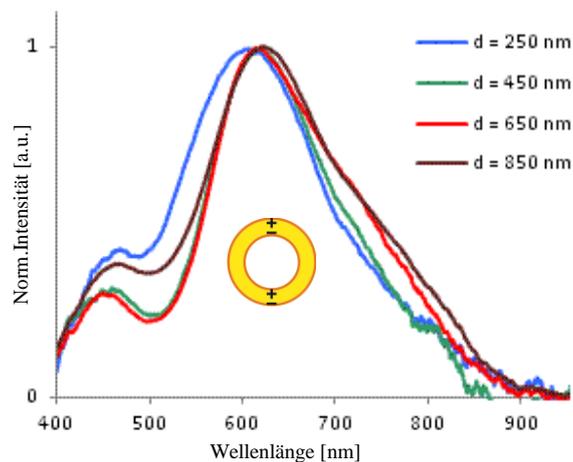


Abb. 4.10: Gemessene Streuspektren von einzelnen Gold-Nanoringen aus Abb. 4.9. Die Einfügung zeigt die Verteilung der Oberflächenladungen.

Die gemessenen Streuspektren von Gold-Nanoringen mit $D_z = 250$ nm, 450 nm, 650 nm und 850 nm (gezeigt in Abb. 4.9) sind in Abb. 4.10 dargestellt. Für Ringe gleicher Breite wurden identische Resonanzen beobachtet (618 nm), unabhängig vom Ringdurchmesser. Die Plasmonenresonanz des Nanorings mit $D_z = 250$ nm beträgt 606 nm und ist leicht blauverschoben im Vergleich zu den restlichen Ringen. Dieser Ring ist jedoch ein wenig schmaler (46 nm). Diese spektrale Verschiebung bestätigt die Abhängigkeit der Antibonding-Mode von der Breite des Ringes.

Wie schon erwähnt, wird eine zusätzliche Mode (axiale Mode) im sichtbaren Bereich erwartet, wenn die Anregung achsenparallel orientiert ist. Die axiale Mode kann durch die Kopplung

zwischen der Oberflächenladung an der oberen und unteren Seite des Ringes erklärt werden. Um die axiale Mode nachzuweisen, wurden die Strukturen in einem winkelabhängigen Extinktions-Aufbau (beschrieben im Kapitel 4.2.2) von Prof. Dr. M. Fleischer untersucht. Die Spektren eines Arrays aus Ringen mit $H = 50 \text{ nm}$, $B = 50 \text{ nm}$ und $D_z = 450 \text{ nm}$, aufgenommen mit TE- und TM- polarisiertem Licht, wobei die Probe von 0° (senkrechter Lichteinfall) bis 60° gekippt wurde, sind in Abb. 4.11 dargestellt.

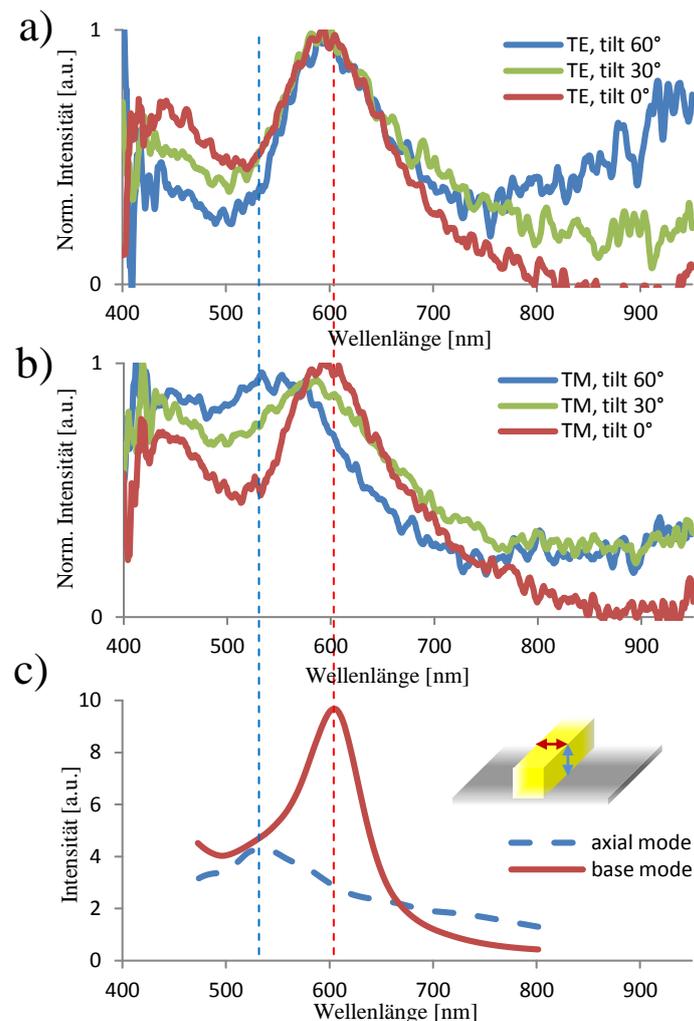


Abb. 4.11: Gemessene Extinktions-Spektren von Gold-Nanoringen ($H = 50 \text{ nm}$, $B = 50 \text{ nm}$ und $D_z = 450 \text{ nm}$) unter Anregung mit a) TE- und b) TM-polarisiertem Licht bei Kippen der Probe um 0° , 30° und 60° relativ zum Lichteinfall, gemessen von Prof. Dr. M. Fleischer. c) Simulierte Streuspektren eines unendlichen Stabes (auf einem ITO-Glas-Substrat, mit einer Breite gleich dem Ring-Querschnitt) unter Anregung mit senkrecht (blaue Strichlinie) und parallel (rote durchgezogene Linie) polarisiertem elektromagnetischen Feld, simuliert von C. Schäfer. Die Einfügung zeigt die Polarisationsrichtung des Anregungsfeldes [164].

Bei der Anregung der Strukturen mit TE-polarisiertem Licht (in der Substratebene) wird nur die Antibonding-Mode angeregt (Abb. 4.11 a)), die bei ~ 600 nm resonant ist, während bei der Anregung mit TM-polarisiertem Licht (senkrechte und parallele Komponenten zur Substratebene) sowohl die Antibonding-Mode als auch die axiale Mode angeregt werden. Das resultierende Signal stellt eine Überlagerung beider Moden dar. Die Gewichtung der Intensität der einzelnen Moden kann durch Änderung des Einfallswinkels variiert werden. Bei steigendem Einfallswinkel überwiegt die axiale Mode, die bei ~ 535 nm resonant ist (Abb. 4.11 b)).

Zur Deutung der spektralen Position der Plasmonenresonanzen des Gold-Nanoringes in unterschiedlich polarisiertem elektromagnetischem Feld wurden die gemessenen Extinktions-Spektren mit Simulationen (durchgeführt von C. Schäfer aus der AG Prof. D. P. Kern) verglichen. Dazu wurde ein kommerzielles Simulationsprogramm, COMSOL Multiphysics, welches auf der Finite-Elemente-Methode basiert, verwendet. Die Plasmon-Moden der Ring-Strukturen im sichtbaren Bereich entstehen hauptsächlich aus der Anregung des Ring-Querschnitts (Breite und Höhe) und hängen kaum vom Ringdurchmesser ab. Aus diesem Grund können die Plasmonenresonanzen des Rings näherungsweise als diejenige eines unendlichen Gold-Stabs mit der Höhe und Breite des Ringes berechnet werden. Der Gold-Stab wurde mit abgerundeten Kanten auf ITO modelliert. Der Brechungsindex von Gold für die Simulationen wurde aus [49] entnommen und der Brechungsindex von ITO aus [165]. Als Anregungsquelle wurde ein elektromagnetisches Feld eingesetzt, mit zwei zu einander senkrecht gerichteten Polarisierungen und mit den Wellenlängen von 480 nm bis 800 nm. Das wellenabhängig gestreute Licht wurde im Fernfeld erfasst. Die simulierten Spektren sind in Abb. 4.11 c) dargestellt. Die simulierte axiale Mode weist bei 535 nm eine Resonanz auf und ist 2,25-mal schwächer als die Antibonding-Mode, die bei 607 nm eine Resonanz hat. Die Simulationen stimmen mit den Streu- und Extinktions-Messungen gut überein. So wird in den Dunkelfeld-Messungen aufgrund der winkelbegrenzten Detektion hauptsächlich die Antibonding-Mode erfasst, während in den Extinktions-Messungen beide Moden gut zu erkennen sind. Die Unterscheidung zwischen der Antibonding-Mode und der axialen Mode in einem Stab ist zwar nur eine Näherung, aber die Simulation bestätigt unsere Deutung der einzelnen Plasmon-Moden im Gold-Nanoring.

Darüber hinaus bietet die spektrale Unterscheidung der Moden eine Möglichkeit, die einzelnen Plasmon-Moden selektiv anzuregen. Die selektive Anregung kann sowohl spektral als auch geometrisch geschehen, indem die Anregung durch ein elektromagnetisches Feld (Licht) bestimmter Wellenlänge und Polarisierung stattfindet. Genau diese Effekte werden bei den

Messungen der Photolumineszenz (PL) an den Gold-Nanoringen ausgenutzt. Die Antibonding-Mode eines Ringes kann effektiv angeregt werden, indem die Struktur mit einem He-Ne Laserstrahl (632,8 nm), dessen Wellenlänge in der Nähe ihrer Resonanz liegt, (selektiv spektral) sowie quer zu der Ringbreite (selektiv geometrisch) bestrahlt wird.

Die PL von Gold-Nanoringen wurde in Kooperation mit der AG Prof. A. J. Meixner von S. Jäger in einem selbst gebauten invertierten konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (beschrieben im Kapitel 4.2.3) unter Verwendung von ringförmigen Moden höherer Ordnung untersucht.

Die Halbwertsbreite der longitudinalen Komponente $E_z(\text{RP})$ des fokussierten radial-polarisierten (RP) Laserstrahls ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$, $\text{NA} = 1,25$) beträgt laut Simulationen 235 nm. Der Durchmesser der Intensitäts-Maxima der transversalen ringförmigen Komponente E_{xy} sowohl des radial-polarisierten als auch des azimuthal-polarisierten (AP) Laserstrahls beträgt 380 nm, die Halbwertsbreite der transversalen ringförmigen Komponente ist 190 nm (siehe Abb. 4.4 b)).

Die PL-Abbildungen kommen zustande, indem die Gold-Nanostrukturen durch den Fokus eines radial-polarisierten (RP) oder azimuthal-polarisierten (AP) Laserstrahls ($\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$; $\text{NA} = 1,25$; Anregungsleistung $20 \mu\text{W}$) gerastert werden. REM-Aufnahmen gemessener Gold-Nanoringe mit den Abmessungen von $H = 50 \text{ nm}$, $B = 50 \text{ nm}$ und im REM bestimmten zentralen Durchmessern von 363 nm bis 738 nm sind in Abb. 4.12 c) dargestellt.

Wie in Abb. 4.4 (Kapitel 4.2.3) gezeigt wurde, besteht das elektrische Feld des RP Laserstrahls in der Fokusebene aus longitudinalen $E_z(\text{RP})$ (entlang der optischen Achse) und transversalen $E_{xy}(\text{RP})$ Komponenten. Laut den durchgeführten Messungen und Simulationen hat die Antibonding-Mode der Plasmonenresonanz des Nanoringes (bei 607 nm) jedoch besseren spektralen Überlapp zur Laserwellenlänge als die axiale Mode (bei 535 nm). Das elektrische Feld des AP Laserstrahls in der Fokusebene ist rein transversal ($E_{xy}(\text{AP})$ steht senkrecht zur optischen Achse). Demzufolge führt die Anregung des Ring-Querschnitts durch transversale Komponenten $E_{xy}(\text{RP})$ und $E_{xy}(\text{AP})$ zu Erzeugung von einer hohen PL-Intensität, während die bei 535 nm resonante axiale Mode weniger effektiv mit der Laserwellenlänge von 632,8 nm angeregt werden kann. Das PL-Signal kommt überwiegend dann zustande, wenn die transversalen Komponenten des elektrischen Feldes im Fokus des Laserstrahls senkrecht zur Ringbreite stehen.

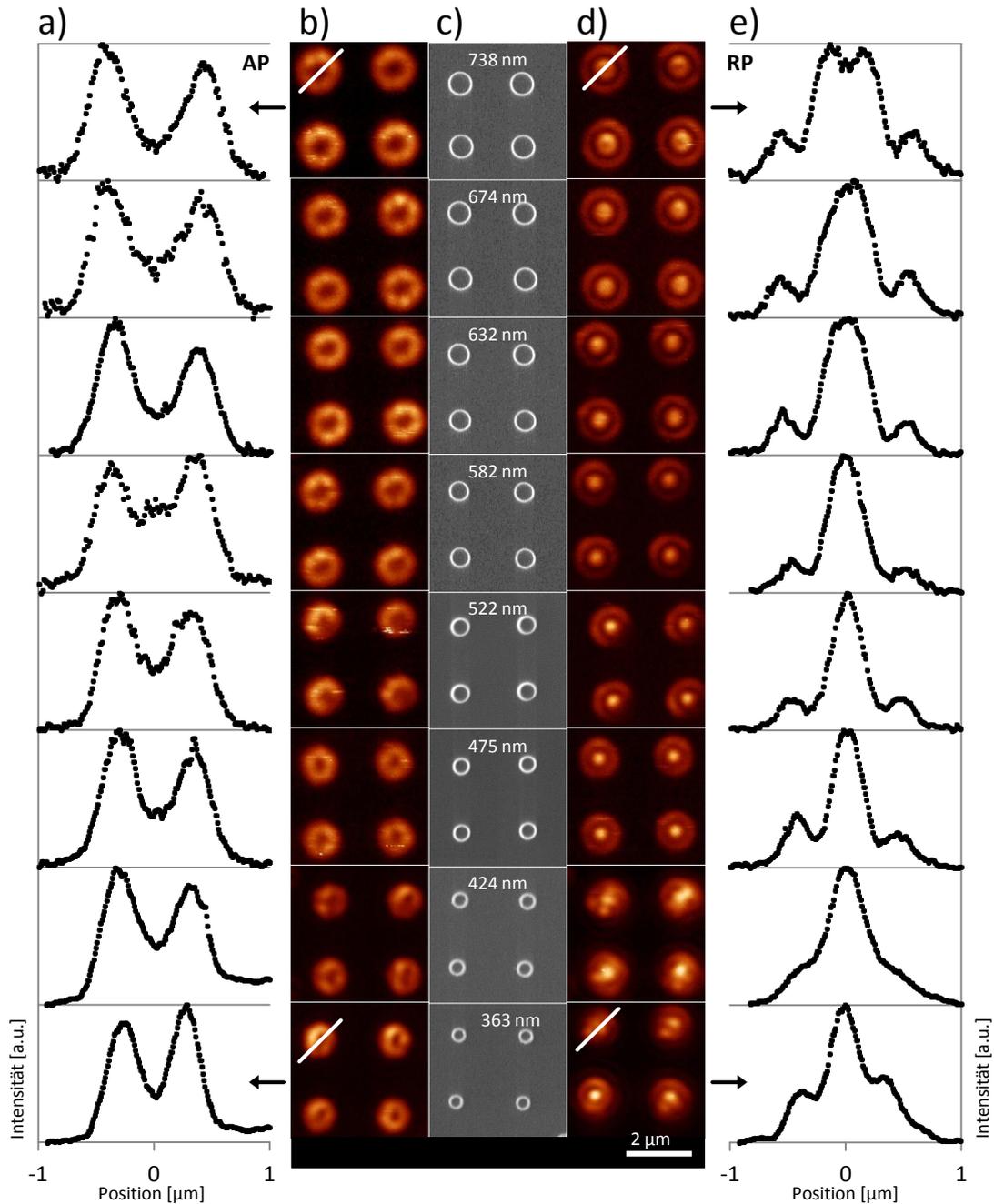


Abb. 4.12: Zusammenhang zwischen dem Durchmesser des Rings und der Verteilung der Photolumineszenz-Intensität am Ring unter Anregung mit AP und RP Laserstrahl. Individuell normierte PL-Abbildungen der Ringe und deren Querschnitte mit AP Laserstrahl a, b) sowie mit RP Laserstrahl d,e). c) REM-Aufnahmen (Draufsicht) gemessener Gold-Nanoringe mit den Abmessungen von $H = 50 \text{ nm}$, $B = 50 \text{ nm}$ und zunehmendem zentralen Durchmesser von 363 nm bis 738 nm [164].

Die PL-Abbildungen von Gold-Nanoringen (2×2 Arrays) (aufgenommen von S. Jäger) unter Anregung mit AP und RP Laserstrahl sind in Abb. 4.12 b) und d) illustriert. REM-Aufnahmen

dazugehöriger Ringe befinden sich in Abb. 4.12 c), wobei die Maßstabskala zu allen Abbildungen in Abb. 4.12 b), c), d) gehört. Die PL-Querschnitte individueller Ringe unter Anregung mit AP und RP Laserstrahl sind in Abb. 4.12 a) und e) gezeigt. Um die PL-Querschnitte der Nanoringe deutlich darzustellen, wurden sie normiert und zentriert.

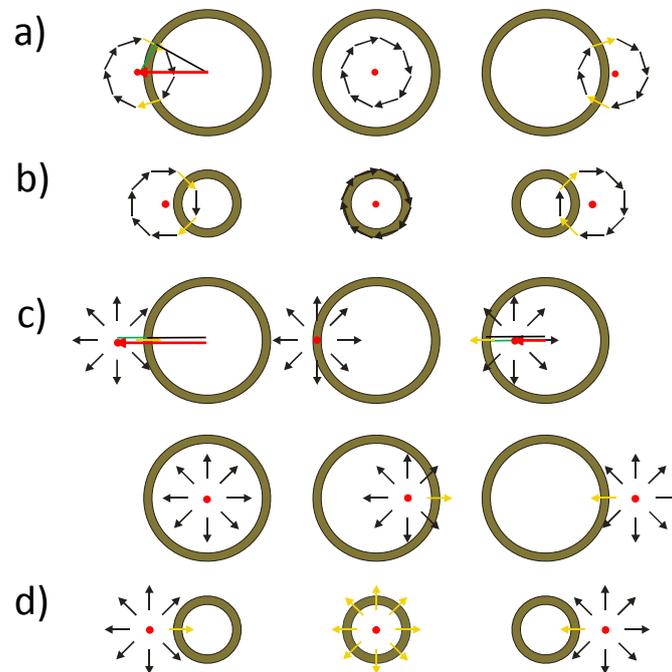


Abb. 4.13: Entstehung des PL-Signals von Gold-Nanoringen, gerastert mit a,b) AP und c,d) RP Laserstrahl anhand der Ringe mit 738 nm Durchmesser in a,c) und 363 nm Durchmesser in b,d).

Das PL-Signal der Nanoringe, gerastert mit dem AP Laserstrahl, stellt einen Ring dar, dessen Durchmesser mit dem Durchmesser des abgebildeten Nanorings wächst. Wenn die Nanoringe mit dem RP Laserstrahl gerastert werden, kann das PL-Signal bei einer Positionierung des Lasers in der Mitte des Ringes maximiert oder minimiert werden, abhängig vom örtlichen Überlapp zwischen Fokus und Ring. Um die Intensitätsverteilung der PL-Abbildungen von Gold-Nanoringen zu erklären, soll die Entstehung des PL-Signals analysiert werden, die in Abb. 4.13 schematisch dargestellt ist. Das PL-Signal entsteht, wenn das elektrische Feld E_{xy} , das senkrecht zum Ring polarisiert ist, mit dem Ring zusammenfällt.

Wir betrachten zuerst den Fall der azimutalen Polarisation, der für den Ring mit dem größten zentralen Durchmesser (738 nm) in Abb. 4.13 a) und dem kleinsten zentralen Durchmesser (363 nm) in b) skizziert ist. Die Pfeile zeigen die Richtung des elektrischen Feldes E_{xy} im Fokus. Die schwarzen Pfeile tragen nicht zur Entstehung des PL-Signals bei. Die gelben Pfeile dagegen

zeigen den Teil des Anregungsfeldes, das das PL-Signal verursacht, wenn der Laserstrahl sich in der mit dem roten Punkt markierten Position befindet.

Die schwarzen und grünen Linien zeigen den Radius des Ringes und den Radius der transversalen ringförmigen Komponente E_{xy}^2 . Der rote Pfeil bezeichnet den Abstand von der Mitte des Ringes bis zu Maximum der PL-Intensität. Für die azimuthale Mode kann der Abstand von der Mitte des Ringes bis zum Maximum der PL-Intensität als Hypotenuse eines rechtwinkligen Dreiecks berechnet werden:

$$R_{PL,A}^2 = R_r^2 + R_{APLM}^2 \quad (4.1)$$

Hier sind:

$R_{PL,A}$ - Abstand von der Mitte des Ringes bis zum Maximum der PL-Intensität bei AP Strahl,

R_r - Radius des Ringes,

R_{APLM} - Radius des Intensität-Maximums der transversalen ringförmigen Komponente E_{xy} des fokussierten AP Laserstrahls.

Es sollte erwähnt werden, dass das Maximum der PL-Intensität immer bei einer Position des Laser-Fokuses außerhalb des Ringes erscheint. Zum Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Werten sind in Abb. 4.14 a) die Mittelwerte des Durchmessers der PL-Verteilung ($2 * R_{PL,A}$) in Abhängigkeit des Ringdurchmessers ($D_z = 2 * R_r$) skizziert. Die Position der PL-Maxima wurde durch das Einpassen des Querschnitts der PL-Verteilung mit zwei Gauß-Funktionen berechnet und über 9 Ringe je Größe gemittelt.

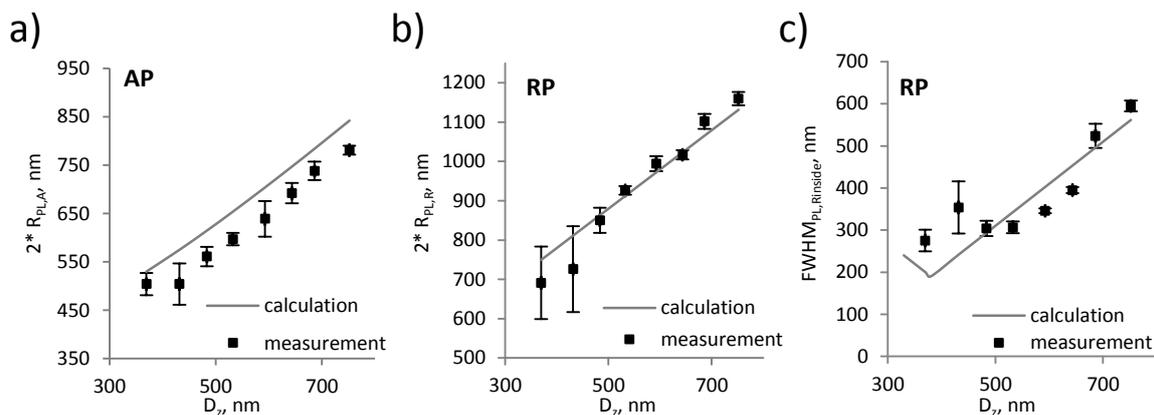


Abb. 4.14: Berechnete und gemessene Werte des Durchmessers der ringförmigen PL-Verteilung unter Anregung mit a) AP und b) RP Laserstrahl in Abhängigkeit des Ringdurchmessers. c) Berechnete und gemessene Halbwertsbreite des PL-Maximums innerhalb des Rings unter Anregung mit RP Laserstrahl in Abhängigkeit des Ringdurchmessers.

Es ist möglich, aus den gemessenen Werten von $R_{PL,A}$ und R_r die reale Abmessung des AP Laserstrahls (R_{APLM}) im Fokus zu berechnen. Der Radius des azimuthal-polarisierten Laserstrahls beträgt 152 ± 9 nm, berechnet aus den Ringen verschiedener Größe. Die gemessenen Werte sind systematisch kleiner als der theoretische Wert von $R_{APLM} = 190$ nm (bestimmt durch Simulation von S. Jäger). Allerdings wenn in der Formel 4.1 anstatt den zentralen Radius des Ringes (R_r) der innere Rand des Ringes ($R_r - B/2$) eingesetzt wird, kann der Wert von $R_{APLM} = 191 \pm 8$ nm entnommen werden. Diese Diskrepanz erfordert weitere Untersuchungen.

Die Entstehung des PL-Signals im Fall der radialen Polarisation ist für den Ring mit dem größten zentralen Durchmesser (738 nm) in Abb. 4.13 c) und dem kleinsten zentralen Durchmesser (363 nm) in d) skizziert. Die PL-Verteilung hat ein komplexes Muster. Die Maxima erscheinen, wenn die transversale Komponente $E_{xy}(RP)$ mit dem Ring zusammenfällt. Dies kann geschehen, wenn der Strahl sich sowohl innerhalb als auch außerhalb des Ringes befindet (in Abb. 4.13 die mit einem roten Punkt markierten Positionen). Die PL-Verteilung stellt daher ein Muster aus zwei konzentrischen Ringen dar. Der Abstand von der Mitte des Ringes bis zum Maximum der PL-Intensität außerhalb der Struktur bei RP Strahl kann wie folgt berechnet werden:

$$R_{PL,R} = R_r + R_{RPLM} \quad (4.2)$$

Hier sind:

$R_{PL,R}$ - Abstand von der Mitte des Ringes bis zum Maximum der PL-Intensität außerhalb der Struktur bei RP Strahl,

R_r - Radius des Ringes,

R_{RPLM} - Radius des Intensität-Maximums der transversalen ringförmigen Komponente E_{xy} des fokussierten RP Laserstrahls.

Zum Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Werten sind in Abb. 4.14 b) die Mittelwerte des Durchmessers der PL-Verteilung außerhalb des Ringes ($2 \cdot R_{PL,R}$) in Abhängigkeit des Ringdurchmessers ($D_z = 2 \cdot R_r$) skizziert. Die Position des PL-Maximums wurde auf die gleiche Weise wie für die azimuthale Mode berechnet. Die Messungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen (nach Formel 4.2, mit theoretischem Wert von $R_{RPLM} = 190$ nm). Zusätzlich ist es möglich, aus den gemessenen Werten von $R_{PL,R}$ und R_r die reale Abmessung der transversalen Komponente des RP Laserstrahls (R_{RPLM}) im Fokus zu berechnen. Der Radius des transversalen radial-polarisierten Laserstrahls beträgt 185 ± 14 nm, berechnet aus den Ringen verschiedener Größe, bei dem theoretischen Wert von 190 nm (bestimmt durch Simulation von S. Jäger).

Das PL-Signal innerhalb des Ringes wird maximal im Zentrum für Ringe mit Durchmessern, die mit dem Durchmesser des R_{RPLM} überlappen. Das Maximum verschiebt sich aus dem Zentrum und formt einen konzentrischen Ring für Ringe mit größerem Durchmesser. Der Abstand von der Mitte des Ringes bis zum Maximum der PL-Intensität innerhalb der Struktur kann als Betrag der Differenz berechnet werden:

$$R_{PL,Rinside} = |R_r - R_{RPLM}| \quad (4.3)$$

Hier sind:

$R_{PL,Rinside}$ - Abstand von der Mitte des Ringes bis zum Maximum der PL-Intensität innerhalb der Struktur bei RP Strahl,

R_r - Radius des Ringes,

R_{RPLM} - Radius des Intensität-Maximums der transversalen ringförmigen Komponente E_{xy} des fokussierten RP Laserstrahls.

Kommt der Ringradius dem Fokusradius gleich ($R_r \approx R_{RPLM}$), so dass $R_{PL,Rinside} \approx 0$, wird das Intensitätsmuster des PL-Signals in der Mitte des Ringes in ein punktförmiges Muster eingegrenzt. Allerdings ist es in den Messungen schwierig, $R_{PL,Rinside}$ direkt zu bestimmen, deshalb wurde die Halbwertsbreite der inneren punktförmigen PL-Verteilung ausgemessen, und zwar als

$$FWHM_{PL,Rinside} = 2 * R_{PL,Rinside} + FWHM_{RPLM} \quad (4.4)$$

wobei

$FWHM_{PL,Rinside}$ – Halbwertsbreite der PL-Verteilung innerhalb des Ringes,

$FWHM_{RPLM}$ - Halbwertsbreite der transversalen ringförmigen Komponente des Laserstrahls.

Die berechneten und gemessenen Werte der Halbwertsbreite der PL-Verteilung innerhalb des Ringes in Abhängigkeit des Ringdurchmessers sind in Abb. 4.14 c) skizziert. Die gemessenen Halbwertsbreiten wurden über 9 Strukturen je Größe gemittelt. Das PL-Signal ist bei Positionierung des Fokus in der Mitte des Ringes maximiert, wenn der Durchmesser des Ringes mit der Größe des Fokus übereinstimmt und die Struktur resonanznah mit dem RP Laserstrahl angeregt wird. Dabei ist die PL-Halbwertsbreite minimal (siehe das Minimum von PL-Halbwertsbreite bei $D_z = 380$ nm in der berechneten Kurve, in Abb. 4.14 c)). Im Experiment ist es der Fall für die Gold-Nanoringe mit 363 und 424 nm im Durchmesser, nahe des berechneten $D_z = 380$ nm. Darüber hinaus ist der Gold-Nanoring ein ideales Modell, um die Abmessungen der transversalen Mode des RP Laserstrahls ohne Einfluss der longitudinalen Mode zu bestimmen, was mit den meisten Nanostrukturen nicht möglich ist.

Gold-Nanoringe unterschiedlichen Durchmessers wurden unter Verwendung verschiedener Herstellungsmethoden erfolgreich hergestellt und deren Abmessungen mittels eines REM ausgewertet. Die optischen Eigenschaften der Strukturen wurden im sichtbaren spektralen Bereich gründlich untersucht und analysiert, wobei die Deutung zur Entstehung des Photolumineszenz-Signals an den Nanoringen verschiedener Größe überprüft wurde.

Die Oberflächenplasmonenresonanz von Gold-Nanoringen im sichtbaren Bereich wird überwiegend durch die gegenpolige Oberflächenladungsverteilung an den inneren und äußeren Flanken des Rings bestimmt (Antibonding-Mode) und hängt wenig vom Ringdurchmesser ab. Eine zusätzliche axiale Mode, die bis jetzt kaum berücksichtigt wurde, wurde von uns durch 3D-Messung nachgewiesen. Die spektrale Unterscheidung der Moden ermöglicht eine dominante Anregung der einzelnen Moden, was durch Auswählen passender Wellenlängen und Polarisationen zur Bestimmung der Fokus-Abmessungen bei PL-Experimenten ausgenutzt wurde.

Wenn die Gold-Nanoringe durch den Fokus des Laserstrahls gerastert werden, wird die Verteilung der Photolumineszenz-Intensität durch die Polarisation des Lichtes sowie durch die Überlappungsbedingungen zwischen dem Ring und den individuellen Komponenten des elektromagnetischen Feldes gesteuert. Die resonanznahe Anregung der Antibonding-Mode von Nanoringen mittels transversaler Komponenten des AP und RP Laserstrahls führt zu einer verstärkten PL-Anregung und zu charakteristischen Scan-Mustern der Intensität, die durch einfache geometrische Überlegungen erklärt werden können.

4.3.1.2 Ring-Segmente: Wechselwirkung der plasmonischen Moden

Metallische Nanostrukturen weisen geometrieabhängige, lokalisierte Plasmonenresonanzen auf, die von elektromagnetischen Feldüberhöhungen begleitet werden. Die Plasmonenresonanz einfacher Strukturen wie Kugeln, Scheiben und Dreiecken hat eine ausgeprägte dipolare Natur [125,166,167]. Bei komplexeren Strukturen können unterschiedliche sowohl dipolare als auch multipolare Plasmonenresonanzen angeregt werden, die aus der Hybridisierung von Plasmonen einzelner Komponenten entstehen. So z. B. unterscheidet man bei Ringen zwischen Bonding-, Antibonding- und axialer Mode, die im vorherigen Abschnitt diskutiert wurden. Die Möglichkeit, Gold-Nanoringe im Einzelpixel-Modus zu fabrizieren, hat ein Interesse an der Herstellung von Split-Ringen geweckt. Split-Ringe, d.h. Ringe mit einem Spalt, besitzen einen lokalisierten Hotspot mit Erhöhung des elektromagnetischen Feldes. Die Entstehung von

Hotspot, Kopplungseffekte im Spalt und Hybridisierung der plasmonischen Moden im Split-Ring inspirieren Wissenschaftler seit Jahren [168,169]. Außerdem können die komplexen optischen Eigenschaften für die Sensorik nutzbar sein [170]. Es können Moden höherer Ordnung verstärkt werden oder eine Wechselwirkung der spektral schmalen dunklen Mode mit der breiten strahlenden Mode verursacht werden. So wurden an Strukturen mit gebrochener Symmetrie so genannte Fano-Resonanzen theoretisch erforscht und experimentell beobachtet [171]. In [172] wurde zum ersten Mal die Form der Fano-Resonanz einer stark gekoppelten asymmetrischen Struktur, bestehend aus einem Stab-Dimer und einem Stab-Monomer, numerisch simuliert und schließlich in [173] experimentell bestätigt. Es wurde die Abhängigkeit der Linienform der Resonanz von der Polarisation des Anregungslichtes gezeigt. Die Natur dieser komplexen plasmonischen Spektren kann durch Hybridisierung der Plasmonen von einzelnen Komponenten erklärt werden und folglich durch deren Geometrie gesteuert werden. Nanostrukturen in Form von Ring-Segmenten stellen eine Näherung der oben vorgeschlagenen Geometrie dar. Außerdem können die plasmonischen Resonanzen von Ringen mit mehreren Spalten in den Wellenlängenbereich von 400 nm bis 900 nm verschoben werden, in dem bei uns die meisten spektralen Untersuchungen stattfinden.

So entstanden Ring-Segmente und Korralis, mit dem Ziel, die Hybridisierung der plasmonischen Moden zu untersuchen. Wir ersetzen einen Ring durch individuelle gekoppelte Segmente. Im Vergleich zum Ring treten hier mehrere Moden auf. Nanostrukturen, bestehend aus einer variablen Anzahl von Segmenten, werden zur Untersuchung von Kopplungs-Mechanismen benutzt, wobei die Streuspektren von einzelnen Strukturen bei der Anregung mit unpolarisiertem und linear-polarisiertem Licht analysiert werden.

Arrays von Gold-Ring-Segmenten in quadratischer Anordnung wurden mittels EBL bei Verwendung von PMMA-Lack und Lift-off (siehe Kapitel 3.2.3) erfolgreich hergestellt. REM-Aufnahmen typischer untersuchter Ring-Segmente auf einem ITO-Glas-Substrat mit Höhe $H = 50$ nm, Breite $B = 70$ nm, Spaltgröße $g = 70$ nm und variabler Anzahl von Segmenten sind in Abb. 4.15 a) dargestellt. Die Streuspektren von einzelnen Strukturen, angeregt mit unpolarisiertem Weißlicht, wurden in einem Dunkelfeld-Aufbau (beschrieben im Kapitel 4.2.1) untersucht. Die gemessenen Streuspektren der Segmente mit $D_z = 250$ nm, 450 nm, 650 nm und 850 nm aus Abb. 4.15 a) sind in Abb. 4.15 b) gezeigt. Für die Strukturen mit 5, 8 und 10 gleichartigen Segmenten wurden vergleichbare Resonanzen beobachtet, unabhängig vom Ringdurchmesser. Eine Resonanz bei ≈ 685 nm kann als Superposition von dipolaren Plasmonenresonanzen individueller Segmente betrachtet werden, wenn der Dipol quer zur Segment-Länge gerichtet ist (transversale Mode). In der Gesamtstrukturen mit mehr als drei

Segmenten werden die Dipol-Moden mindestens der zwei gegenüber liegenden Segmente angeregt. Die breite kontinuum-ähnliche Resonanz im nah-infraroten spektralen Bereich ist auf eine kohärente Superposition von Dipol-Moden zurückzuführen, die entlang der Segment-Länge gerichtet sind (longitudinale Mode), gegebenenfalls mit Rotverschiebung durch Kopplung benachbarter Elemente.

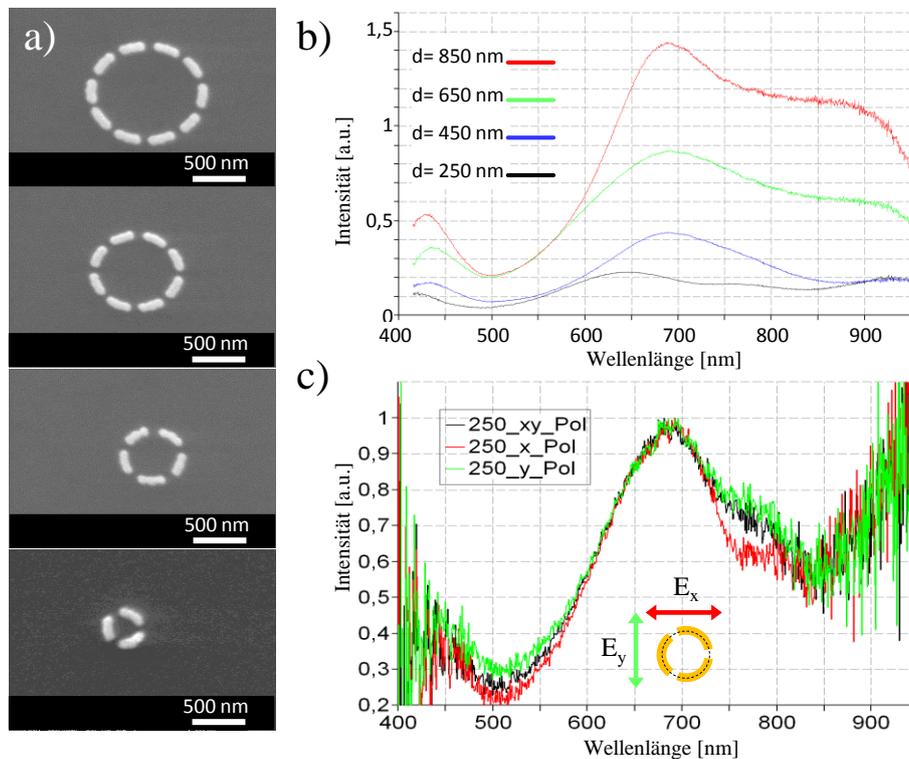


Abb.4.15: a) REM-Aufnahmen (Draufsicht) von Gold-Ring-Segmenten auf einem ITO-Glas-Substrat, hergestellt mittels EBL mit $H = 50$ nm, $B = 70$ nm, $g = 70$ nm und variablem D_z von 250 nm, 450 nm, 650 nm und 850 nm. b,c) Gemessene Streuspektren von einzelnen Gold-Strukturen aus a) unter Anregung mit b) unpolarisiertem und c) linear-polarisiertem Licht.

Eine andere Situation ist zu beobachten für Strukturen mit drei Segmenten. Tendenziell treten im spektralen Bereich von 500 nm bis 800 nm zwei Maxima auf, unabhängig von der Anregungspolarisation. Um die Kopplungs-Mode genauer zu verstehen, wurden weitere Streuspektren unter Anregung mit linear-polarisiertem Licht (entweder entlang der x -Achse oder entlang der y -Achse) aufgenommen (Abb. 4.15 c)). Wenn das einfallende Licht entlang der x -Achse orientiert ist (E_x), ist im Spektrum hauptsächlich die transversale Mode des linken Segments vorhanden. Bei entlang der y -Achse polarisierter Anregung erscheint ein zusätzliches Maximum bei ≈ 760 nm, das auf eine Kopplung zwischen den individuellen Segmenten (Segment rechts oben und Segment rechts unten) hindeuten kann.

Ring-Segmente stellen ein gutes System für die Analyse von gekoppelten Strukturen dar. Allerdings sind für eine vertiefende Analyse der optischen Eigenschaften weitere Untersuchungen sowie Simulationen nötig. Komplexe Strukturen wie Ring-Segmente variablen Durchmessers, Segmentanzahl und Spaltgröße wurden mittels EBL erfolgreich hergestellt. Die optischen Eigenschaften der Strukturen wurden im sichtbaren spektralen Bereich unter Anregung mit unpolarisiertem und linear-polarisiertem Licht untersucht. Die Oberflächenplasmonenresonanz von Gold-Nanosegmenten im sichtbaren Bereich wird überwiegend durch die transversale Dipol-Mode individueller Segmente bestimmt, die ein Maximum bei ≈ 685 nm aufweist. Die longitudinale Dipol-Mode der Plasmonenresonanz liegt bei ≈ 850 nm im nah-infraroten Bereich und stellt eine breite Schulter im Gesamtspektrum dar. Die Intensität der Streuspektren steigt linear mit der Anzahl der individuellen Segmente. Kopplungseffekte, die in der Literatur beschrieben wurden, wurden bei uns für Ring-Segmente mit drei Elementen beobachtet. Dabei wurde eine klare Abhängigkeit des Streuspektrums von der Polarisation des Anregungslichts gezeigt. Außerdem sind die Untersuchungen der optischen Eigenschaften von Ring-Segmenten unter Anregung mit azimuthal- und radial-polarisiertem Laserstrahl interessant, wenn die Fokus-Abmessungen mit der Strukturgröße übereinstimmen. Die Kopplungseffekte zwischen den einzelnen Segmenten in Abhängigkeit der Spaltgröße könnten in Nahfeld-Messungen analysiert werden.

4.3.1.3 Nanokorrals: individuelle Strukturen oder ein stark gekoppeltes System

Um die Anzahl der nicht-entarteten Plasmon-Moden der Bestandteile der komplexen Struktur zu reduzieren, wurden die Abmessungen individueller Nanopartikel innerhalb des Ringes in Form von einzelnen Pfosten, die in einem Kreis angeordnet sind, ausgewählt. So entstanden Korrals. Durch Symmetrie der einzelnen Bestandteile (Nanoposten) soll eine Aufhebung der spektralen Entartung der transversalen und longitudinalen Dipol-Moden verhindert werden.

Es wurden zwei Experimente durchgeführt. Die Anzahl der Pfosten wurde mit steigendem zentralem Durchmesser vergrößert, wobei die Spaltgröße innerhalb der Gesamtstruktur konstant blieb. Dabei wird untersucht, in welchem Maß die Kopplungseffekte das Gesamtspektrum beeinflussen. Die Spaltgröße wurde verkleinert, in dem die Breite der Pfosten zunahm. Wenn die Abstände zwischen einzelnen Pfosten groß sind, verhalten sie sich als frei stehende Strukturen. Sobald die Strukturen sich nah genug zueinander befinden, dass Kopplungseffekte entstehen, hybridisieren sich deren plasmonische Moden.

Arrays von Gold-Nanokorrals wurden in quadratischer Anordnung auf einem ITO-Glas-Substrat unter Verwendung von PMMA-Lack und Lift-off (siehe Kapitel 3.2.3) hergestellt. REM-Aufnahmen der untersuchten Korrals auf einem ITO-Glas-Substrat mit Höhe $H = 50$ nm, Breite $B = 70$ nm, Spaltgröße $g = 60$ nm und variabler Anzahl von Pfosten im Kreis sind in Abb. 4.16 a) gezeigt. Die Streuspektren der einzelnen Strukturen wurden in einem Dunkelfeld-Aufbau (beschrieben im Kapitel 4.2.1) aufgenommen. Die typischen gemessenen Streuspektren von Korrals (dargestellt in Abb. 4.16 a), $D_z = 250$ nm, 450 nm, 650 nm und 850 nm) sind in Abb. 4.16 b) gezeigt. Da die Abstände zwischen den individuellen Nanopfosten relativ groß sind wurde keine starke Wechselwirkung zwischen ihnen erwartet. Deshalb ist es näherungsweise richtig, die Resonanzen der Korrals als lineare Superposition von dipolaren Plasmonenresonanzen jedes individuellen Pfostens zu betrachten (Dipol-Mode). Dabei ist die spektrale Position dieser Plasmonenresonanz von der Anzahl und Lage der einzelnen Bestandteile der Struktur unabhängig.

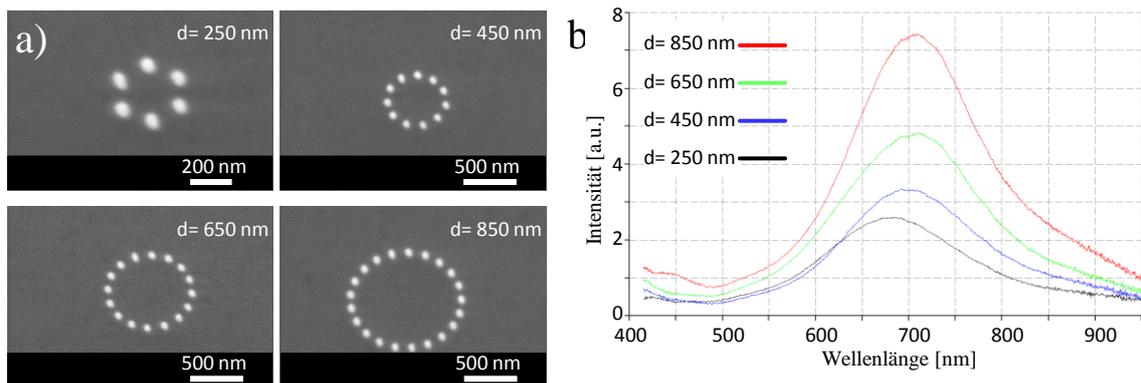


Abb. 4.16: a) REM-Aufnahmen von Korrals mit $D_z = 250$ nm, 450 nm, 650 nm, 850 nm, $H = 50$ nm, $B = 70$ nm. b) Typische Streuspektren der Strukturen aus a).

Eine leichte Verschiebung der Peak Position ist für Korrals mit 250 nm Durchmesser zu sehen. Um den spektralen Unterschied zu verstehen, wurden von S. Greife aus der AG Prof. Y. Abate (Department of Physics & Astronomy, California State University, Long Beach, USA) Nahfeld FDTD (*englisch* – finite difference time domain) Simulationen durchgeführt (hier nicht gezeigt). Daraus folgt, dass für die Korrals mit $D_z = 250$ nm die hochenergetische (kürzere Wellenlängen) Plasmonenresonanz (Dipol-Mode) eines entkoppelten Pfostens über die Resonanz zwischen gekoppelten Pfosten dominiert. Bei den Korrals mit $D_z > 250$ nm dominiert die Intensität der niederenergetischen (längere Wellenlängen) Resonanzen zweier gekoppelter Pfosten. Diese Simulationen sollen durch entsprechende Nahfeld-Messungen ergänzt werden, die aus zeitlichen Gründen noch nicht abgeschlossen sind. Grundsätzlich ist deutlich zu sehen,

dass bei einem Abstand von 60 nm zwischen den individuellen Pfosten die Kopplungseffekte (Rotverschiebung) zwar noch nicht sehr ausgeprägt, jedoch vorhanden sind.

Um die Hybridisierung der plasmonischen Moden zu untersuchen, wurde bei konstanter Pfostenanzahl und Ringdurchmesser nur die Pfostenbreite variiert.

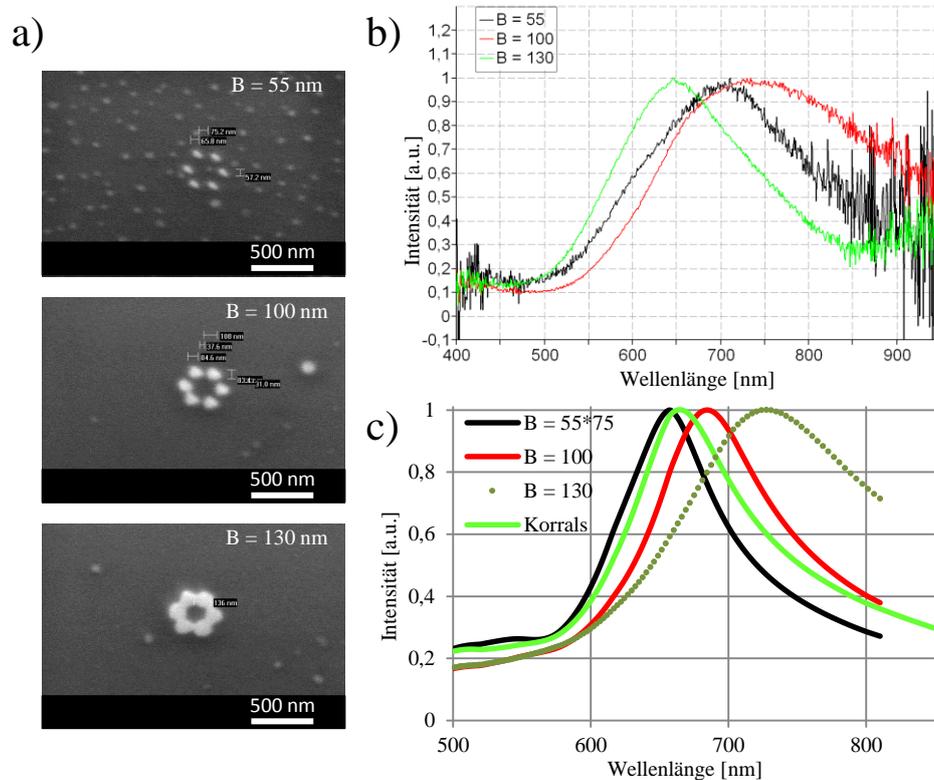


Abb. 4.17: a) REM-Aufnahmen von Korrals aus 6 Pfosten mit $D_z = 250$ nm, $H = 30$ nm, $B = 55$ -75 nm, 100 nm und 130 nm. b) Gemessene normierte Streuspektren der Korrals aus a). c) Simulierte normierte Spektren von Einzelpfosten mit $H = 30$ nm, $B = 55$ -75 nm, 100 nm und 130 nm sowie einem Korral mit den Abmessungen wie in a) (untere REM-Aufnahme), simuliert von A. Horrer.

Die Gold-Nanokorrals aus 6 Pfosten mit dem zentralen Durchmesser $D_z = 250$ nm und Höhe $H = 30$ nm wurden auf einem ITO-Glas-Substrat hergestellt. Die Strukturen mit der kleinsten Pfostenbreite hatten eine asymmetrische Form: $B = 55$ -75 nm und die Spaltgröße $g = 65$ nm. Bei den Pfosten mit $B = 100$ nm ist $g = 30$ nm. Wenn die Breite der Pfosten dem Abstand zwischen den Pfostenmitten entspricht, $B = a = 130$ nm, wachsen die Pfosten zu einem geschlossenen Ring mit blumenförmigen Kanten und $g = 0$ nm zusammen. REM-Aufnahmen der Nanokorrals mit variabler Breite sind in Abb. 4.17 a) gezeigt. Die Streuspektren der Strukturen wurden in einem Dunkelfeld-Aufbau unter Anregung mit unpolarisiertem Licht aufgenommen und sind in Abb. 4.17 b) dargestellt. Um die Streuspektren und

Plasmonenresonanzen zu deuten, wurden von A. Horrer aus der AG Prof. M. Fleischer zusätzliche Simulationen der Streuspektren von einzelnen Pfosten mit $B = 55-75$ nm, 100 nm und 130 nm sowie eines geschlossenen Korral mit $B = 130$ nm durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.17 c) zu sehen.

Wir betrachten zuerst den Fall von $B = 55-75$ nm und $g = 65$ nm. Das gemessene Dunkelfeld-Spektrum zeigt eine starke Resonanz bei 690 nm sowie eine leichte Schulter bei 610 nm, was in einem asymmetrischen Spektrum resultiert (Abb. 4.17 b), schwarze Linie). Laut der Simulationen, besitzt ein asymmetrischer Gold-Pfosten mit solchen Abmessungen 2 Dipol-Moden: eine dominante Mode entlang der 75 nm Breite (bei 657 nm) und eine schwache Mode entlang der 55 nm Breite (bei 624 nm), was in einem asymmetrischen Spektrum resultiert (skizziert in Abb. 4.17 c) als schwarze Linie). In der Messung erscheinen die Resonanzen zu größeren Wellenlängen hin verschoben.

Im Fall von $B = 100$ nm und $g = 30$ nm ist die Plasmonenresonanz bei längeren Wellenlängen zu erwarten. Tatsächlich weist das gemessene Spektrum eine Resonanz bei > 700 nm auf (Abb. 4.17 b), rote Linie), wobei die Resonanz ziemlich breit ist. Das simulierte Spektrum eines einzelnen Pfostens mit $B = 100$ nm (Abb. 4.17 c), rote Linie), zeigt eine vergleichsweise schmale Resonanz bei 684 nm. Eine Verbreiterung der Resonanz in der Messung kann durch die Kopplungseffekte zwischen den einzelnen Pfosten innerhalb des Korral erklärt werden. Diese Kopplung wird später vertiefend analysiert.

Im Fall von $B = 130$ nm ist es nicht mehr sinnvoll, die Plasmonenresonanz eines individuellen Pfostens zu betrachten. Dennoch wurde das Spektrum eines Pfostens mit $B = 130$ nm simuliert, dessen Plasmonenresonanz bei 731 nm liegt (Abb. 4.17 c), dunkelgrüne Punktlinie).

Das gemessene Streuspektrum eines Nanokorral ohne Spalt zwischen den Pfosten weist eine Plasmonenresonanz auf (Abb. 4.17 b), grüne Linie), welche sogar bei kürzeren Wellenlängen als das Streuspektrum eines Nanokorral mit $B = 55-75$ nm liegt. Intuitiv hätte man das Auftreten der Plasmonenresonanz bei 650 nm in der Messung (bei 663 nm in der Simulation, Abb. 4.17 c), grüne Linie) der Antibonding-Mode eines geschlossenen Ringes zuordnen können. Allerdings deuten die Simulationen der Nahfeld-Verteilung um den Korral bei der Resonanzwellenlänge auf eine starke Anregung der inneren Engstellen der Struktur hin.

Kehren wir zurück zum Fall von $B = 100$ nm und $g = 30$ nm. Die gemessenen Streuspektren der Gold-Nanokorral mit $B = 100$ nm, $g = 30$ nm und verschiedener Anzahl der Einzelpfosten in der Gesamtstruktur zeichnen sich durch eine breite Resonanz aus. Die optischen Eigenschaften eines solchen Korral wurden am Beispiel von Korral mit $D_z = 650$ nm untersucht. Die spektrale Antwort der Korral wurde von A. Taber aus der AG Dr. P. J. Schuck

(Imaging and Manipulation of Nanostructures Facility Molecular Foundry, Lawrence Berkeley National Lab, Berkeley, USA) mittels Nahfeld FDTD Simulationen analysiert und mit der Messung von Prof. Y. Abate (Abb. 4.18c)) verglichen. Eine AFM-Aufnahme der Topographie des gemessenen Korrrals ist in Abb. 4.18 a) gezeigt. Da die Cantilever-Spitze eine bestimmte Breite hat, scheinen die einzelnen Pfosten dicht aneinander zu stehen, tatsächlich gibt es jedoch eine Lücke von 30 nm. Der Korrral wurde zuerst bei uns mittels Dunkelfeld-Spektroskopie charakterisiert.

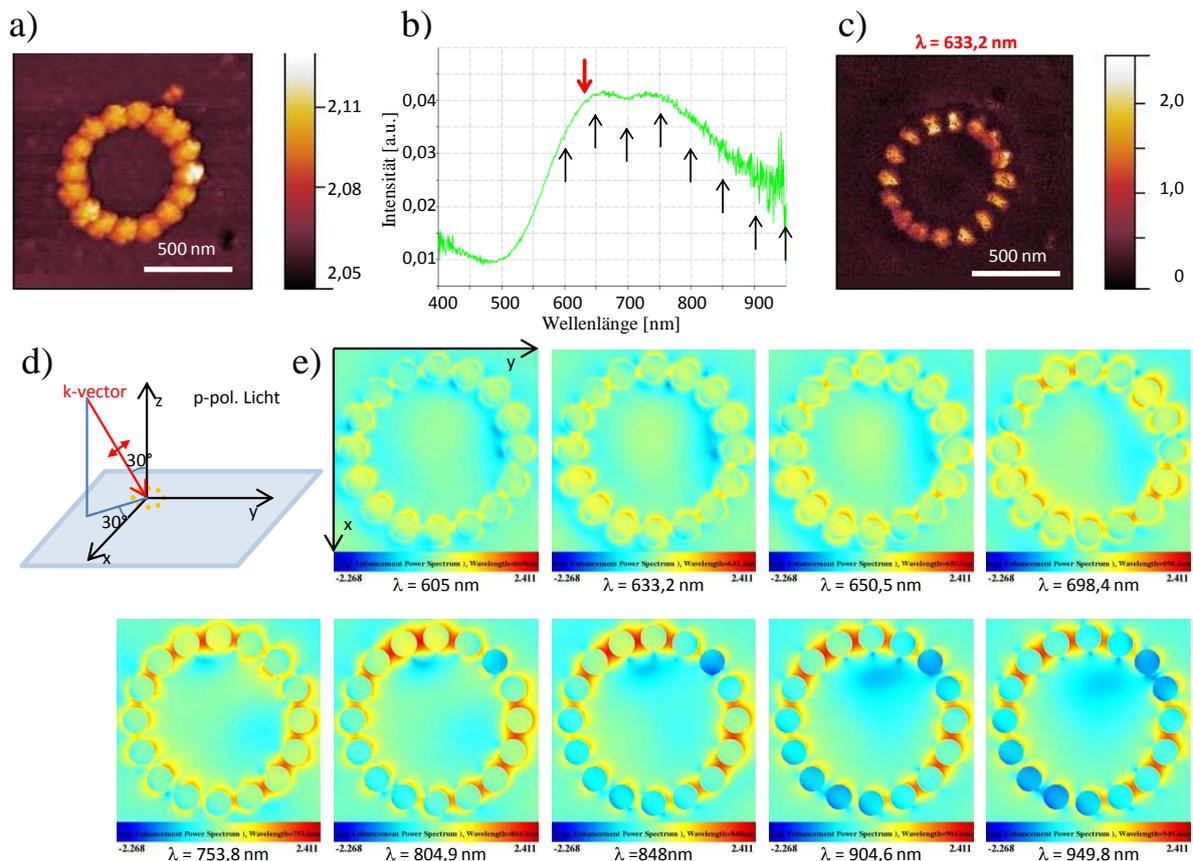


Abb. 4.18: Charakterisierung von Gold-Nanokorrals mit den Abmessungen von $D_z = 650$ nm, $H = 30$ nm, $B = 100$ nm und $g = 30$ nm. a) AFM-Aufnahme der Topographie des Korrrals. b) Ein typisches Streuspektrum unter Anregung mit unpolarisiertem Weißlicht. c) Nahfeld-Messung der Amplitude der 3-ten harmonischen Mode unter Anregung mit einem linear-polarisierten Laserstrahl mit $\lambda = 633,2$ nm. d) Anregungs-Bedingungen bei der Messung in c) und bei den Simulationen in e). e) Von A. Taber simulierte Intensitätsverteilung um den Korrral bei der Anregung mit p-polarisiertem Licht, einfallend unter den in d) skizzierten Bedingungen bei den in b) markierten Wellenlängen. Messungen in a) und c) wurden von Y. Abate durchgeführt.

Das Streuspektrum der Struktur unter Anregung mit unpolarisiertem Weißlicht besteht aus der Überlappung zweier Resonanzen bei ~ 650 nm und ~ 740 nm (siehe Abb. 4.18 b)). Um die Resonanzen zuordnen zu können, wurden Simulationen der Nahfeld-Intensitätsverteilung um den Korral für Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt, mit den Anregungs-Bedingungen passend zu der Messung. Als Anregungs-Bedingung wurde p-polarisiertes Licht, einfallend unter 30° polarem Winkel und 30° azimuthalem Winkel, angenommen (siehe Abb. 4.18 d)). In der Messung wurde der Gold-Nanokorral mit einem p-polarisierten Laserstrahl mit $\lambda_{\text{ex}} = 633,2$ nm angeregt. Dabei wurde das Nahfeld der Amplitude der 3-ten harmonischen Mode ($3 \cdot f_{\text{ex}}$, f_{ex} ist die Anregungsfrequenz) detektiert. Das Signal der 3-ten Harmonischen Mode ist rauscharm und erlaubt das Nahfeld-Signal von Strukturen mit höherer Genauigkeit zu detektieren. Das Ergebnis dieser Messung von Y. Abate ist in Abb. 4.18 c) dargestellt. Aus dem Mapping des Nahfeldes ist zu erkennen, dass unter Anregung mit einer Wellenlänge von 633 nm eher jeder einzelne Gold-Nanoposten angeregt wird (Dipol-Mode), was in einer Ladungsverteilung längs des Dipols resultiert. Die Simulationen der Intensitätsverteilung, aufgenommen wenige Nanometer über der Struktur, bestätigen unsere Erklärung (vergleiche die Messung in Abb. 4.18 c) mit der Simulation in Abb. 4.18 e) für $\lambda_{\text{ex}} = 633,2$ nm). Die Simulationen von A. Taber für die Wellenlängen, skizziert mit den schwarzen Pfeilen in Abb. 4.18 b) und zusätzlich für $\lambda_{\text{ex}} = 633,2$ nm, sind in Abb. 4.18 e) dargestellt. Die Simulationen liefern eine Erklärung für mindestens zwei Moden. Die Plasmonenresonanz bei kürzeren Wellenlängen (ab 600 nm bis 700 nm, samt λ_{ex} aus dem Experiment) sieht wie eine Dipol-Resonanz von einzelnen Pfoften aus (transversale Mode in der Substratebene, aber eventuell auch gemischt mit der longitudinalen Mode senkrecht zur Substratebene). Spektral wird die Dipol-Mode als lineare Superposition der Dipol-Resonanz jedes individuellen Pfoftens detektiert. Die Plasmonenresonanz bei längeren Wellenlängen (ab 700 nm) sieht eher wie eine Kopplungs-Mode aus. Die Kopplungs-Mode führt zu hohem Nahfeld in der Lücke zwischen zwei gekoppelten Nanopfoften, wenn die Polarisation entlang der gemeinsamen Achse steht. Basierend auf den Simulationen wäre es sehr interessant, Nahfeld-Messungen an den Korralen unter Anregung mit einem durchstimmbaren Laser durchzuführen. So kann z.B. entweder nur die Dipol-Mode oder nur die Kopplungs-Mode angeregt werden. Zusätzlich können unter geeigneter Anregung beide Moden angeregt und mit verschiedenen Methoden untersucht werden.

Gold-Nanokorralen sind ein attraktives Modell für eine anschauliche Analyse der optischen Eigenschaften von komplexen plasmonischen Nanostrukturen. Nanokorralen bestehen aus

individuellen in einem Kreis stehenden Pfosten. Nanokorrals unterschiedlicher Abmessungen wurden erfolgreich hergestellt, wobei der zentrale Durchmesser, die Anzahl der Pfosten, die Pfostenbreite und -höhe und die Spaltgröße variiert wurden. Die optischen Eigenschaften der Strukturen wurden im sichtbaren spektralen Bereich untersucht. Zuerst wurden die Abmessungen der Pfosten und dadurch die Abstände zwischen den Pfosten variiert. Mittels Dunkelfeld-Messungen in Kombination mit Simulationen wurde gezeigt, wann die Pfosten innerhalb des Korrals sich wie entkoppelte Strukturen verhalten und wann zwischen den individuellen Pfosten zusätzliche Kopplungseffekte auftreten. Dann wurden mit Hilfe von Nahfeld-Mikroskopie und Simulationen die Eigenschaften eines gekoppelten Korrals analysiert. Die Oberflächenplasmonenresonanz von Gold-Nanokorrals im sichtbaren Bereich besteht überwiegend aus der hochenergetischen Dipol-Mode individueller Pfosten und aus niederenergetischen Kopplungs-Moden.

4.3.2 Gold-Nanopfosten: ein selektiver plasmonischer Sensor

Eine der wichtigsten Aufgaben der Nanotechnologie ist eine gute Kontrolle über die Größe und Form von Nanostrukturen, weil dadurch ihre Eigenschaften fein eingestellt werden können. Aus diesem Grund werden Nanostrukturen einfacher Geometrie bevorzugt. Metallische Nanopfosten eignen sich gut, um die Energie des Anregungslichtes durch die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz in einem kleinen Volumen zu konzentrieren. Neben der unkomplizierten Einstellung der plasmonischen Resonanzen durch die Größe der Struktur bieten Nanopfosten weitere Vorteile, wie eine große freie Oberfläche, mögliche spektrale Trennung der plasmonischen Moden entlang den Achsen und die relativ große Entfernung vom Substrat der Bereiche mit elektromagnetischer Feldüberhöhung an Pfostengipfel.

Dank ihrer optischen Eigenschaften und ihrer unkomplizierten Herstellung finden Gold-Nanopfosten mehrere Anwendungen in verschiedenen wissenschaftlichen und medizinischen Bereichen. Nanopfosten wurden als neuartige elektrochemische Sensoren [129] und als robuste und gleichzeitig ultraempfindliche Biosensoren [150,174] verwendet. Es wurde gezeigt, dass die Empfindlichkeit der Summenfrequenzspektroskopie an Molekülen durch Anlagerung an den Gold-Nanopfosten wesentlich erhöht wird [175]. Mit Hilfe von Pfosten-Substraten wurde das Wachstum von Zellmembranen elektrophysiologisch analysiert [127].

Die Eigenschaften von Nanopfosten wurden vielseitig mittels Extinktions-, Absorptions- und Photoelektron-Spektroskopie analysiert [130,176] und deren biologische Anwendungen gezeigt [177]. Die plasmonischen Eigenschaften von Gold-Nanopfosten wurden meistens nur durch zwei plasmonischen Moden (axiale und Basis-Mode) beschrieben [178]. Deshalb wird in

diesem Kapitel auf die optischen Eigenschaften von Gold-Nanopfosten näher eingegangen. Es wird untersucht und gezeigt, dass Gold-Nanopfosten durch Asymmetrien mehrere plasmonische Moden entlang der Achsen besitzen können. Darüber hinaus werden die Anwendungsmöglichkeiten der Gold-Nanopfosten für den Vergleich von unterschiedlichen Fokussierungselementen diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Gold-Nanopfosten bei systematischer Variation von Größe und Aspektverhältnis und unter Verwendung unterschiedlicher Fabrikationsmethoden hergestellt. Die Pfosten-Abmessungen werden wie in Abb. 4.19 a) definiert: D_{base} ist der Pfostendurchmesser auf dem Substrat, D_{top} ist der Durchmesser am Pfostengipfel und H ist die Höhe des Pfostens, $a = H / D_{\text{base}}$ ist das Aspektverhältnis. REM-Aufnahmen typischer Nanopfosten mit $H = 100 \text{ nm}$ und $D_{\text{base}} = 100 \text{ nm}$, hergestellt durch Übertragung einer Maske aus Al_2O_3 Scheibchen in eine Goldschicht durch Ionenstrahlätzen, sind in Abb. 4.19 b) dargestellt. Die Pfosten haben eine rotationssymmetrische Form, aber geneigte Flanken. Nanopfosten, welche durch direktes Aufdampfen von Gold auf vorstrukturierten PMMA-Lack hergestellt wurden, zeichnen sich durch annähernd senkrechte Flanken aus. REM-Aufnahmen typischer Nanopfosten mit $H = 120 \text{ nm}$ und $D_{\text{base}} = 120 \text{ nm}$, die mit dieser Methode hergestellt wurden, sind in Abb. 4.19 c) zu sehen.

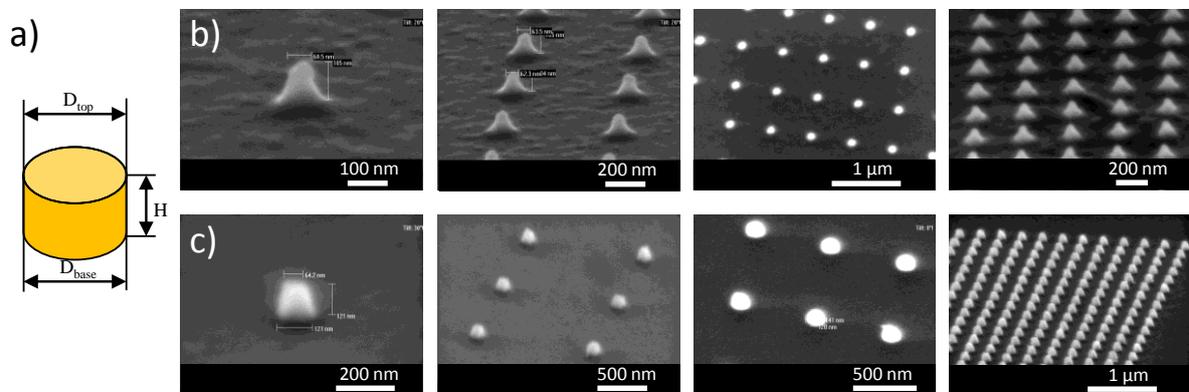


Abb. 4.19: a) Definition der Pfosten-Abmessungen. REM-Aufnahmen typischer Nanopfosten, hergestellt mittels EBL b) unter Verwendung von PMMA-Lack für die Erzeugung einer Aluminiumoxid-Ätzmaske und c) unter Verwendung von PMMA-Lack direkt als Aufdampfmaske.

Nach der Herstellung wurden die Nanostrukturen mittels Rasterelektronenmikroskopie ausgemessen und deren optische Eigenschaften unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen untersucht. Eine schnelle qualitative Methode zur Bestimmung der optischen Eigenschaften ist die Dunkelfeld-Mikroskopie. Die Nanopfosten werden direkt nach der Herstellung in einem

Dunkelfeld-Aufbau betrachtet. Basierend auf Farbe und Intensität den Punkte in der Dunkelfeld-Aufnahme ist es möglich, eine qualitative Aussage über die Anwesenheit der Struktur, deren Größe und die ungefähre spektrale Position der Plasmonenresonanz zu treffen. Ein Beispiel dieser Charakterisierung ist in Abb. 4.20 gezeigt.

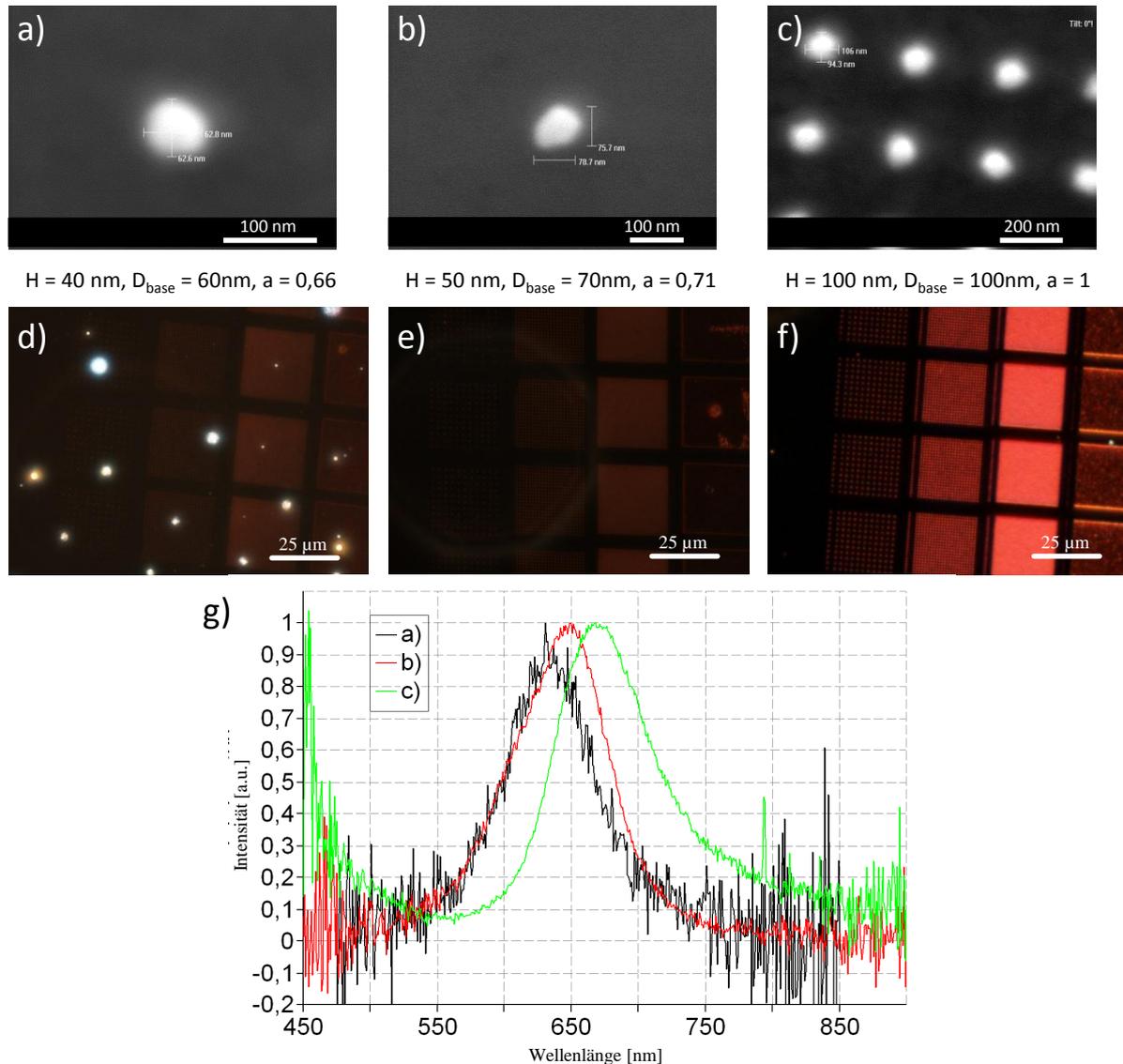


Abb. 4.20: Charakterisierung von Nanopfosten unterschiedlicher Größe mittels a-c) Rasterelektronenmikroskopie (Draufsicht), d-f) Dunkelfeld-Mikroskopie und g) Dunkelfeld-Spektroskopie (normiert). Gold-Nanopfosten-Abmessungen in a,d) $H = 40$ nm, $D_{\text{base}} = 60$ nm; b,e) $H = 50$ nm, $D_{\text{base}} = 70$ nm, und c,f) $H = 100$ nm, $D_{\text{base}} = 100$ nm.

Gold-Nanopfosten mit den Abmessungen a) $H = 40$ nm, $D_{\text{base}} = 60$ nm; b) $H = 50$ nm, $D_{\text{base}} = 70$ nm und c) $H = 100$ nm, $D_{\text{base}} = 100$ nm wurden in dem Dunkelfeld-Aufbau unter den gleichen Bedingungen (Beleuchtungsintensität, Integrationszeit, numerische Apertur usw.) betrachtet. Es ist deutlich zu sehen, dass je größer die Pfosten sind (Gold-Volumen), desto stärker ist die

Streuintensität. Bei den Nanopfosten mit $H = 100 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 100 \text{ nm}$ werden sogar einzelne Strukturen mit einer Periode von $2 \mu\text{m}$ detektiert. Zur quantitativen Charakterisierung kommt die Spektroskopie zum Einsatz. Die Streuspektren der betrachteten Gold-Nanopfosten, gezeigt in Abb. 4.20 g), verdeutlichen die obigen Messungen und präzisieren die spektrale Position der Plasmonenresonanz einzelner Nanostrukturen. Die Resonanzen liegen bei 630 nm , 650 nm und 670 nm für die Pfosten aus a), b) und c). Die Dunkelfeld-Spektroskopie in Kombination mit REM-Aufnahmen dient als Basis zur Analyse der optischen Eigenschaften von Gold-Nanopfosten.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Nanopfosten zwei unterschiedliche Plasmon-Moden besitzen [175,178]: eine axiale Mode und eine Basis-Mode, die in Abb. 4.21 skizziert sind. Die Verteilung der Oberflächenladung am Pfosten bei der axialen Mode hat umgekehrte Vorzeichen an der Basis und am Gipfel des Pfostens (Abb. 4.21 a)). Die Basis-Mode kann durch die Kopplung zwischen der Oberflächenladung an den Flanken des Pfostens erklärt werden (Abb. 4.21 b)). Daraus ergeben sich zwei Resonanzen.

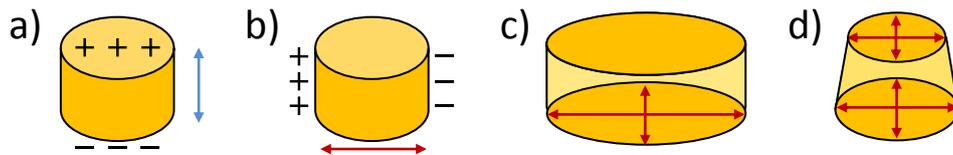


Abb. 4.21: Orientierung von plasmonischen Moden des Pfostens entlang der Achsen: a) axiale Mode, b) Basis-Mode, c) zwei Basis-Moden bei einer asymmetrischen Basisform und d) zwei Basis- sowie zwei Top-Moden bei einer asymmetrischen Basisform und geneigten Flanken des Pfostens.

In den Messungen detektieren wir aber meistens nur eine Resonanz, die der Basis-Mode zugeordnet werden kann. Bei manchen Pfosten ist noch eine schwächere Resonanz in kürzeren Wellenlängen als Schulter im Spektrum zu erkennen (axiale Mode). Die begrenzte Detektion der axialen Mode kann durch folgende Bedingungen erklärt werden. Wenn man sich den Pfosten als strahlenden Dipol entlang der vertikalen Achse vorstellt (axiale Mode), ist die Abstrahlungscharakteristik im Vakuum senkrecht zu der vertikalen Achse des Pfostens orientiert. Die Einführung eines Substrats ändert zwar die Form der Abstrahlungscharakteristik, die Streuung geschieht trotzdem hauptsächlich parallel zu Substratoberfläche. Im Dunkelfeld-Aufbau wird das gestreute Signal nicht unter allen räumlichen Winkel gesammelt, sondern nur unter dem Substrat und ist durch die NA der Objektivlinse begrenzt. Wenn man sich jetzt einen Pfosten als einen strahlenden Dipol parallel zu der Substratebene vorstellt (Basis-Mode), wird

das Streusignal von dem Objektiv viel effektiver erfasst [179]. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die hergestellten Gold-Nanostrukturen meistens ein kleines Aspektverhältnis besitzen ($a < 1$), was zu einer stärkeren Intensität der Basis-Mode führt. Für die Gold-Nanopfosten verschiebt sich die detektierte Basis-Mode der Plasmonenresonanz zur längeren Wellenlängen mit wachsendem Durchmesser. Nanopfosten mit kleinem Aspektverhältnis und mit einer asymmetrischen Basisform können als Nanostäbchen (*englisch* - nanorods) betrachtet werden. Dabei wird die detektierte Basis-Mode in zwei Komponenten (entsprechend der Basis-Achsen) aufgespaltet (siehe Abb. 4.21 c)). Oft handelt es sich um eine herstellungsbedingt leichte Asymmetrie der Basis, die zur Verbreiterung der detektierten Basis-Mode führt. Bei wachsender Asymmetrie der Basisform verschiebt sich die dominierende Resonanz der längeren Achse ins Rote, während die Resonanz der kürzeren Achse sich ins Blaue verschiebt. Dieses Verhalten wurde experimentell beobachtet. Pfosten mit $H = 50$ nm und asymmetrischer Basis wurden mittels REM geometrisch und schließlich in einem Dunkelfeld-Aufbau spektral ausgemessen. REM-Aufnahmen und zugeordnete Streuspektren von Nanopfosten mit asymmetrischer Basis befinden sich in Abb. 4.22. Die Hauptresonanz in den Streuspektren (variiert von 620 nm für FI bis 710 nm für FIV) kann der Anregung entlang der längeren Basis-Achse zugeordnet werden, während die schwächere blauere Resonanz (erkennbar als Schulter im Spektrum) zur Anregung entlang der kürzeren Basis-Achse gehört. Die axiale Mode wird wegen der schwachen Intensität (Abstrahlungscharakteristik sowie Aspektverhältnis $a < 1$) kaum detektiert.

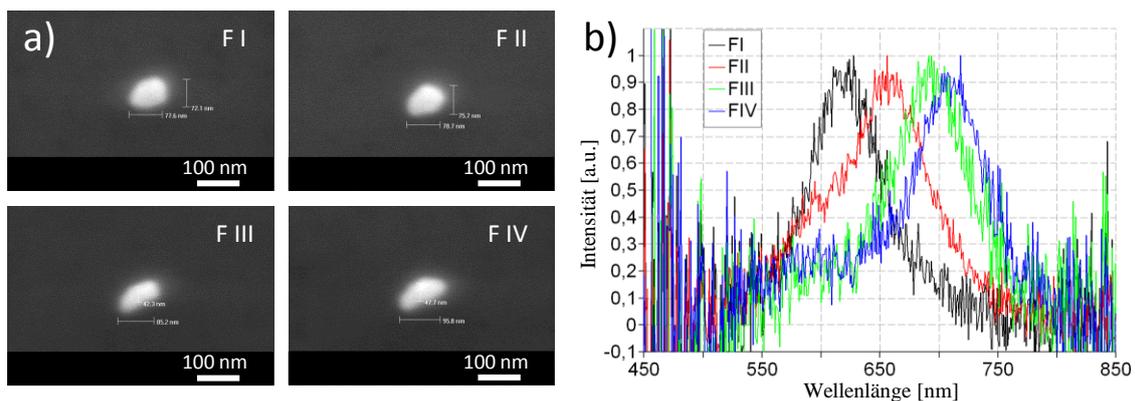


Abb. 4.22: Verschiebung der Basis-Plasmon-Mode der Nanopfosten mit asymmetrischer Basis: a) REM-Aufnahmen (Draufsicht) von Strukturen, b) normierte Streuspektren. Gold-Nanopfosten haben Abmessungen von $H = 50$ nm und FI) $D_{base} = 67-87$ nm; FII) $D_{base} = 56-92$ nm, FIII) $D_{base} = 48-101$ nm; FIV) $D_{base} = 43-111$ nm.

Zusätzlich zur Basis kann auch am Pfostengipfel eine erhöhte Nahfeldverstärkung beobachtet werden, die zur Entstehung der so genannten Top-Mode führt, welche für senkrechte Pfosten gleich der Basis-Mode ist. Auf dem Substrat unterscheiden sich die beiden Moden spektral wegen des Brechungsindex des Substrates. Bei asymmetrischen Gold-Nanopfosten mit geneigten Flanken können mehrere Basis- und Top-Moden angeregt werden (siehe Abb. 4.21 d)). Die oft herstellungsbedingte asymmetrische Basisform widerspiegelt sich in der Form des Pfostengipfels. Dadurch ist eine Aufspaltung und/oder Verbreiterung der Resonanz möglich. Zusammenfassend können in einem Nanopfosten die plasmonischen Moden entlang der verschiedenen Achsen angeregt werden.

Für praktische Anwendungen sind aber oft sowohl die Basis- als auch die axiale Plasmon-Moden von Bedeutung. Dabei kann eine selektive Anregung sowohl spektral (resonant mit der bestimmten Plasmon-Mode) als auch geometrisch (durch bestimmte Polarisation des Anregungslichtes) ausgenutzt werden. Deshalb ist es wichtig, auch die axiale Plasmon-Mode zu bestimmen, obwohl sie in einem Dunkelfeld-Aufbau nicht effizient detektiert wird. Eine Erhöhung des Aspektverhältnisses ($a > 1$) von Gold-Nanopfosten führt zu einer stärkeren Intensität der axialen Mode, was die Detektion der letzteren erleichtert. Eine Möglichkeit, die axiale Plasmon-Mode der Struktur im Dunkelfeld-Aufbau zu detektieren, besteht in der Vergrößerung des Detektionswinkels der Objektivlinse bzw. in der Erhöhung von NA des Objektivs, was durch Verwenden von Immersions-Öl realisiert werden kann.

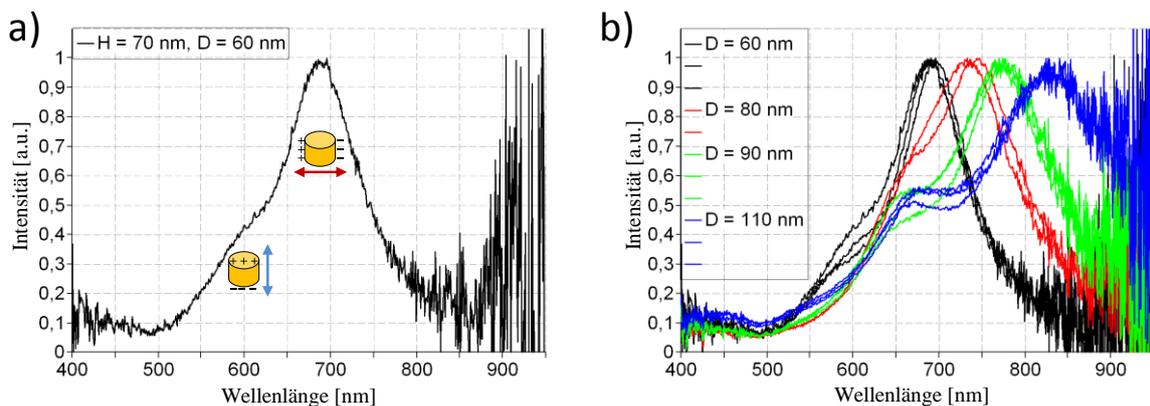


Abb. 4.23: Bestimmung der Basis- und axialen Moden der Plasmonenresonanz eines Nanopfostens bei Erhöhung der NA des Objektivs durch Immersions-Öl: a) Das typische Spektrum eines einzelnen Gold-Nanopfostens mit $H = 70$ nm und $D_{base} = 60$ nm. b) Normierte Streuspektren von einzelnen symmetrischen Gold-Nanopfosten mit $H = 70$ nm und D_{base} von 60 nm bis 110 nm.

Der Sammelwinkel der Objektivlinse muss aber trotzdem unterhalb des Winkels des Dunkelfeld-Kondensors bleiben, damit kein direktes Licht erfasst wird. Ein typisches Streuspektrum eines Gold-Nanopfostens mit $H = 70$ nm und einer symmetrischen Basisform mit $D_{\text{base}} = 60$ nm auf einem ITO-Glas-Substrat, aufgenommen in einem Dunkelfeld-Aufbau mit Immersions-Öl, ist in Abb. 4.23 a) gezeigt. Die Basis-Mode der Plasmonenresonanz bei ~ 685 nm bildet das Hauptmaximum des Streuspektrums, während die axiale Mode bei ~ 600 nm als Schulter zu sehen ist. Es soll betont werden, dass die Basis-Mode der Plasmonenresonanz der Pfosten bei längeren Wellenlängen erscheint wegen der unmittelbaren Anwesenheit der ITO-Schicht, die einen hohen Brechungsindex besitzt. Die Rotverschiebung der Basis-Mode sowie Anwesenheit der axialen Mode bei Pfosten mit wachsendem D_{base} ist in Abb. 4.23 b) gezeigt. Die Messungen der Streuspektren von Gold-Nanopfosten im Dunkelfeld-Aufbau (auch bei Verwenden von Immersions-Öl) ermöglichen auf eine einfache Weise die plasmonischen Eigenschaften der Strukturen zu ermitteln und zu analysieren.

Darüber hinaus wurde die Lumineszenz von Gold-Nanopfosten unter Anregung mit fokussierten zylindrisch polarisierten Laser-Strahlen (*englisch* - cylindrically polarised vector beams (CVBs)) untersucht. Dazu zählen die ringförmigen Moden höherer Ordnung, wie radial-polarisierte (RP) oder azimuthal-polarisierte (AP) Laserstrahlen. Wie im Kapitel 4.2.3 erwähnt wurde, besteht das elektrische Feld des RP Laserstrahls in der Fokusebene aus longitudinalen (entlang der optischen Achse) und transversalen Komponenten. Das elektrische Feld des AP Laserstrahls in der Fokusebene ist rein transversal (steht senkrecht zur optischen Achse).

Die Photolumineszenz (PL) von Gold-Nanopfosten wurde in Kooperation mit der AG Prof. A. J. Meixner in einem selbst gebauten invertierten konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (beschrieben im Kapitel 4.2.3) untersucht. Die Arrays von Nanopfosten mit den Abmessungen von $H = 100$ nm, $D_{\text{base}} = 100$ nm und $D_{\text{top}} = 60$ nm auf einem ITO-Glas-Substrat wurden durch den Fokus des Mikroskops mit $NA = 1,25$ gerastert. Als Anregungsquelle wurde ein 488 nm ArKr Laserstrahl, umgewandelt in RP oder AP Mode, mit der Anregungsleistung von 20 μW verwendet. Die PL-Abbildungen von Gold-Nanopfosten (aufgenommen von R. Jäger) (3x3 Strukturen und einzelne Strukturen) unter Anregung mit RP und AP Laserstrahl sind in Abb. 4.24 a,b) und d,e) zu sehen.

Das PL-Signal von Nanopfosten, gerastert durch einen RP Laserstrahl, stellt einen hellen Spot dar, der mit einem schwachen Ring eingefasst ist (Abb. 4.24 a,b)). Wenn die Nanopfosten durch einen AP Laserstrahl gerastert werden, hat das PL-Signal die Form eines Ringes (Abb. 4.24 d,e)). Die Entstehung des PL-Signals ist in Abb. 4.24 c,f) schematisch dargestellt. Die Pfeile zeigen die Richtung des elektrischen Feldes im Fokus. Für azimuthale Polarisation führt die

Beleuchtung des Pfostens zu einer Wechselwirkung zwischen der Struktur und nur einem kleinen Teil der transversalen Komponente des Laserstrahls, so dass das Anregungsfeld näherungsweise als linear-polarisiert betrachtet werden kann. Befindet sich der Pfosten in der Mitte des AP Laserstrahls, wird lediglich das Hintergrund-Signal detektiert (Abb. 4.24 f)). Für radiale Polarisation hat die PL-Verteilung ein komplexeres Muster. Einerseits wechselwirkt der Pfosten mit einem kleinen Teil der transversalen Komponente des Laserstrahls, was zur Entstehung des PL-Signals in Form eines Ringes führt. Andererseits findet eine starke Wechselwirkung mit der longitudinalen Komponente des Laserstrahls statt, wenn der Pfosten in der Mitte des RP Laserstrahls steht.

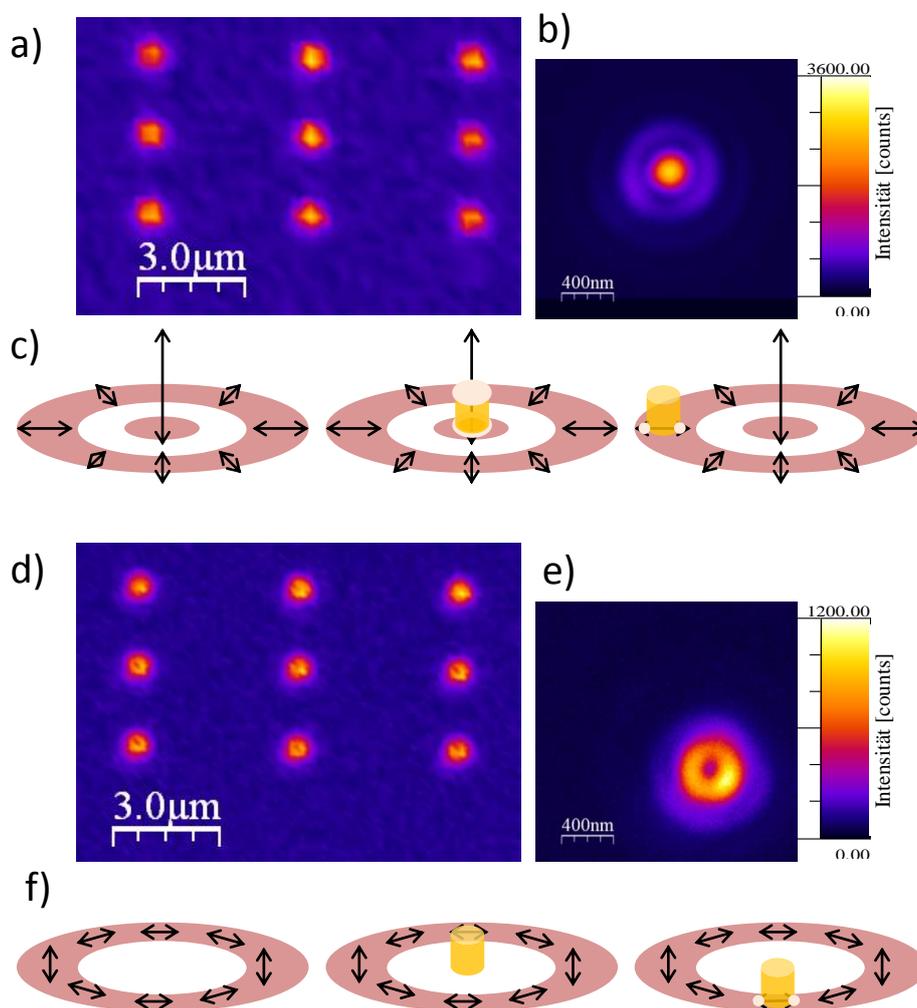


Abb. 4.24: Photolumineszenz-Abbildungen von a,d) 3x3 Arrays und b,e) individueller Gold-Nanopfosten unter Anregung mit a,b) RP und d,e) AP Laserstrahl ($NA = 1,25$; $\lambda = 488 \text{ nm}$; $20 \mu\text{W}$). Die Farbskala in b,e) gibt die von der APD aufgenommene Intensität wieder. Schema der Entstehung des PL-Signals von Gold-Nanopfosten, gerastert durch den c) RP und f) AP Laserstrahl. PL-Abbildungen wurden von R. Jäger aufgenommen.

Das PL-Signal des Goldes entsteht durch Rekombination von Elektronen-Loch Paaren. Im Fall von Nanopfosten wurde das PL-Signal detektiert, wenn das elektrische Feld des Lasers mit dem Pfosten zusammenfällt. Allerdings sind die Intensität und die spektrale Form des PL-Signals je nach Polarisation unterschiedlich. Photolumineszenz-Spektren von Gold-Nanopfosten, erhalten unter Anregung mit radial-polarisiertem und azimutal-polarisiertem Laserstrahl, sind in Abb. 4.25 gezeigt.

Das PL-Spektrum von einem Pfosten bei der Anregung mit einem AP Laserstrahl zeigt eine maximale Intensität von ~ 325 Counts/10 s und kein ausgeprägtes Maximum. Für die Anregung mit RP Laserstrahl (der Pfosten befindet sich in der Mitte des Fokus – longitudinale Anregung) ist das Gold-Lumineszenz-Band wesentlich stärker und die maximale Intensität liegt bei ~ 480 Counts/10 s. Das Hintergrundsignal von ~ 200 Counts wurde nicht abgezogen. Die beiden Spektren zeigen die gleiche Form im Bereich ab 650 nm.

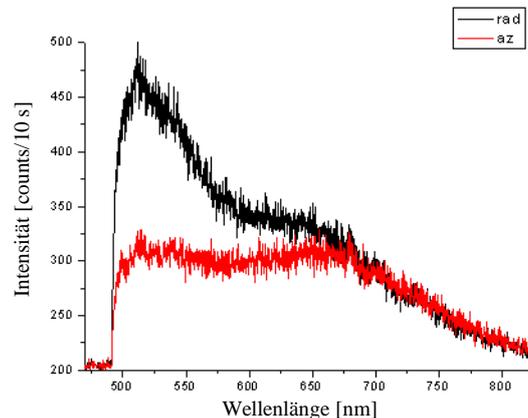


Abb. 4.25: PL-Spektren von Gold-Nanopfosten, erhalten unter Anregung mit radial-polarisiertem (schwarz) und azimutal-polarisiertem (rot) Laserstrahl. $NA = 1,25$; $\lambda = 488$ nm; $20 \mu W$; Integrationszeit 10 s, aufgenommen von R. Jäger.

Um die Natur der PL der Gold-Nanopfosten genauer zu verstehen sind weitere Untersuchungen nötig. Aus den durchgeführten Messungen folgt, dass das PL-Signal von Gold-Nanopfosten im Gegensatz zu unstrukturiertem Gold von der Polarisation des Anregungslichts abhängt. Die effektivere Anregung der Photolumineszenz mit dem radial-polarisierten Laserstrahl kann auf eine Kopplung mit der axialen Plasmonenresonanzmode des Nanopfostens hinweisen.

In der vorliegenden Arbeit wurden Substrate mit Arrays von Gold-Nanopfosten für den Nachweis und die Charakterisierung biologischer Moleküle und Quantenpunkte verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Methoden und der Ergebnisse befindet sich im Kapitel 5.

Darüber hinaus wurden Gold-Nanopfosten auf einem ITO-Glas-Substrat für den Vergleich von unterschiedlichen Fokussierungselementen in der AG Prof. A. J. Meixner erfolgreich eingesetzt. Dazu wurde folgendes Experiment durchgeführt.

Gold-Nanopfosten wurden durch Übertragung einer HSQ-Maske in eine Goldschicht durch Ionenstrahlätzen auf einem runden ITO-Glas-Substrat mit 5 mm Durchmesser hergestellt. Das kleine Substrat wurde verwendet, damit die Strukturen sowohl in einem konfokalen optischen Mikroskop als auch in einem Parabolspiegel-Mikroskop untersucht werden konnten. REM-Aufnahmen der Pfosten auf dieser Probe sind in Abb. 4.26a) dargestellt. Die Nanopfosten mit der Höhe = 90 nm und $D_{\text{base}} = 50$ nm wurden in Arrays mit der Periode von 250 nm bis 2 μm gefertigt, wobei für den Vergleich der Fokussierungselemente nur die Pfosten mit der Periode 2 μm betrachtet wurden. Die Form und Abmessungen des Pfostens wurden so angepasst, dass beide Plasmon-Moden (Basis- und axiale) übereinander liegen (spektral nicht getrennt sind) und ihre Resonanz knapp über der Anregungswellenlänge liegt. Laut Simulationen (von A. Horrer aus der AG Prof. D. P. Kern) liegen die Maxima der Plasmonenresonanzen von Gold-Nanopfosten mit den oben genannten Abmessungen bei 643 nm und erfüllen somit beide Anforderungen (siehe Abb. 4.26 b)). Das gemessene Streuspektrum weicht von der Simulation ab, was auf eine nicht ideal symmetrische Form des Pfostens hindeutet, hat aber ausreichend spektralen Überlapp mit $\lambda = 632,8$ nm.

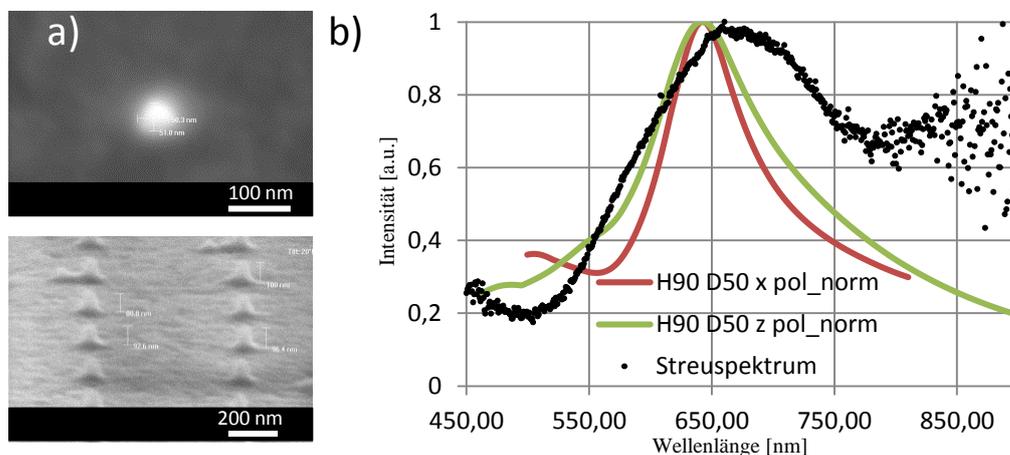


Abb. 4.26: Charakterisierung von Nanopfosten mit $H = 90$ nm und $D_{\text{base}} = 50$ nm. a) REM-Aufnahmen (Draufsicht oben, 70° Betrachtungswinkel unten). b) Das gemessene Streuspektrum (schwarze Linie) und simulierte Spektren unter Anregung mit x-polarisiertem (rote Linie) und z-polarisiertem (grüne Linie) Licht. Simulationen von A. Horrer.

Ein Gold-Nanopfosten wurde durch einen fokussierten radial-polarisierten (RP) und azimuthal-polarisierten (AP) Laserstrahl gerastert, wodurch Photolumineszenz-Abbildungen zustande

kamen (gemessen von S. Jäger). Für die PL-Anregung wurde eine Laserwellenlänge von 632,8 nm verwendet. Die PL-Abbildungen der Gold-Nanopfosten unter Anregung mit AP und RP Laserstrahl sind in Abb. 4.27 A und C dargestellt.

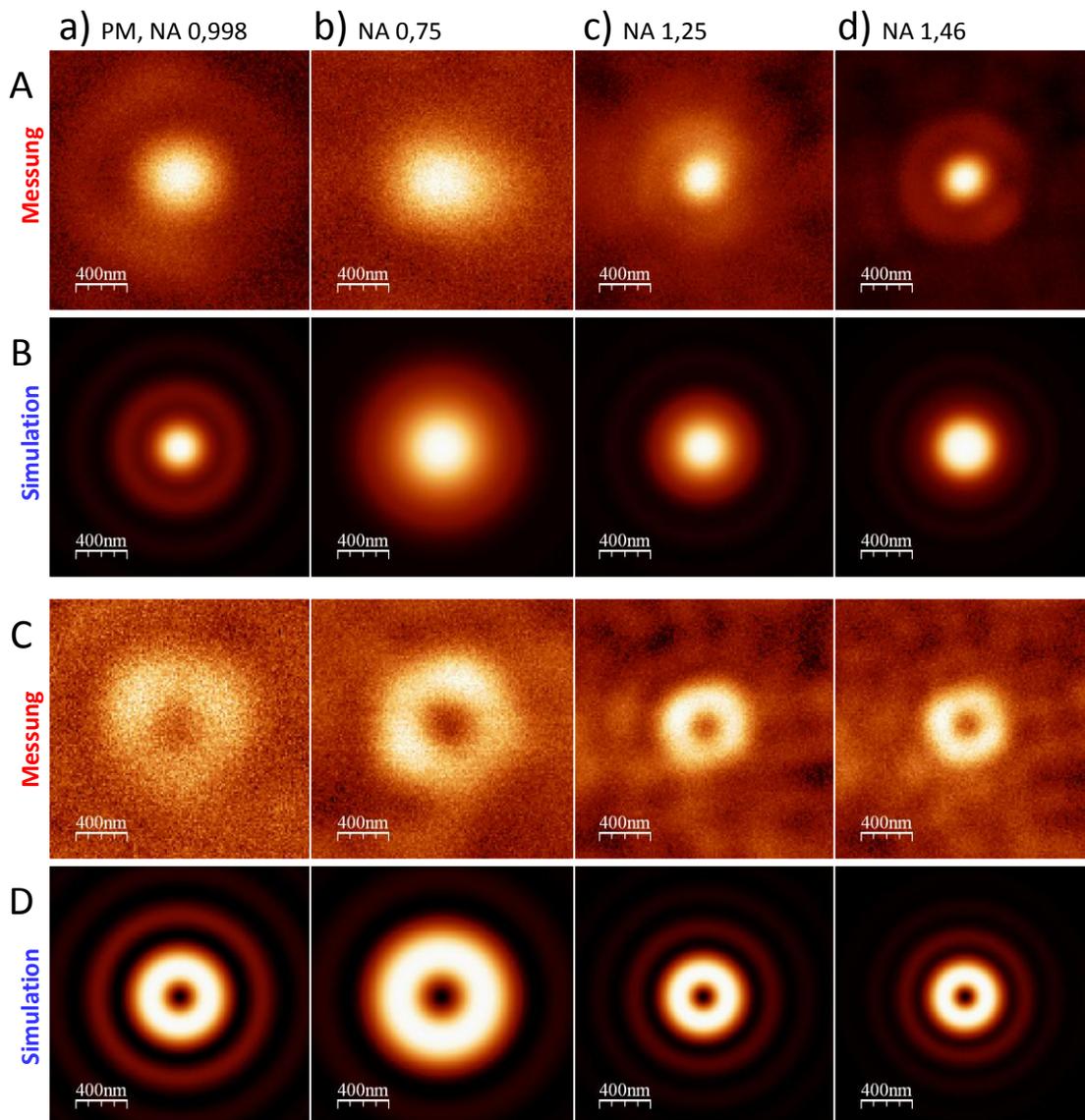


Abb. 4.27: Ausmessung des Fokus des radial-polarisierten (A, B) und azimuthal-polarisierten (C, D) Laserstrahls von unterschiedlichen Fokussierungselementen (von a) bis d)) mit Hilfe eines Gold-Nanopfostens. a) Parabolspiegel, $NA = 0,998$; b) Luftobjektiv, $NA = 0,75$; c) Öl-Immersion-Objektiv, $NA = 1,25$; d) Öl-Immersion-Objektiv, $NA = 1,46$. A, C – Photolumineszenz-Abbildungen von Gold-Nanopfosten; B, D - berechnete Intensitätsverteilungen der RP und AP Moden im Fokus für 632,8 nm Laserstrahl. Messungen und Simulationen von S. Jäger.

Als Fokussierungselemente wurden a) ein Parabolspiegel; b) ein Luftobjektiv und c, d) Öl-Immersion-Objektive verglichen. Die numerische Apertur des Parabolspiegels beträgt $NA = 0,998$ bei einer Laserleistung von $200 \mu\text{W}$. Das Luftobjektiv hat eine NA von $0,75$, dabei war für die PL-Detektion eine Laserleistung von $2,6 \text{ mW}$ nötig. Bei den Öl-Immersion-Objektiven mit NA von $1,25$ und $1,46$ reichte $100 \mu\text{W}$ Leistung aus.

Da die Abmessungen des Pfostens in Vergleich zu den Fokus-Abmessungen klein sind, war es möglich, den Pfofen als eine punktförmige PL-Quelle zu betrachten. Die PL-Abbildungen des Pfostens spiegeln die Feldverteilung des RP und des AP Laserstrahls im Fokus der unterschiedlichen Fokussierungselemente wider. Die gemessenen PL-Verteilungen der Gold-Nanopfosten stimmen gut mit den in Abb. 4.27 B und D skizzierten berechneten Intensitätsverteilungen der RP und AP Moden im Fokus eines Laserstrahls mit $632,8 \text{ nm}$ Wellenlänge überein (simuliert von S. Jäger). Somit eignet sich eine solche Struktur für die quantitative Charakterisierung und den Vergleich verschiedener Fokussierungselemente. Die Kenntnis der genauen Abmessung des Fokusses des radial-polarisierten und azimuthal-polarisierten Laserstrahls ermöglicht neben der optischen Charakterisierung auch eine quantitative geometrische Charakterisierung anderer zu untersuchenden Objekte.

Gold-Nanopfosten unterschiedlicher Geometrie wurden unter Verwendung verschiedener Fabrikationsmethoden erfolgreich hergestellt und deren Abmessungen mittels REM ausgewertet. Für die Analyse der optischen Eigenschaften im sichtbaren spektralen Bereich wurde hauptsächlich Dunkelfeld-Spektroskopie verwendet. Die Nanopfosten besitzen zwei unterschiedliche Plasmon-Moden: eine axiale Mode und eine Basis-Mode, wobei bei asymmetrischer Form der Basis die Basis-Mode in zwei Komponenten gespaltet wird. Bei Pfofen mit geneigten Flanken können unterschiedliche Plasmon-Moden als Grenzfälle entstehen. Durch die Form und das Aspektverhältnis der Pfofen können die einzelnen Moden entweder spektral getrennt (bei unterschiedlichen Wellenlängen) oder überlappend eingestellt werden. Die Flexibilität der optischen Eigenschaften ermöglicht eine gezielte spektrale und/oder räumliche Anregung einzelner Moden sowie eine homogene Anregung aller Moden. PL-Messungen an Pfofen wurden zur Charakterisierung der Intensitätsverteilung in verschiedenen Fokussen eingesetzt.

4.3.3 Gold-Nanokegel: eine 3D Nanoantenne mit stark lokalisierter Feldüberhöhung

Die Besonderheit von Nanostrukturen mit einer Spitze, wie Nanokegel, besteht darin, dass deren lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz von einem starken, auf den Durchmesser der Spitze lokalisierten Nahfeld begleitet wird. Unter geeigneter Anregung kann das Nahfeld an der Kegelspitze um einige Größenordnungen verstärkt werden, was in Untersuchungen von Nanoobjekten oder Molekülen für Signal-Verstärkung nützlich eingesetzt wird (optische Rasternahfeld-Mikroskopie, Oberflächen- und Spitzen-verstärkte Raman-Spektroskopie, Einzelmolekülfluoreszenz-Spektroskopie, Biosensorik, Photovoltaik, Punktlichtquellen). Ein Gold-Nanokegel dient als eine 3D Nanoantenne mit stark lokalisierter Feldüberhöhung. Er besitzt eine Plasmonenresonanz im sichtbaren spektralen Bereich, wobei er als eine dreidimensionale Nanostruktur auch dreidimensionale plasmonische Moden aufweist.

In den vergangenen Jahrzehnten sind einige Artikel über Herstellung und Charakterisierung von Nanokegeln erschienen [115,132,133,135]. Ein Zusammenhang zwischen den Plasmonenresonanzen und der Geometrie von Gold-Nanokegeln wurde von C. Schäfer aus der AG Prof. M. Fleischer gründlich untersucht und analysiert [179]. Auf die optischen Eigenschaften von Nanokegeln wird in diesem Kapitel näher eingegangen. Die plasmonischen Moden der Gold-Nanokegel werden hier sowohl mit Hilfe der verbreiteten Dunkelfeld- und Photolumineszenz-Spektroskopie, die in der Literatur beschrieben wurden, als auch mit Hilfe der Extinktions-Spektroskopie dreidimensional optisch untersucht.

Kegel-Abmessungen werden wie in Abb. 4. 28 a) definiert: H ist die Höhe des Kegels, D_{base} ist der Basisdurchmesser, wobei bei asymmetrischen Kegeln zwischen $D_{\text{base, lang}}$ und $D_{\text{base, kurz}}$ unterschieden wird, β ist der Basiswinkel. Das Aspektverhältnis a ist gleich H / D_{base} . Für die Herstellung von Kegeln mit kleinem Aspektverhältnis $a < 1$ wurden hauptsächlich die Fabrikationsschemas mit Übertragung einer Maske aus Al_2O_3 oder HSQ in eine Goldschicht durch Ionenstrahlätzen verwendet. Für die Herstellung von Kegeln mit großem Aspektverhältnis $a > 1$ wurde das Fabrikationsschema basierend auf direktem Aufdampfen des Goldes auf den vorstrukturierten Lack und Lift-off verwendet. REM-Aufnahmen typischer Nanokegel, hergestellt durch Übertragung einer Maske aus Al_2O_3 -Scheibchen in eine Goldschicht während Ionenstrahlätzen und bei direktem Aufdampfen des Goldes auf den vorstrukturierten PMMA-Lack, sind in Abb. 4.28 b) und c) entsprechend dargestellt.

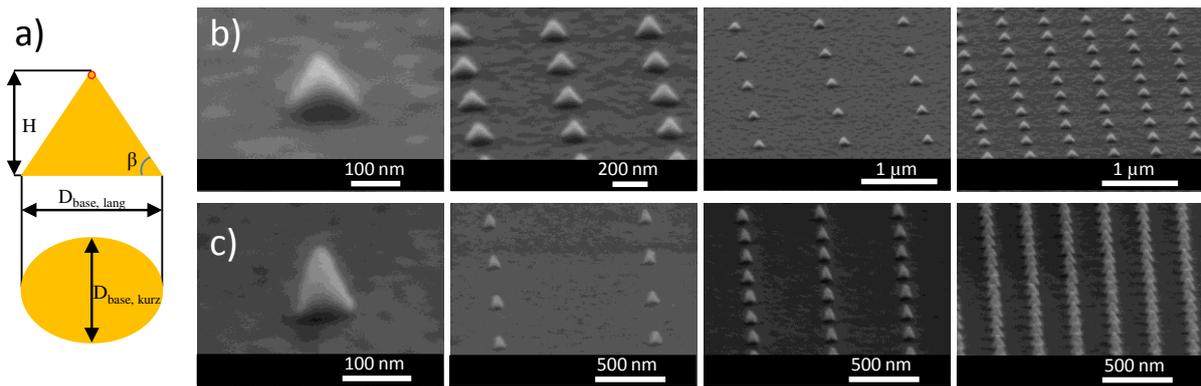


Abb. 4.28: a) Definition von Kegel-Abmessungen. REM-Aufnahmen typischer Nanokegel, hergestellt mittels EBL und b) Ionenstrahlätzen bzw. c) Lift-off.

Die optischen Eigenschaften der Gold-Nanokegel werden unter Verwendung von verschiedenen Methoden, wie Dunkelfeld-Mikroskopie und -Spektroskopie, Extinktions-Spektroskopie und Photolumineszenz-Mikroskopie und -Spektroskopie untersucht. Direkt nach der Herstellung werden die Nanokegel in einem Dunkelfeld-Aufbau betrachtet, wobei die Farbe und Intensität der Punkte in der Dunkelfeld-Aufnahme eine qualitative Aussage über Anwesenheit der Struktur, deren Größe und Plasmonenresonanz liefern. Ein Beispiel dieser Charakterisierung ist in Abb. 4.29 illustriert.

Die Gold-Nanokegel mit den Abmessungen a) $H = 91 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 50 \text{ nm}$; b) $H = 67 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 46 \text{ nm}$, und c) $H = 90 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 118 \text{ nm}$ wurden in dem Dunkelfeld-Aufbau unter den gleichen Bedingungen (Beleuchtungsintensität, Integrationszeit usw.) betrachtet (Abb. 4.29 d-f)). Obwohl die Abmessungen der Kegel aus e) und f) deutlich voneinander abweichen, gibt es kaum einen farblichen Unterschied in den Dunkelfeld-Messungen. Die Streuspektren der betrachteten Gold-Nanokegel, gezeigt in Abb. 4.29 g), verdeutlichen die Dunkelfeld-Messungen und präzisieren die spektrale Position der Plasmonenresonanz einzelner Nanostrukturen. Für die Kegel aus b) und c) liegen die Hauptresonanzen bei 650 nm und 700 nm . Allerdings ist die Form der Plasmonenresonanz leicht asymmetrisch mit einer Schulter bei längeren Wellenlängen für Kegel aus b) und bei kürzeren Wellenlängen für Kegel aus c), die der vertikalen Mode zugeschrieben werden. Für den Kegel mit einem hohen Aspektverhältnis aus a) weist das gemessene Streuspektrum eine breite Resonanz auf, die offensichtlich aus der Überlappung zweier Moden besteht.

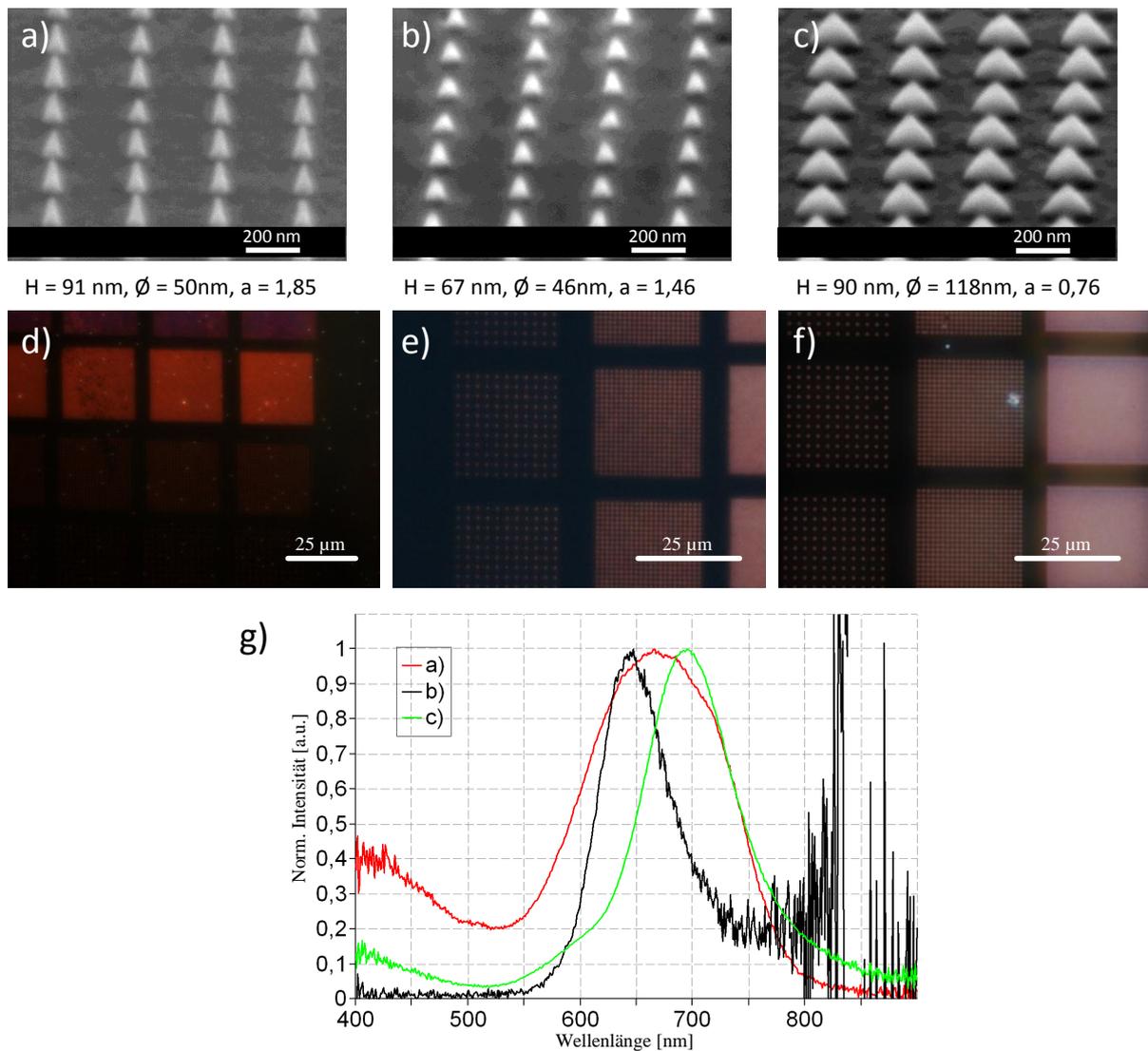


Abb. 4.29: Charakterisierung von Nanokegeln unterschiedlicher Größe und mit unterschiedlichem Aspektverhältnis mittels a-c) Rasterelektronenmikroskopie (60° Betrachtungswinkel), d-f) Dunkelfeld-Mikroskopie und g) Dunkelfeld-Spektroskopie. Gold-Nanokegel-Abmessungen in a,d) $H = 91 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 50 \text{ nm}$; b,e) $H = 67 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 46 \text{ nm}$, und c,f) $H = 90 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 118 \text{ nm}$.

Wie in [179] gezeigt wurde, besitzt ein Gold-Nanokegel zwei (vertikale Mode und Basis-Mode) oder bei Brechung der Symmetrie der Basis sogar drei Moden der Plasmonenresonanz entlang der Achsen der Struktur. Um die Resonanzen von einzelnen Moden adressieren zu können, sollen wir zuerst analysieren, welche Moden oder welcher Teil von Moden in einem Dunkelfeld-Aufbau gemessen werden. Als Anregungsquelle dient unpolarisiertes Weißlicht, das unter einem Winkel auf der Probenoberfläche fokussiert wird. Das gestreute Signal wird unter dem Substrat, begrenzt durch die numerische Apertur der Objektivlinse, gesammelt.

Stellen wir uns den Kegel als strahlender Dipol entlang der vertikalen Achse (vertikale Mode) vor, strahlt der Dipol hauptsächlich senkrecht zu der vertikalen Achse ab (mit einer gewissen Änderung der Form der Abstrahlungscharakteristik durch das Substrat). Wenn man sich den Kegel als strahlender Dipol entlang der Kegel-Basis vorstellt (Basis-Mode), strahlt dieser Dipol in beide Richtungen senkrecht zu der Probenoberfläche ab und wird folglich von dem Objektiv viel effektiver erfasst [179].

Typische Streuspektren von einzelnen Nanokegeln unterschiedlicher Größe mit $a < 1$ und $a > 1$ sind in Abb. 4.30 a) und b) entsprechend dargestellt. Für die Nanokegel mit $a < 1$ verschiebt sich die detektierte Plasmonenresonanz zu längeren Wellenlängen mit wachsender Größe. Bei manchen Kegeln wird noch eine schwächere Resonanz bei kürzeren Wellenlängen als Schulter im Spektrum erkannt. Es soll beachtet werden, dass bei den Gold-Nanokegeln mit einem Aspektverhältnis $a < 1$ die Basis-Mode, die in den Messungen effektiver detektiert wird, außerdem eine stärkere Intensität als die vertikale Mode hat. Deswegen kann die Hauptresonanz des Streuspektrums für die Kegel mit $a < 1$ (siehe Abb. 4.30 a)) der Basis-Mode zugeschrieben werden, während die Schulter bei kürzeren Wellenlängen der vertikalen Mode entspricht.

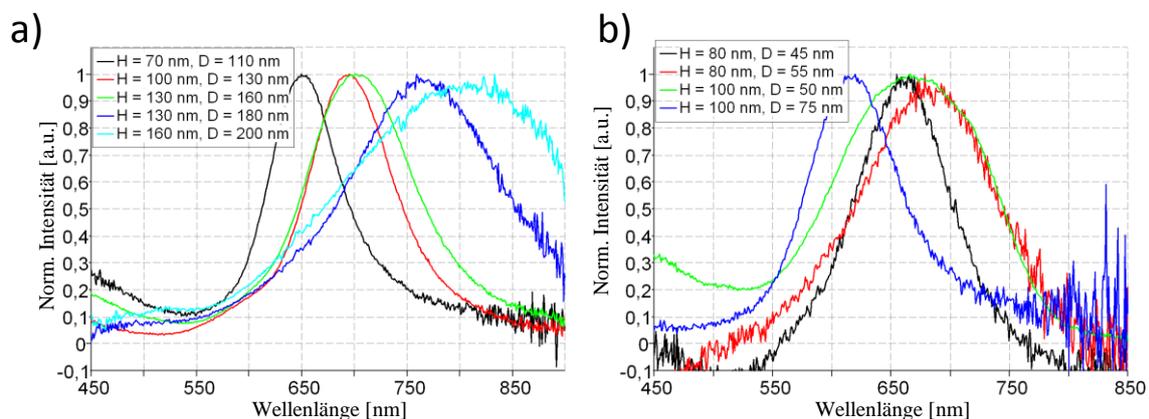


Abb. 4.30: Normierte Streuspektren von einzelnen Gold-Nanokegeln variabler Höhe H , Basisdurchmesser D_{base} und Aspektverhältnis a ($a = H / D_{base}$) in a) $a < 1$ und in b) $a > 1$.

Außerdem wird die Basis-Mode der Plasmonenresonanz wegen der unmittelbaren Nähe zur ITO-Schicht mit einem hohen Brechungsindex zu längeren Wellenlängen verschoben. Dementsprechend ist die Basis-Mode bei gleichen Dimensionen rötler (längere Wellenlängen) als die vertikale Mode. Anders sieht es bei den Kegeln mit $a > 1$ aus. Es besteht keine klare lineare Abhängigkeit zwischen den steigenden Kegel-Abmessungen und Position und Form der Plasmonenresonanz. Offensichtlich wird die vertikale Mode, die bei den Kegeln mit $a > 1$ stark ist, gleichwertig detektiert. Je nach Aspektverhältnis kann die vertikale Mode eines Kegels bei

einer kürzeren, gleicher oder einer längeren Wellenlänge als die der Basis-Mode liegen, was die Form des gemessenen Gesamtspektrums beeinflusst.

Um einen Zusammenhang zwischen den Plasmonenresonanzen und der Geometrie von Gold-Nanokegeln zu finden, wurden von C. Schäfer mit Hilfe des kommerziellen Simulationsprogramms COMSOL Multiphysics die Simulationen der Streuspektren in unterschiedlich polarisierten elektromagnetischen Feldern durchgeführt [179]. In Simulationen wurde als Anregungsquelle ein elektromagnetisches Feld eingesetzt, mit zwei zueinander senkrecht gerichteten Polarisierungen, wie in Abb. 4.31 skizziert ist. Das wellenlängenabhängig gestreute Licht wurde im Fernfeld erfasst.

Wird das Anregungsfeld parallel zu der Substratoberfläche polarisiert (E_x), regt man die Basis-Mode an und das Nahfeld an der Basis des Kegels wird verstärkt. Wenn das Anregungsfeld vertikal polarisiert wird (E_z), wird die vertikale Mode angeregt, die von einer lokalisierten Felderhöhung an der Kegelspitze begleitet wird. Die simulierte Erhöhung des elektrischen Nahfeldes um den Gold-Nanokegel unter Anregung mit einem elektromagnetischen Feld E_0 ist in Abb. 4.31 dargestellt.

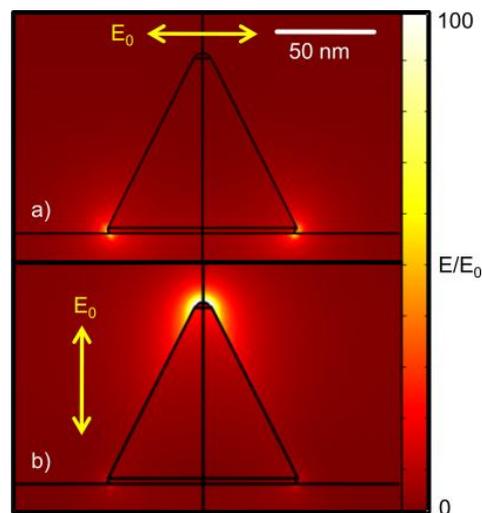


Abb. 4.31: Simulierte Erhöhung des elektrischen Nahfeldes (E/E_0) um den Gold-Nanokegel unter Anregung mit einem elektromagnetischen Feld E_0 , polarisiert a) entlang der Kegel-Basis E_x und b) entlang der Kegel-Achse E_z . Die Simulationen stammen in überarbeiteter Form aus [179] mit freundlicher Genehmigung von C. Schäfer.

Laut diesen Simulationen von C. Schäfer verschiebt sich die spektrale Position der Basis-Mode der Plasmonenresonanz zu längeren Wellenlängen, wenn der Basisdurchmesser wächst. Genauso verschiebt sich die spektrale Position der vertikalen Mode der Plasmonenresonanz,

wenn die Kegelhöhe wächst. Eine Änderung des Aspektverhältnisses a (H / D) führt ebenso zu einer Verschiebung der spektralen Position der Moden, wobei die Richtung der Verschiebung (kürzere oder längere Wellenlängen) von der Polarisation des Anregungsfeldes abhängt. Die Position der vertikalen Mode wird für steigendes a (steilere Kegel) rotverschoben, die Position der Basis-Mode dagegen blauverschoben. Außerdem wird eine Verbreiterung der Plasmonenresonanz für die Kegel mit zunehmender Größe und sinkendem Aspektverhältnis beobachtet. Wenn die Symmetrie der Basis gebrochen wird (asymmetrische Form) spaltet die Basis-Mode in zwei Komponenten entlang der Hauptachsen auf.

Betrachten wir ein paar Beispiele, wie die gemessenen Streuspektren mit Hilfe von Simulationen ausgewertet werden und unterschiedliche Plasmon-Moden bestimmt werden können.

a)

Die Spektren von einem Kegel mit $H = 70$ nm und $D_{\text{base}} = 80$ nm, aufgenommen in einem Dunkelfeld-Aufbau, sind in Abb. 4.32 a) illustriert (gemessen und ausgewertet von C. Schäfer). Wie vorher erklärt wurde, detektieren wir hauptsächlich die Basis-Mode (bei ~ 660 nm). Um die vertikale Mode zu detektieren, ergänzen wir den Aufbau mit einem Polarisationsfilter (in Form eines Zylinders um den Kegel). So kann entweder nur die Basis-Mode (rote Kurve) oder beide Moden angeregt werden und eine Schulter bei ~ 570 nm im Spektrum (schwarze Kurve) erscheint, die der vertikalen Mode zugeschrieben wird.

b)

Das Streuspektrum eines asymmetrischen Kegels mit $H = 100$ nm, $D_{\text{base, lang}} = 150$ nm, $D_{\text{base, kurz}} = 119$ nm (illustriert als schwarze Kurve in Abb. 4.32 b)) kann als Überlagerung von drei Moden: eine vertikale Mode und zwei dominante Basis-Moden (Strich- und Punktlinien) erklärt werden.

c)

Das Streuspektrum eines Kegels mit $H = 100$ nm, $D_{\text{base}} = 75$ nm, $a = 1,33$, illustriert als schwarze Kurve in Abb. 4.32 c), weist eine relativ schmale Plasmonenresonanz auf, bei der keine zweite Mode zu erkennen ist. Mit Hilfe von Simulationen von C. Schäfer für die einzelne Moden (Strich- und Punktlinien) wird klar, dass es sich um ein Gold-Nanokegel mit spektral überlappenden Moden handelt.

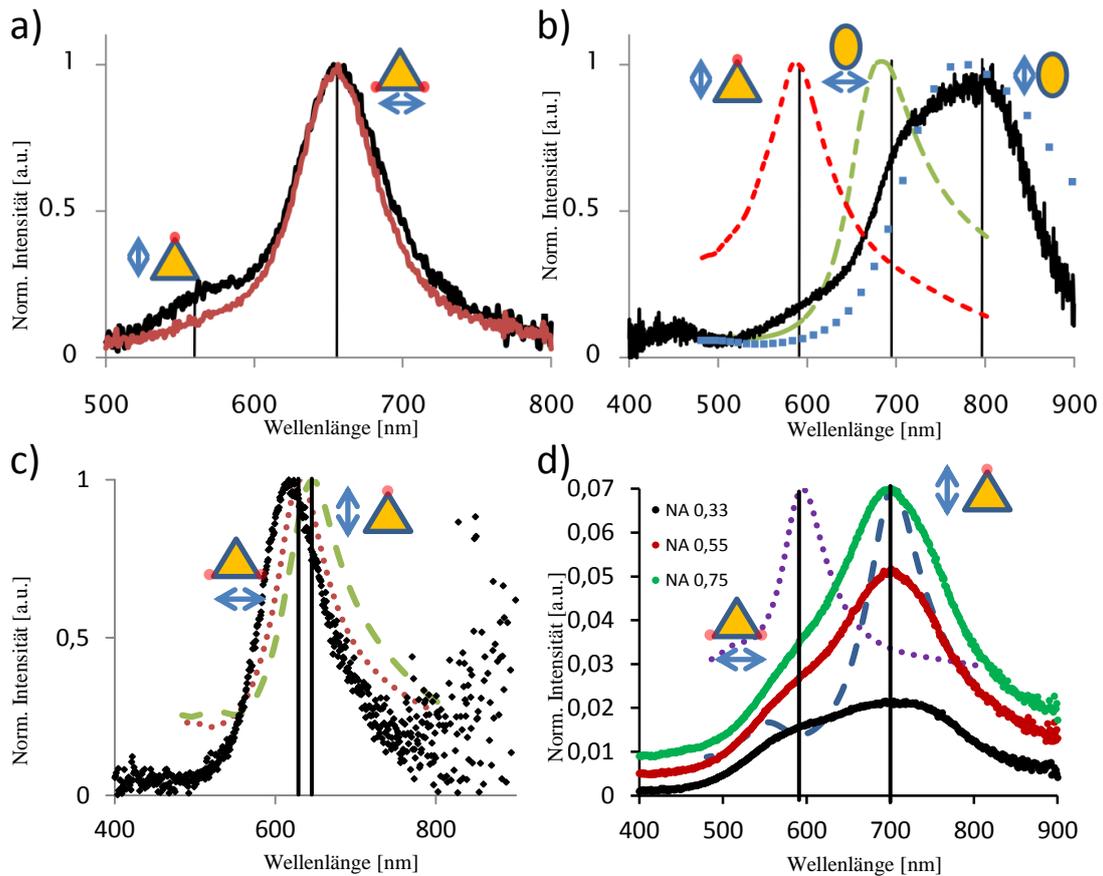


Abb. 4.32: Bestimmung der Plasmonenresonanzmoden von Gold-Nanokegeln unterschiedlicher Form mit Hilfe von Dunkelfeld-Spektroskopie und Simulationen. a) Normierte, gemessene Streuspektren eines Gold-Nanokegels ($H = 70 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 80 \text{ nm}$, $a = 0,88$) unter Anregung mit TE- (rot) und un- (schwarz) polarisiertem Licht. b) Streuspektrum (schwarz) und Simulationen der einzelnen Moden (siehe Einfügung) eines Gold-Nanokegels mit asymmetrischer Basis ($H = 100 \text{ nm}$, $D_{\text{base, lang}} = 150 \text{ nm}$, $D_{\text{base, kurz}} = 119 \text{ nm}$). c) Streuspektrum (schwarz) und Simulationen (von C. Schäfer) der einzelnen Moden (siehe Einfügung) eines Gold-Nanokegels mit spektral überlappenden Moden ($H = 100 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 75 \text{ nm}$, $a = 1,33$). d) Streuspektrum für 3 verschiedene NAs und Simulationen der einzelnen Moden (siehe Einfügung) eines Gold-Nanokegels mit sehr hohem Aspektverhältnis ($H = 100 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 50 \text{ nm}$, $a = 2$). Diagramme a) und b) stammen in überarbeiteter Form aus [179] mit freundlicher Genehmigung von C. Schäfer.

d)

Die normierten Spektren von einem Kegel mit sehr hohem Aspektverhältnis ($H = 100 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 50 \text{ nm}$, $a = 2$), aufgenommen in einem Dunkelfeld-Aufbau, sind in Abb. 4.32 d) illustriert. Wie vorher erklärt wurde, soll die vertikale Mode für die Kegel mit $a > 1$ stark genug sein, um

detektiert zu werden. Selbst bei der Grundeinstellungen ($\times 100$ Objektiv, $NA = 0,33$) werden Basis-Mode und vertikale Mode detektiert (schwarze Kurve in Abb. 4.32 d)). Um die Detektion der vertikalen Mode zu verstärken, kann der Öffnungswinkel der Objektivlinse bzw. die NA vergrößert werden. In der Tat steigt die Amplitude der vertikalen Mode, wenn die NA vergrößert wird (rote und grüne Kurve entsprechend). Allerdings erscheint die vertikale Mode für den Kegel bei einer längeren Wellenlänge als die Basis-Mode. Eine Vertauschung der spektralen Positionen der einzelnen Moden für Kegel mit hohem a (im Gegensatz zu den meistens hergestellten Kegeln mit $a < 1$) wurde in der Simulationen vorhergesagt. Die Simulationen von individuellen Moden (Punkt- und Strichlinien) für den ausgewählten Kegel stimmen mit der Messung gut überein (Abb. 4.32 d)).

Eine effektive Methode, um plasmonische Moden der Gold-Nanokegel zu untersuchen, bietet die Extinktions-Spektroskopie. Die Extinktions-Messungen wurden in Kooperation mit der AG Prof. P. M. Adam von Prof. Dr. M. Fleischer in einem winkelabhängigen Extinktions-Aufbau (beschrieben im Kapitel 4.2.2) durchgeführt [180]. In der vorliegenden Arbeit werden die Gold-Nanokegel unterschiedlicher Aspektverhältnisse verglichen. Wir betrachten die Nanokegel mit den Abmessungen

A: $H = 90$ nm, $D_{\text{base}} = 118$ nm, $a = 0,76$;

B: $H = 67$ nm, $D_{\text{base}} = 46$ nm, $a = 1,46$;

C: $H = 91$ nm, $D_{\text{base}} = 50$ nm, $a = 1,85$;

deren REM-Aufnahmen in Abb. 4.33 a) dargestellt sind.

Wegen Ungenauigkeiten der Herstellung mittels EBL weisen die Kegel eine leicht asymmetrische Basisform auf. Deshalb werden im sichtbaren spektralen Bereich drei unterschiedliche plasmonische Moden erwartet, die der Anregung entlang der vertikalen Kegel-Achse und der langen und kurzen Basis-Achse zugeschrieben werden können. Die Extinktions-Spektren der Arrays aus den Kegeln, die mit TE- und TM- polarisiertem Licht angeregt wurden, während die Probe von 0° (senkrechter Lichteinfall) bis 45° gekippt wurde, sind in Abb. 4.33 b) und c) illustriert. Die Nanostrukturen, hergestellt auf einem ITO-Glas-Substrat, wurden in Richtung des Detektionspfades positioniert. Durch gleichzeitige Drehung der Polarisatoren wird entweder TE-polarisiertes Licht oder TM-polarisiertes Licht eingestellt.

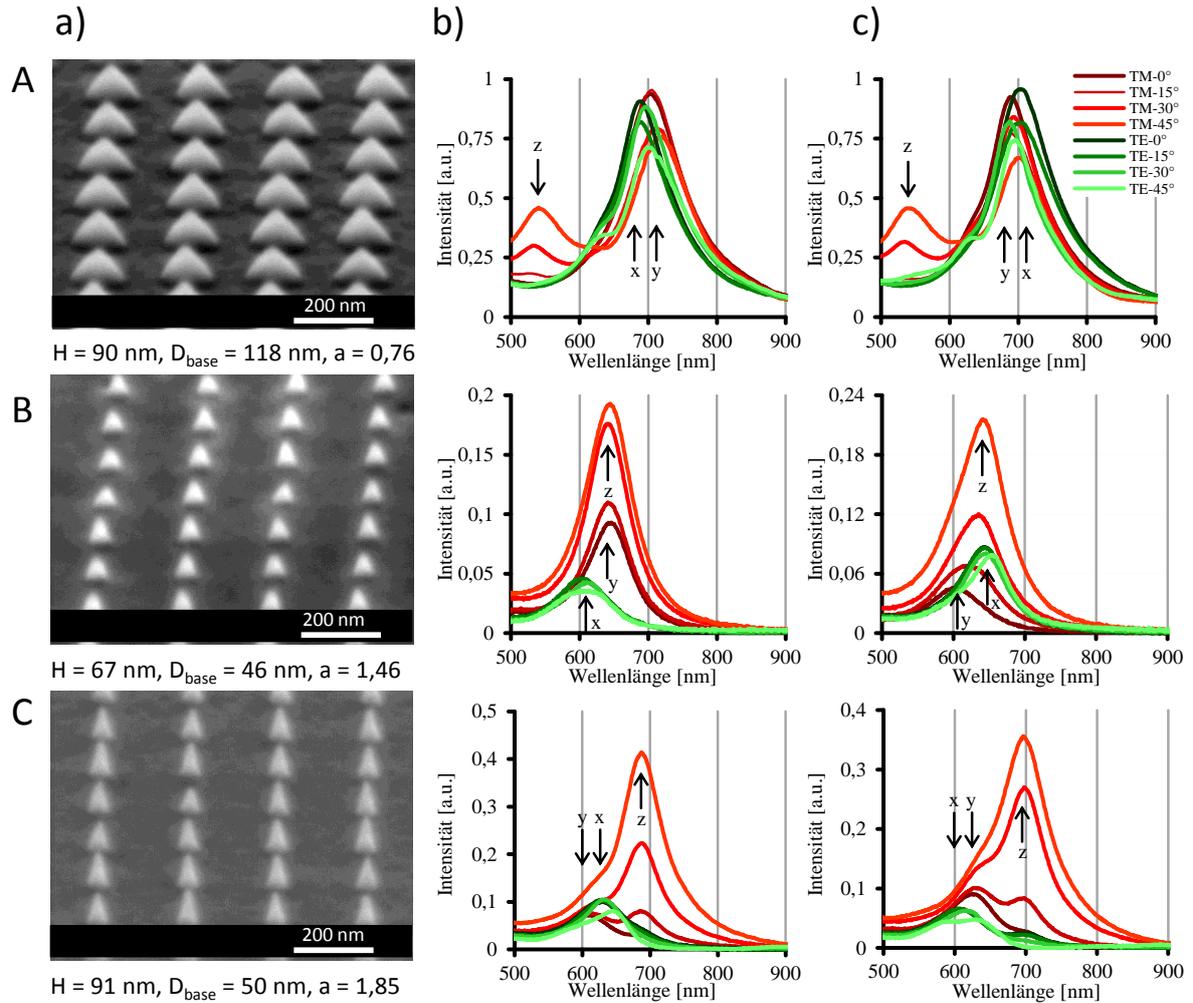


Abb. 4.33: Bestimmung der Plasmonenresonanzmoden von Gold-Nanokegeln unterschiedlicher Form mittels Extinktions-Spektroskopie. Gold-Nanokegel mit Abmessungen in A-Reihe: $H = 90 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 118 \text{ nm}$, $a = 0,76$; in B-Reihe: $H = 67 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 46 \text{ nm}$, $a = 1,46$; in C-Reihe: $H = 91 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 50 \text{ nm}$, $a = 1,85$. a) REM-Aufnahmen (60° Betrachtungswinkel) der gemessenen Gold-Nanokegel. b, c) Gemessene Extinktions-Spektren unter Anregung der Basis-Moden mit TE-polarisiertem Licht (grün) sowie der Basis-Moden und der vertikalen Moden mit TM-polarisiertem Licht (rot). Bei Drehung der Proben um 90° in der xy -Ebene zwischen b) und c) werden die x - und y -Moden getauscht [180]. Spektren wurden von M. Fleischer aufgenommen.

Bei der Anregung der Strukturen mit TE-polarisiertem Licht (in der Substratebene) werden nur die Basis-Moden angeregt (grüne Kurven), während bei der Anregung mit TM-polarisiertem Licht (senkrecht und parallel zu der Substratebene) sowohl die Basis-Mode als auch die vertikale Mode angeregt werden (rote Kurven). Die Probe wird von 0° bis 45° gekippt. Das resultierende Signal stellt eine Überlagerung der Basis-Mode und der vertikalen Mode dar. Die

spektrale Gewichtung der einzelnen Moden wird durch Änderung des Einfallswinkels variiert. Der Probenhalter wird zwischen der Messung in b) und c) um 90° gedreht, wodurch die x- und y-Basis-Moden getauscht werden. Eine solche dreidimensionale Positionierung der Probe, bzw. der Nanostruktur ermöglicht eine selektive Anregung und Detektion entlang beliebiger Richtungen der Struktur.

Für alle drei Kegel-Abmessungen kann man unter Anregung mit TE-polarisiertem Licht zwischen zwei Basis-Moden unterscheiden. Die Mode entlang der kurzen Basis-Achse weist eine blauverschobene Resonanz mit weniger Intensität auf, während die Mode entlang der langen Basis-Achse eine rotverschobene Resonanz mit höherer Intensität zeigt.

Die vertikale Mode der Plasmonenresonanz, detektiert unter Anregung mit TM-polarisiertem Licht, kann durch die Kegelform bzw. das Aspektverhältnis entweder blauverschoben bezüglich der Basis-Mode eingestellt werden (A-Reihe), überlappend mit der Basis-Mode (B-Reihe) oder rotverschoben (C-Reihe).

Die Kenntnisse und die Kontrolle über die spektrale Position der individuellen plasmonischen Moden einer 3D Nanostruktur, wie Gold-Nanokegel, ist eine wichtige Voraussetzung für eine gezielte selektive (sowohl spektrale als auch geometrische) Anregung, die bei den verschiedenen optischen Anwendungen ausgenutzt wird.

Darüber hinaus wurde die Photolumineszenz (PL) der Gold-Nanokegel unter Anregung mit einem fokussierten radial-polarisierten (RP) und azimuthal-polarisierten (AP) Laserstrahl untersucht. Die Messungen wurden von R. Jäger und A. Huss in Kooperation mit der AG Prof. A. J. Meixner im invertierten konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (beschrieben im Kapitel 4.2.3) durchgeführt.

Die Arrays der Nanokegel mit $H = 130$ nm, $D_{\text{base}} = 180$ nm, Periode = $1 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$ auf einem ITO-Glas-Substrat wurden durch den Fokus des Mikroskops mit $NA = 1,46$ gerastert. Als Anregungsquelle wurde ein 488 nm ArKr Laserstrahl, umgewandelt in RP oder AP Moden, mit der Anregungsleistung von $20 \mu\text{W}$ vor dem Objektiv verwendet. Die PL-Abbildungen der Gold-Nanokegel unter Anregung mit dem RP und AP Laserlicht sind in Abb. 4.34 a) und d) entsprechend dargestellt.

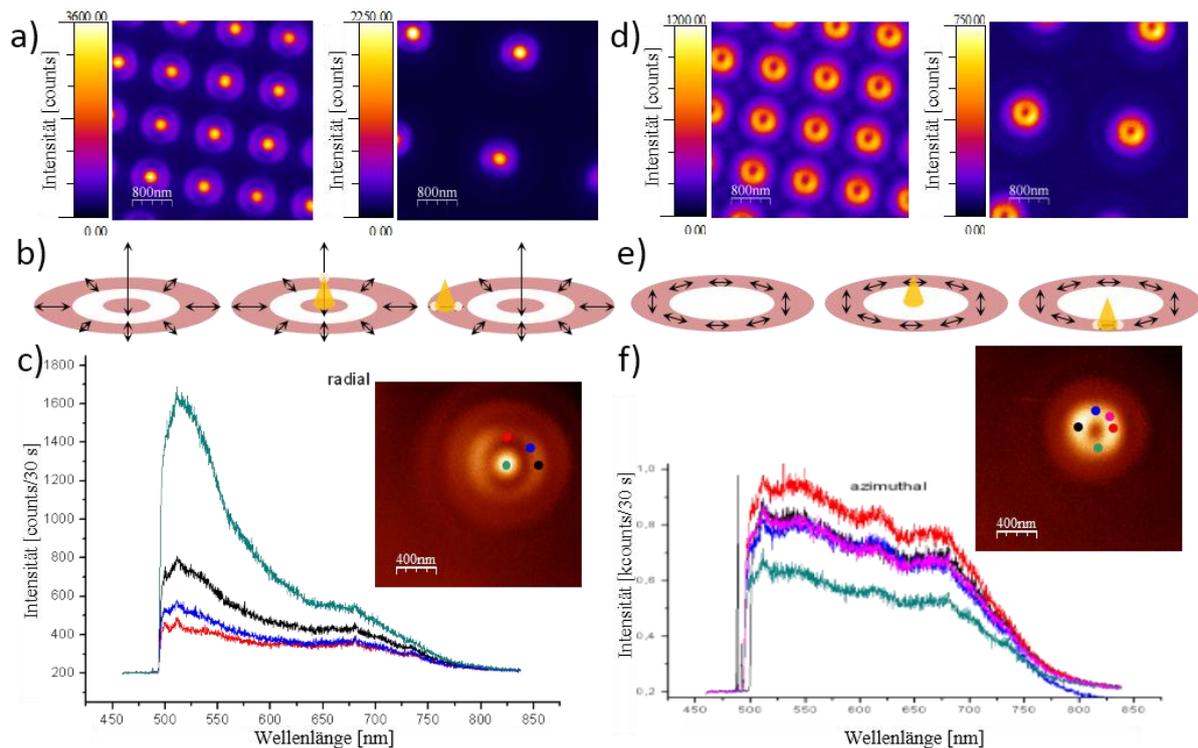


Abb. 4.34: Charakterisierung von Gold-Nanokegeln mittels Photolumineszenz-Mikroskopie und -Spektroskopie. a,d) PL-Abbildungen von Arrays aus Gold-Nanokegeln mit $H = 130$ nm, $D_{base} = 180$ nm, Periode = $1 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$ (die Farbskala gibt die von der APD aufgenommene Intensität wieder), gerastert durch einen fokussierten Laserstrahl ($NA = 1,46$; $\lambda = 488$ nm; $20 \mu\text{W}$). b,e) Skizzen der Entstehung des PL-Signals von Gold-Nanokegeln. c,f) PL-Spektren eines Gold-Nanokegels, aufgenommen an den verschiedenen Positionen des PL-Musters, die in den Einfügungen mit entsprechenden Farben markiert sind (Integrationszeit 30 s). Anregung mit a,b,c) radial-polarisiertem und d,e,f) azimuthal-polarisiertem Laserstrahl. Messungen in a), c), d) und f) wurden von R. Jäger und A. Huss durchgeführt.

Das PL-Signal entsteht durch Rekombination von Elektron-Loch Paaren, wenn das elektrische Feld des Lasers mit dem Kegel zusammenfällt. Das elektrische Feld im Fokus des RP Laserstrahls besteht aus einer longitudinalen (entlang der optischen Achse) und einer transversalen Komponente. Das PL-Signal der Nanokegel, gerastert durch den RP Laserstrahl, stellt ein komplexes Muster aus einem hellen Spot, der von einem schwachen Ring eingefasst ist, dar. Die Entstehung des PL-Signals ist in Abb. 4.34 b) schematisch dargestellt. Die Pfeile zeigen die Richtung des elektrischen Feldes im Fokus. Wenn der Kegel in der Mitte des Fokusses des RP Laserstrahls steht, findet eine starke Wechselwirkung mit der longitudinalen Komponente des Laserstrahls statt. Eine Wechselwirkung des Kegels mit der transversalen Komponente des Laserstrahls (einem kleinen Teil davon) führt zur Entstehung des PL-Signals

in Form eines Ringes, wobei eine schwache Wechselwirkung mit der longitudinalen Komponente vorhanden ist (siehe Abb. 4.4 b).

Das elektrische Feld des AP Laserstrahls in der Fokusebene ist rein transversal (steht senkrecht zur optischen Achse). Für die azimutale Polarisation findet eine Wechselwirkung zwischen dem Kegel und der transversalen Komponente des Laserstrahls statt. Befindet sich der Kegel in der Mitte des Fokusses des AP Laserstrahls, wird lediglich der Hintergrund beobachtet. Deshalb hat das PL-Signal von Nanokegeln, gerastert durch den AP Laserstrahl, die Form eines Ringes. Die Entstehung des PL-Signals ist in Abb. 4.34 e) schematisch dargestellt.

Da die Kegel-Abmessungen im Vergleich zu den Fokus-Abmessungen relativ klein sind, kann das elektrische Feld im Fokus lokal als linear polarisiert betrachtet werden, mit entsprechender Polarisationsrichtung.

Um den Effekt der Anregungspolarisation zu verdeutlichen, wurden die Photolumineszenz-Spektren der Gold-Nanokegel an den verschiedenen Positionen des PL-Musters aufgenommen, die in Abb. 4.34 c) und f) illustriert sind. Das Hintergrundsignal von ~ 200 Counts wurde nicht abgezogen. Das PL-Spektrum bei der Anregung mit dem AP Laserstrahl weist an allen Positionen eine ähnliche Form auf. Das Spektrum unterscheidet sich leicht in der Intensität, passend zu der PL-Abbildung. Erwartungsgemäß wechselwirkt ein ideal symmetrischer Kegel gleichmäßig mit dem Anregungslaser, unabhängig von der Position. Die unterschiedliche Intensität der PL-Spektren kann auf eine leicht asymmetrische Basisform des Kegels oder auf eine leichte Inhomogenität des Laser-Fokus hindeuten. Die PL-Spektren bei der Anregung mit dem RP Laserstrahl unterscheiden sich offensichtlich abhängig von der Position, an der sie aufgenommen wurden. Das PL-Spektrum in der Mitte der PL-Abbildung weist die höchste Intensität auf. Die PL-Spektren an den Positionen in dem Ring haben eine wesentlich schwächere Intensität. Die Spektren zeigen die gleiche Form im Bereich > 650 nm. Eine effektivere Anregung der Photolumineszenz im Zentrum des Fokusses kann auf eine starke Wechselwirkung der Kegelspitze (vertikale Plasmonenresonanzmode) mit der longitudinalen Komponente des Laserstrahls hinweisen. Unter Anregung mit RP Mode regt das longitudinale Feld im Fokus eine hohe Elektronendichte an der Kegelspitze an, die mit den Plasmonoszillationen assoziiert wird. Zusätzlich werden die Elektron-Loch Paare an der Kegelspitze mit einem lokalisiert verstärkten elektromagnetischen Nahfeld am effektivsten erzeugt. Darüber hinaus zerfallen die Elektron-Loch Paare an der Spitze in der Luftumgebung überwiegend radiativ. Unter Anregung mit der AP Mode wird ein Nahfeld an der Basis erzeugt. Die Elektron-Loch Paare entstehen an den Kegelkanten an der ITO-Schicht und geben folglich ein Teil ihrer Energie in die Wärme ab, resultierend in eine schwächere PL-Intensität [142].

Die Gold-Nanokegel weisen lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen auf, begleitet von einem starken und stark lokalisierten elektrischen Nahfeld vor allem nahe der Kegelspitze. Nanokegel sind effiziente optische Antennen mit einem leicht zugänglichen Bereich der Nahfeld-Überhöhung. Die Oberflächenplasmonenresonanzen von Gold-Nanokegeln können im ganzen sichtbaren spektralen Bereich durch deren Größe und Geometrie eingestellt werden. Gold-Nanokegel unterschiedlicher Größe und mit unterschiedlichem Aspektverhältnis wurden in dieser Arbeit mit Hilfe von verschiedenen Fabrikationsschemas erfolgreich hergestellt. Die optischen Eigenschaften der Strukturen im sichtbaren spektralen Bereich wurden vielseitig untersucht und analysiert. Als dreidimensionale Nanostrukturen besitzen die Nanokegel mehrere Plasmonenresonanzmoden, die den Anregungen entlang der Kegel-Achsen zugeordnet werden können. Man unterscheidet zwischen der vertikalen Mode entlang der Kegelhöhe und der Basis-Mode, wobei bei elliptischer Basisform zwei dominante Basis-Moden entstehen. Die individuellen Moden erscheinen bei unterschiedlichen Wellenlängen, können aber durch die Form des Kegels und die Umgebung angepasst werden. Die Moden können spektral separat liegen oder sich überlappen. Die vertikale Mode kann bezüglich der Basis-Mode blauverschoben, an der gleichen Position oder rotverschoben sein. Die Kenntnisse über die spektrale Position und Anregungsmöglichkeiten von individuellen Moden spielt eine entscheidende Rolle in den zahlreichen Anwendungen. Zum Beispiel ermöglicht die spektrale Unterscheidung der Moden eine selektive Anregung der vertikalen Mode an der Kegelspitze, während die Basis-Mode unterdrückt bleibt, was bei Nano-Lichtquellen und TERS benutzt wird. Die Gold-Nanokegel werden dank hoher Reproduzierbarkeit, einstellbarer optischer Eigenschaften und scharfer Spitzen effektiv in der spitzenverstärkten und oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (TERS und SERS) eingesetzt. Ein anderer Einsatzbereich ist die hochauflösende optische Rasternahfeld-Mikroskopie, bei der ein Kegel mit einer festgelegten Plasmonenresonanz statt einer Cantilever-Spitze benutzt werden kann. Als plasmonische Nanostrukturen werden die Felder aus Nanokegeln für die Verstärkung des Wirkungsgrades in der Photovoltaik und als optische Sensoren in GRIN-Linsen (Gradienten-Index-Linsen) verwendet.

Wenn die Gold-Nanokegel durch den Fokus eines Laserstrahls gerastert werden, wird Photolumineszenz bei der Überlagerung zwischen dem Kegel und individuellen Komponenten des elektromagnetischen Feldes angeregt. Die PL-Spektren von plasmonischen Gold-Nanokegeln bestehen aus Gold-Bulk-Lumineszenz, die durch die Partikelplasmonen der Struktur modifiziert wird.

In der vorliegenden Arbeit wurden Arrays aus Gold-Nanokegeln als optische Antennen für den Nachweis und die Charakterisierung biologischer Moleküle und Quantenpunkte mittels Raman-, Fluoreszenz- und Photolumineszenz-Spektroskopie verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Methoden und Ergebnisse befindet sich im Kapitel 5. Dabei wird gezeigt, dass die Gold-Nanokegel sowohl für die Detektion von wenigen Molekülen oder Quantenpunkten, angebunden an den Kegelspitzen, geeignet sind, als auch für Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen den Nanoobjekten und den plasmonischen Nanostrukturen.

5 Anbinden von Nanoobjekten an Nanostrukturen

Die Fähigkeit, individuelle Objekte präzise an einem bestimmten Ort auf oder neben der metallischen Nanostruktur zu positionieren, ist höchst erwünscht für verschiedene praktische Anwendungen wie z. B. für die Cavity in einem photonischen Kristall [181], Wellenleiter für Einzel-Photonen Erzeugung [182], Quantenpunkt-Laser [183], oder nicht-lineare optische Elemente [184]. Eine andere Art der Anwendung bezieht sich auf die nanometerpräzise Positionierung der Quantenpunkte in der Nähe von Metamaterial-Oberflächen [185] oder metallischen Nanostrukturen [22]. Das Anbinden von Quantenpunkten kann entweder ein Teil der Herstellung sein [186] oder an fertigen Nanostrukturen durchgeführt werden [187].

Einsetzen von QDs an plasmonische Nanostrukturen in den Bereich des erhöhten Nahfelds erfordert eine laterale Genauigkeit in der Größenordnung von 10 nm und eine vertikale Genauigkeit bezüglich der Oberfläche in der Größenordnung von einem nm oder weniger, um eine maximale Verstärkung der Intensität zu erreichen. Eine vertikale Genauigkeit in der Größenordnung von einem nm kann durch unterschiedlich lange Liganden, Funktionalisierungsmoleküle, QD-Shells sowie Passivierungsschicht gewährleistet werden. Die einzelnen Nanoobjekte sind wegen ihrer winzigen Abmessungen und ihrer Empfindlichkeit sehr kompliziert zu verarbeiten. In den meisten Untersuchungen ist die Positionierung von Nanoobjekten mit einer hohen Präzision eine anspruchsvolle Aufgabe, die nur mit mäßiger Ausbeute gelingt. Übliche Methoden sind optische Pinzetten [94], ein mechanischer Manipulator zum Schieben, Ziehen und Setzen der individuellen Nanoteilchen auf verschiedene Oberflächen [30] oder die Overlay-Lithographie [31]. Allerdings sind diese Methoden aufwendig für die praktische Realisierung, chemisch unselektiv oder umgebungsempfindlich. Andere Methoden, wie die chemische Funktionalisierung der Struktur, weisen eine hohe Selektivität auf, haben jedoch eine geringe Reproduzierbarkeit der statistischen Platzierung [32].

In diesem Kapitel wird auf die Anbindungsverfahren sowie die Untersuchungsmethoden von Nanoobjekten an plasmonischen Nanostrukturen näher eingegangen.

Zuerst werden gekoppelte Nanoobjekt-Nanostruktur Systeme betrachtet und der Einfluss von plasmonischen Nanostrukturen auf die optische Eigenschaften unterschiedlicher Test-Teilchen untersucht.

Um eine selektive Anbindung der untersuchten Nanoobjekte an Gold-Nanostrukturen zu gewährleisten, kann die Goldoberfläche mit Hilfe von geeigneter Thiol-Chemie funktionalisiert werden. Damit wird zusätzlich eine Immobilisierung der Nanoobjekte erreicht.

Danach werden innovative Verfahren zur gezielten Anbindung von wenigen oder einzelnen Nanoobjekten an den Hotspot der Struktur vorgestellt. Für Gold-Nanokegel und -Nanopfosten wurden zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten entwickelt: als ein Teil der Herstellung sowie an fertigen Nanostrukturen.

Schließlich werden Anwendungsbeispiele von hybriden Systemen aus Nanoobjekten an der Spitze von Gold-Nanokegeln vorgestellt.

5.1 Gekoppelte Systeme „Teilchen-Nanostruktur“

In einem gekoppelten System, bestehend aus Teilchen und Nanostruktur, hängen die Verstärkung und die Dämpfung des Signals unmittelbar von den Eigenschaften der Nanostruktur (Material, Größe, Form) und vom Abstand zwischen Nanostruktur und Teilchen ab. Lediglich eine begrenzte Kombination dieser Parameter kann eine erhebliche Verbesserung der optischen Eigenschaften des emittierenden Teilchens liefern.

In diesem Kapitel werden gekoppelte Systeme, bestehend aus plasmonischen Nanostrukturen (Gold-Nanokegeln) und Nanoteilchen, betrachtet. Es soll untersucht werden, ob und wie die Eigenschaften unterschiedlicher Nanoteilchen durch die Gold-Nanokegel modifiziert werden können. Arrays aus Gold-Nanokegeln werden als optische Antennen für den Nachweis und die Charakterisierung von Nanokristallen, Quantenpunkten sowie biologischen Molekülen mittels Raman-, Fluoreszenz- und Photolumineszenz-Spektroskopie verwendet. Dabei wird gezeigt, dass die Gold-Nanokegel sowohl für die Detektion von wenigen Molekülen als auch für die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Nanoobjekten und plasmonischen Nanostrukturen geeignet sind.

5.1.1 Si-Nanokristalle – Gold-Nanokegel

Das gekoppelte System aus einem Gold-Nanokegel und Si-Nanokristallen (Si NCs) [85] ist das erste untersuchte Modell, um die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen den Komponenten und den Einfluss auf ihre optischen Eigenschaften zu analysieren. Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden in Kooperation mit der AG Prof. A. J. Meixner und der AG Prof. emer. F. Huisken (Friedrich Schiller Universität Jena, Deutschland) durchgeführt.

Die Gold-Nanokegel, dargestellt in Abb. 5.1 a), wurden auf einem Glas-ITO-Substrat mittels EBL und unter Verwendung einer Al₂O₃-Maske durch Ionenstrahlätzen hergestellt. Die Höhe der Kegel beträgt ca. 100 nm bei einem Aspektverhältnis von 0,7 und einem Spitzenradius von

ca. 5 nm. Abhängig von der Polarisation des einfallenden Lichts können plasmonische vertikale (bei ~ 600 nm) und/oder Basis-Moden (bei ~ 715 nm) angeregt werden, die zu einer lokalen Erhöhung des Nahfeldes führen. Idealerweise können wenige oder sogar einzelne Nanoobjekte detektiert werden, wenn sie an einer Kegelspitze oder an einem Basisrand angebunden werden. In diesem Fall dient ein Gold-Nanokegel als eine optische Antenne. Eine starke Photolumineszenz von Si NCs wird auch erwartet, wenn die Plasmonenresonanz der Nanokegel mit der Emissionswellenlänge der Si NCs übereinstimmt. Für ein Ensemble aus Si NCs mit einem mittleren Durchmesser von 5 nm liegt die Emissionswellenlänge bei ~ 750 nm.

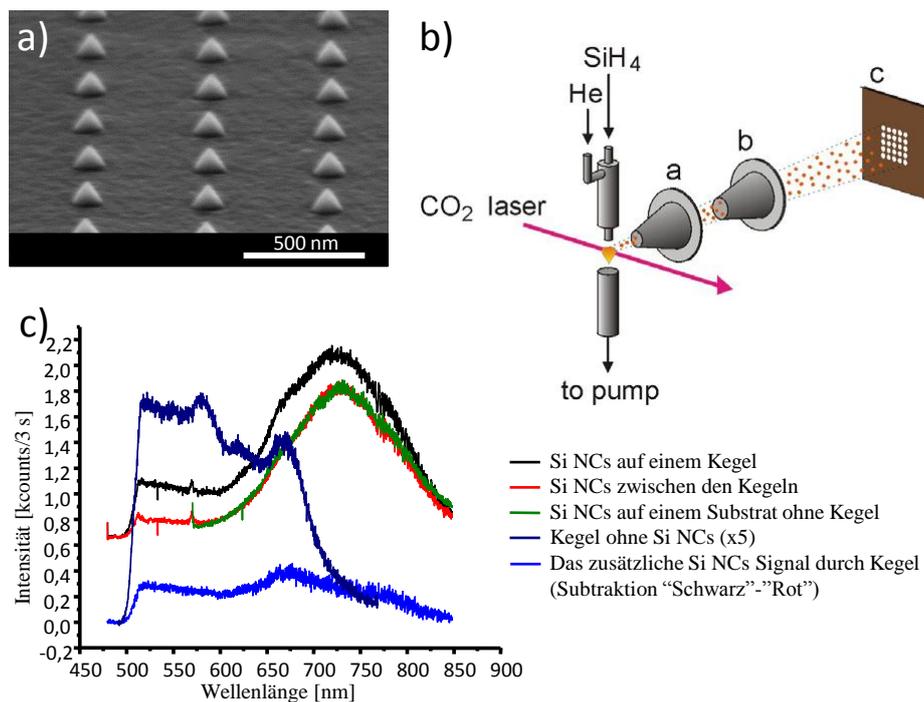


Abb. 5.1: Gekoppeltes System „Si-Nanokristalle – Gold-Nanokegel“. a) REM-Aufnahme eines Arrays aus Gold-Nanokegeln mit Höhe von $H = 100$ nm und Periode von $P = 500$ nm (65° Betrachtungswinkel). b) Schematische Darstellung des Aufbaus für die Erzeugung und das Abscheiden von Si-Nanokristallen [188]. c) PL-Spektren von Si-Nanokristallen neben und auf Gold-Nanokegeln, erhalten unter Anregung mit linear-polarisiertem Gaußschem Laserstrahl, $NA = 1,25$; $\lambda = 488$ nm; $20 \mu W$; Integrationszeit 3 s, aufgenommen von A. I. Chizhik.

Si-Nanokristalle mit einem Durchmesser von 5 nm wurden basierend auf laserinduzierter Pyrolyse eines Präkursor-Gases erzeugt [188]. Der Aufbau zur Erzeugung und Abscheidung von Si-Nanokristallen ist in Abb. 5.1 b) schematisch gezeigt. In einen Gasflussreaktor wird zuerst Präkursor-Gas Silan (SiH_4) eingelassen. Die thermische Zersetzung der Präkursor-Moleküle wird durch fokussierte Strahlung mit einem gepulstem CO_2 Laser induziert. Die freiwerdenden Silizium-Atome werden in einem He-Fluss gekühlt und kristallisieren zu Si-

Nanokristallen. Danach werden die Si NCs durch eine Düsenöffnung (a) abgesaugt, in einem Skimmer (b) filtriert und in Form eines parallel gerichteten Strahls aus freien, fortfliegenden Teilchen direkt auf der Probenoberfläche (c) abgeschieden. Eine dünne Schicht solcher Si-Nanokristalle (wenige Nanometer) wurde von K. Potrik aus der AG Prof. emer. F. Huisken auf eine ITO-Glas-Probe mit Arrays aus Gold-Nanokegeln aufgebracht.

Das gekoppelte System „Gold-Nanokegel – Si-Nanokristalle“ wurde mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie unter Anregung mit einem linear-polarisierten Gaußschen Laserstrahl (ArKr Laser, $\lambda = 488 \text{ nm}$, $20 \mu\text{W}$) optisch charakterisiert. Die Photolumineszenz-Spektren der Si NCs auf unterschiedlichen Substraten sowie ein PL-Spektrum von Gold-Nanokegeln (aufgenommen von A. I. Chizhik aus der AG Prof. A. J. Meixner) sind in Abb. 5.1 c) dargestellt. Als Referenz-Messung wurde ein PL-Spektrum von Si-Nanokristallen auf einem ITO-Glas-Substrat aufgenommen, das gleichzeitig mit der Kegel-Probe beschichtet wurde (grüne Linie). Die Emissionswellenlänge der Si NCs beträgt $\sim 750 \text{ nm}$. Ein weiteres PL-Spektrum der Si NCs wurde auf der Kegel-Probe zwischen den Kegeln gemessen (rote Linie). Dass die beiden Spektren zusammenfallen (rot und grün) deutet auf eine gleichmäßige Verteilung (homogene Schicht) von Si NCs auf der Probe hin. Die nachträglichen REM-Aufnahmen der Probe weisen keine Anhäufungen von Si NCs am Ort der Kegel auf. Die Anwesenheit eines Gold-Nanokegels im Fokus des Laserstrahls verstärkt das Signal der Si NCs um ca. 20% (schwarze Linie). Die Verstärkung der PL-Intensität der Nanokristalle wird durch Nahfeldeffekte am Kegel verursacht. Die zusätzliche Intensität in der PL durch einen Gold-Nanokegel (berechnet als Subtraktion des Si NCs Spektrum von Spektrum von Si NCs auf Kegeln) liefert jedoch ein komplexes Spektrum (hellblaue Linie). Verglichen mit dem PL-Spektrum eines freistehenden Nanokegels (dunkelblaue Linie, Intensität fünffach vergrößert zur Übersichtlichkeit) kann vermutet werden, dass die zusätzliche Intensität in einem Bereich von 500 nm bis ca. 700 nm hauptsächlich vom Kegel verursacht wird. Dennoch kann die PL-Intensität im Bereich $> 700 \text{ nm}$ (spektraler Bereich der Emission von Si NCs) nicht mehr durch die PL-Intensität des Gold-Nanokegels erklärt werden. Es repräsentiert ausschließlich das durch Gold-Nanokegel verstärkte Signal von Si-Nanokristallen. Das System „Gold-Nanokegel – Si-Nanokristalle“ bildet ein neues gekoppeltes System mit modifizierten optischen Eigenschaften.

5.1.2 BSA-Moleküle – Gold-Nanokegel

Rinderalbumin (BSA, von *englisch* Bovine Serum Albumin) gehört zu den globulären Proteinen, die dank ihrer Stabilität und mangelnder Interferenz mit anderen biologischen Reaktionen in zahlreichen biochemischen Anwendungen zum Einsatz kommen [189].

Fluorescein markierte BSA-Moleküle werden als Marker verwendet, um die Dynamik von chemischen und biologischen Prozessen zu untersuchen [190]. Das Anbinden von BSA an plasmonische Nanostrukturen ermöglicht eine Verstärkung des Fluoreszenz-Signals für die Detektion von Molekülen in ziemlich geringer Konzentration. Unter bestimmten Bedingungen kann das Signal von BSA allerdings auch gedämpft werden [191]. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von plasmonischen Gold-Nanokegeln auf die Fluoreszenz-Intensität der BSA-Moleküle, markiert mit Fluorescein Isothiocyanat (FITC-BSA), untersucht.

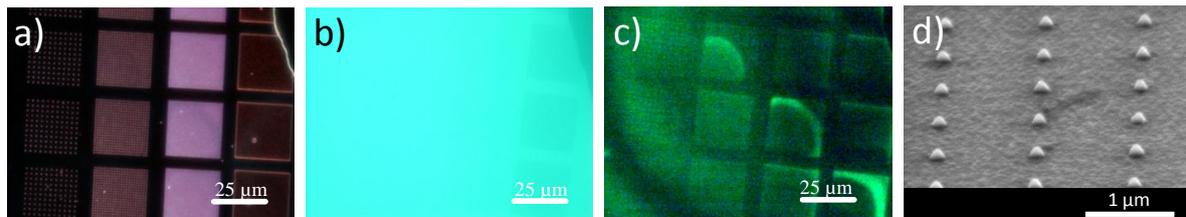


Abb. 5.2: Gekoppeltes System „BSA-Moleküle – Gold-Nanokegel“. a) Dunkelfeld-Aufnahme eines Feldes aus Gold-Nanokegeln mit Periode (von links nach rechts): 2 μm , 1 μm , 500 nm und 250 nm. Fluoreszenz-Aufnahmen des Feldes b) bedeckt mit BSA-Molekülen und c) nach Abspülen mit Wasser (Integrationszeit 3 s). d) REM-Aufnahme der Kegel nach Abspülen mit Wasser.

Die Arrays aus Gold-Nanokegeln wurden auf einem Glas-ITO-Substrat mittels EBL und unter Verwendung einer Al_2O_3 -Maske, mittels Ionenstrahlätzen hergestellt. Die Abmessungen der Nanokegel sind $H = 100 \text{ nm}$, $D = 130 \text{ nm}$, Spitzenradius = 5 nm. Eine Dunkelfeld-Aufnahme von Kegel-Arrays ist in Abb. 5.2 a) dargestellt. Der Abstand zwischen den Kegeln wurde von Feld zu Feld variiert, und zwar von links nach rechts von 2 μm , 1 μm , 500 nm bis 250 nm.

Die FITC-BSA-Moleküle wurden in Form einer Schicht auf die vorbereitete (oxidierte) Probe aufgebracht. Eine Beschreibung zum Aufbringen der Moleküle auf die Probe befindet sich im Anhang. Eine Fluoreszenz-Aufnahme der Arrays aus Gold-Nanokegeln in der BSA-Lösung ist in Abb. 5.2 b) illustriert. Die Position der Kegelfelder entspricht ungefähr derjenigen aus Abb. 5.2 a). Die hohe Intensität des Fluoreszenz-Signals der FITC-BSA-Moleküle weist auf eine große Konzentration von Molekülen in der Lösung hin. Nach gründlichem Abspülen der Probe mit Wasser, so dass nur eine Monolage von FITC-BSA auf der Probenoberfläche übrig bleiben sollte, wurde die Probe wieder in dem Fluoreszenz-Aufbau betrachtet. Eine Fluoreszenz-Aufnahme einer Monolage der FITC-BSA auf Arrays aus Gold-Nanokegeln befindet sich in Abb. 5.2 c). Die Integrationszeit der Fluoreszenz-Aufnahmen in Abb. 5.2 b) und c) beträgt 3 s. Dass die Intensität des Fluoreszenz-Signals von Molekülen nach dem Abspülen wesentlich

gesunken ist, entspricht unserer Erwartung. Trotz der schwachen Intensität sind die Positionen der Kegelfelder anhand der höheren Intensität der Fluoreszenz deutlich zu erkennen. Erhöhte Intensität kann sowohl von Signalverstärkung durch Kegel als auch durch Molekül-Cluster an Kegeln kommen. Eine REM-Aufnahme von Kegeln nach Abspülen der Probe mit Wasser weist aber keine Molekül-Cluster auf (siehe Abb. 5.2 d)). Damit wird qualitativ bestätigt, dass die Fluoreszenz-Intensität der FITC-BSA-Moleküle durch die Kopplung an die Gold-Nanokegel verstärkt wird. Eine gewisse Unregelmäßigkeit der Intensität innerhalb der Kegelfelder ist das Ergebnis des Trocknungsprozesses von Wasserresten nach der Reinigung.

Die Verstärkung der Fluoreszenz-Intensität der FITC-BSA-Moleküle in Anwesenheit von plasmonischen Gold-Nanokegeln kann sehr nützlich sein für bestimmte biochemische Anwendungen.

5.1.3 Quantenpunkte – Gold-Nanokegel

Die Wechselwirkung zwischen Quantenpunkten (QD - *englisch* quantum dot) und Gold-Nanopartikeln wurde in zahlreichen Veröffentlichungen untersucht. Die Energieübertragung kann in zwei Richtungen geschehen: von den QDs zu nahen Nanopartikeln oder umgekehrt mit entsprechender Fluoreszenzlöschung oder Fluoreszenzverstärkung. Die Energieübertragung von den QDs an die Metallpartikel verursacht Fluoreszenzlöschung bei den QDs und wurde durch unterschiedliche Mechanismen der Energieübertragung beschrieben [170]. Sie ist von der spektralen Überlappung der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz mit dem Emissions-Band des Quantenpunktes und vom Abstand zwischen den Komponenten abhängig. Optische Eigenschaften der Verbundstruktur aus QDs und Metallpartikeln in einer wässrigen Lösung wurden in [192] abhängig von Anregungsenergie, spektraler Überlappung des Anregungs- und Emissionspeaks und Entfernung der QDs untersucht. Darüber hinaus wurde in [193] eine 50-fache Verstärkung der Fluoreszenzquantenausbeute der QDs im Oberflächenplasmon-Polaritons-Feld von periodisch angeordneten Silber-Nanostrukturen demonstriert. Die Fluoreszenzausbeute von QDs kann selektiv durch resonante Kopplung mit plasmonischen Moden der anisotropen Gold-Nanostrukturen [194] gesteuert werden.

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Gold-Nanokegeln auf CdSe/ZnS QDs mit Emissionswellenlänge 650 nm untersucht. Die Gold-Nanokegel, hergestellt mittels EBL, unter Verwendung einer Al₂O₃-Maske und Ionenstrahlätzen, hatten Abmessungen von H = 100 nm, D = 130 nm, Spitzenradius = 5 nm. Auf der Probe wurden die Kegel mit verschiedenen Perioden von 250 nm bis 2 µm hergestellt. Für die Photolumineszenz-Messungen wurden die Kegelfelder mit der größten Periode verwendet, damit eine klare Trennung zwischen den einzelnen Kegeln

gewährleistet ist. Die CdSe/ZnS QDs haben einen Kern/Schale-Aufbau, was sie chemisch stabil macht. Ihr Emissions-Band liegt im Bereich der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz der Kegel (Basis-Mode), wodurch eine Verstärkung des PL-Signals erwartet wird. Eine dünne Schicht von CdSe/ZnS Quantenpunkten (Plasmachem GmbH, Berlin) in einer Toluol-Lösung wurde auf ein ITO-Glas-Substrat mit Gold-Nanokegeln aufgebracht. Eine Beschreibung zum Aufbringen der QDs auf die Probe befindet sich im Anhang.

Die Photolumineszenz-Messungen des gekoppelten Systems „Quantenpunkte – Gold-Nanokegel“ wurden von S. Jäger im invertierten konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (beschrieben im Kapitel 4.2.3) unter Anregung mit einem azimuthal-polarisierten (AP) Laserstrahl durchgeführt. Es wurde die AP Mode verwendet, da davon ausgegangen wurde, dass QDs sich an den Basiskanten der Kegel anlagern (an der Kegelspitze weniger wahrscheinlich). Als Anregungsquelle wurde ein ArKr Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 488 nm und einer Leistung von 2 μ W verwendet, der mit einem Objektiv (NA = 1,25) auf der Probe fokussiert wurde. Die PL-Abbildungen des gekoppelten Systems sind in Abb. 5.3 a) und b) dargestellt.

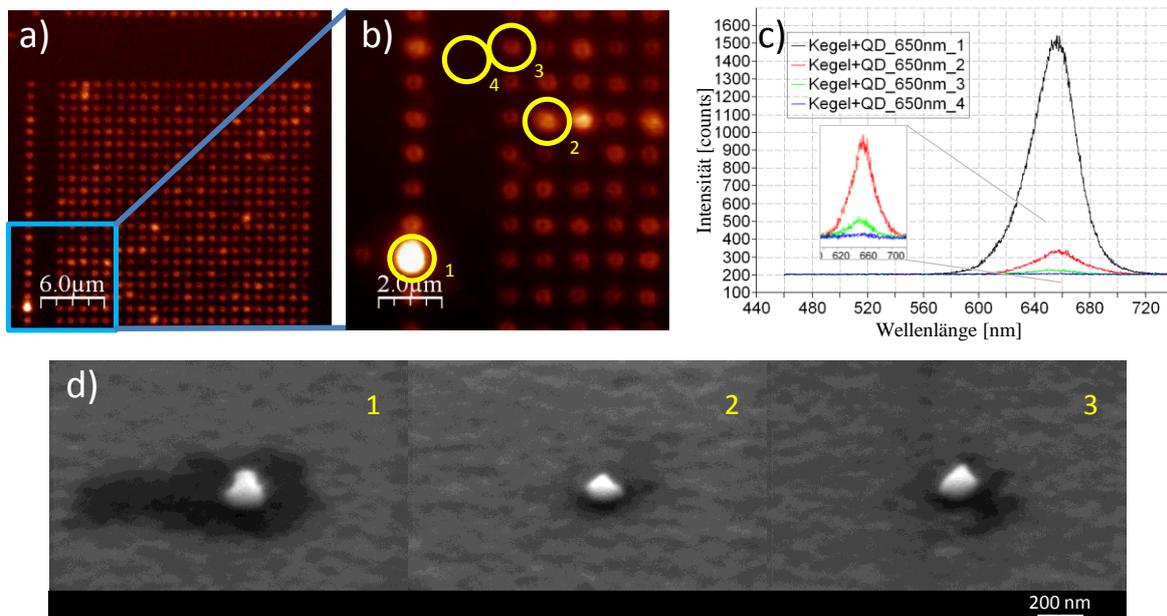


Abb. 5.3: Gekoppeltes System „Quantenpunkte – Gold-Nanokegel“ (CdSe/ZnS, $\lambda_{em} = 650$ nm). a,b) PL-Aufnahmen eines Feldes von Gold-Nanokegeln mit einer dünnen Schicht QDs. c) PL-Spektren, aufgenommen an den in b) mit entsprechenden Nummern markierten Positionen unter Anregung mit azimuthal-polarisiertem Laserstrahl (NA = 1,25; $\lambda = 488$ nm; 2 μ W; Integrationszeit 10s). d) REM-Aufnahmen von den in b) mit entsprechenden Nummern markierten Kegeln. Messungen in a), b) und c) wurden von S. Jäger durchgeführt.

Die Positionen der einzelnen Nanokegel sind durch verstärkte PL-Intensität leicht zu erkennen. Genauso gut sind manche QD-Anlagerungen zwischen den Kegel zu beobachten. Die PL-Spektren wurden an den in Abb. 5.3 b) mit entsprechenden Nummern markierten Positionen aufgenommen (siehe Abb. 5.3 c). Es soll erwähnt werden, dass die Anregungsleistung von 2 μW nicht ausreichend ist, um Eigen-PL von Nanokegeln zu verursachen (siehe Abb. 4.34).

Eine sehr hohe Intensität bei 650 nm im PL-Spektrum, aufgenommen an einer großen QD-Anlagerung (1), beweist die Anwesenheit der QDs auf der Probe (vergleiche mit der REM-Aufnahme in Abb. 5.3 d) 1). Etwas schwächere Maxima sind in den Spektren auf den Kegelpositionen (2 und 3) zu sehen. Die entsprechenden REM-Aufnahmen in Abb. 5.3 d) weisen kleinere Ansammlungen von QDs um den Kegel 2 und 3 auf, als um den Kegel 1. Das PL-Signal, aufgenommen auf dem Substrat (4), hat die Form eines Hintergrundsignals und besitzt kein sichtbares Maximum, trotz einer gleichmäßigen Verteilung der QDs auf der Probenoberfläche. Die erhöhte Photolumineszenz-Intensität der CdSe/ZnS Quantenpunkte kann nicht nur durch das starke elektrische Nahfeld des Kegels sondern auch durch Ansammlung an den Gold-Nanokegeln verursacht werden. Weitere Untersuchungen solcher hybriden Systeme werden im Kapitel 5.4.2 diskutiert.

5.1.4 Organische Moleküle – Gold-Nanokegel für SERS Untersuchungen

Der Nachweis von Molekülen und die Charakterisierung ihrer chemischen Struktur gehören zu den anspruchsvollsten Zielen in der Chemie. Molekulare Vibrationen und somit die chemische Struktur können durch inelastische Prozesse der Raman-Streuung untersucht werden. Die inelastische Raman-Streuung ist in Vergleich zu elastischer Streuung jedoch sehr schwach. Der Streuungsquerschnitt beträgt lediglich 10^{-30} bis 10^{-25} cm^2 pro Molekül. Allerdings kann die Raman-Streuung durch Verwendung von oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (SERS) um mehrere Größenordnungen verstärkt werden. In diesem Kapitel werden Arrays aus plasmonischen Gold-Nanokegeln als SERS-Substrate genutzt. Dank ihrer konischen Form kann an der Spitze der Struktur ein lokalisiert verstärktes elektromagnetisches Nahfeld angeregt werden, das zur Erhöhung der Raman-Streuung führt, wenn zu untersuchende Moleküle dort platziert sind. Die Verstärkung von Raman-Streuung von Pentacen-Molekülen an den Gold-Nanokegeln wurde bereits in [133] gezeigt. Hier werden mittels SERS an Gold-Nanokegeln aromatische Rubren-Moleküle untersucht, die z.B. in organischen Feldeffekttransistoren verwendet werden können [195].

Rubren ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff, der als Fluoreszenzfarbstoff und auch als organischer Halbleiter bekannt ist. Optische Eigenschaften von Rubren wurden durch Photolumineszenz- und Absorption-Messungen untersucht [196]. Die Struktur von Rubren-Einkristallen wurde durch Raman-Spektren charakterisiert. Damit konnte trotz einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit eine schwache zwischenmolekulare Kopplung beobachtet werden [197]. In der vorliegenden Arbeit werden Raman-Spektren einer 7,5 nm dünnen Rubrenschicht auf Gold-Nanokegeln untersucht.

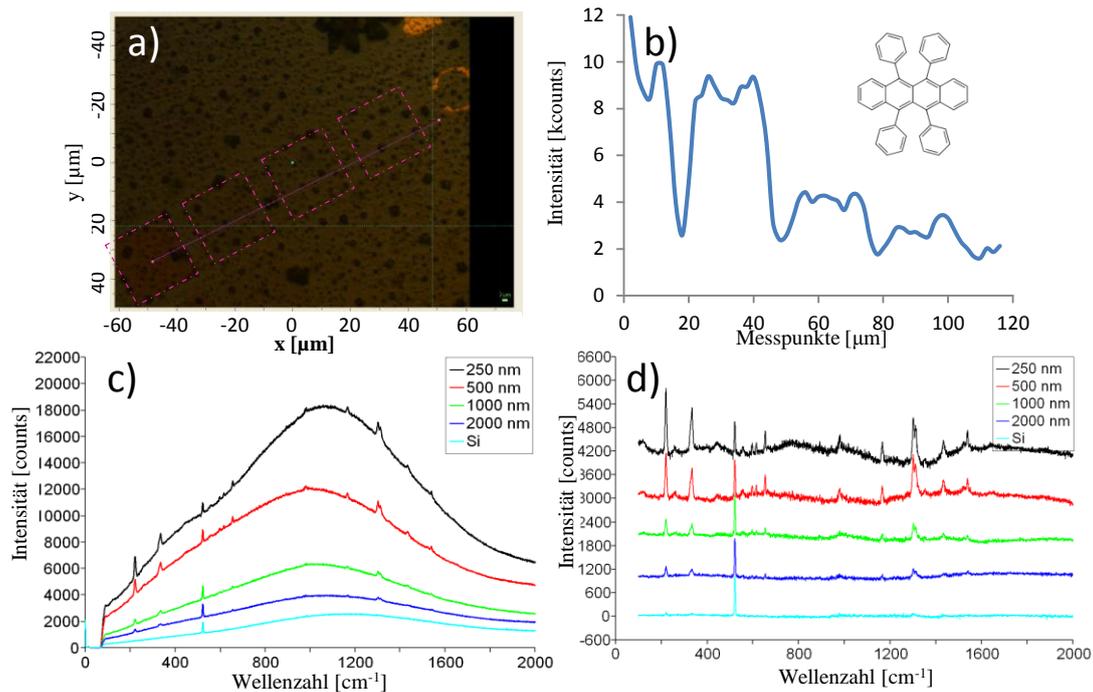


Abb. 5.4: Gekoppeltes System „Rubren-Moleküle – Gold-Nanokegel“. a) Lichtmikroskop-Aufnahme von Feldern aus Gold-Nanokegeln mit Perioden (von links nach rechts) von 250 nm, 500 nm, 1 μm und 2 μm mit einer dünnen Schicht aus Rubren-Molekülen. b) Raman-Signal (Gesamtintensität), aufgenommen an den Messpunkten entlang der in a) markierten Linie, erhalten unter Anregung mit linear-polarisiertem Laserlicht, $\lambda = 532 \text{ nm}$. Einfügung: Strukturformel von Rubren. Raman-Spektren von Rubren-Molekülen c) wie gemessen und d) auf Grundlinie korrigiert und vertikal versetzt. Messungen in a), b) und c) wurden von F. Anger durchgeführt.

Die Arrays aus Gold-Nanokegeln wurden auf einem Si-Substrat ohne Haftungsschicht mittels EBL, unter Verwendung einer Al_2O_3 -Maske durch Ionenstrahlätzen hergestellt. Die Abmessungen der Nanokegel sind $H = 100 \text{ nm}$, $D = 130 \text{ nm}$, Spitzenradius = 5 nm. Die Periode zwischen den Kegeln wurde von Feld zu Feld von 2 μm , 1 μm , 500 nm bis 250 nm variiert. Eine dünne Rubrenschicht wurde mittels Molekularstrahlbedampfen (OMBD- *englisch* organic

molecular beam deposition) auf die Probe aufgebracht. Die Schicht wurde in ultrahohem Vakuum bei Raumtemperatur und bei gleichbleibender Wachstumsrate von $2 \text{ \AA} / \text{min}$ gewachsen. Zwischen Aufdampfen und Raman-Streuung-Messung wurde die Probe im Vakuum aufbewahrt, um die Rubrenschicht vor Entnetzung (*englisch* dewetting) zu schützen. Die Raman-Streuung-Messungen an dem gekoppelten System „Rubren-Moleküle – Gold-Nanokegel“ wurden (in Kooperation mit der AG Prof. F. Schreiber) von F. Anger an einem LabRam HR Aufbau der Firma Horiba Jobin Yvon (beschrieben im Kapitel 4.2.5) durchgeführt. Ein linear-polarisierter Gaußscher Strahl ($\lambda = 532 \text{ nm}$) wurde mit einem 50x Objektiv ($\text{NA} = 0,5$) auf die Probe fokussiert. Während der Raman-Streuung-Messung wurde die Probe mit Stickstoff auf 77 K gekühlt, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhöhen. Eine Lichtmikroskop-Aufnahme von Feldern aus Gold-Nanokegeln mit Perioden (von links nach rechts) von 250 nm , 500 nm , 1 \mu m und 2 \mu m mit einer dünnen Schicht aus Rubren-Molekülen ist in Abb. 5.4 a) gezeigt. Die Raman-Spektren wurden entlang der rosa Linie (quer über unterschiedliche Felder) in 2 \mu m Schritten aufgenommen. In Abb. 5.4 b) ist die Gesamtintensität des Raman-Signals (Gold-Lumineszenz-Hintergrund + Raman-Streuung) entlang der Linie von links nach rechts gezeigt. Die Gesamtintensität korreliert mit der Anzahl der Gold-Nanokegel im Fokus. Dabei steigt nicht nur die Gesamtintensität (Gold-Lumineszenz-Hintergrund) mit der Anzahl der Gold-Nanokegel im Fokus sondern auch die Intensität der spezifischen Raman-Peaks. Die Raman-Spektren der Rubren-Moleküle auf unterschiedlich dichten Kegelfeldern sind in Abb. 5.4 c) wie gemessen und in d) auf die Grundlinie korrigiert und vertikal versetzt dargestellt.

Der Silizium-Peak des Substrates bei 522 cm^{-1} hängt nur vom Silizium-Volumen im Fokus ab und hat folglich in allen Spektren die gleiche Intensität. Besonders effektiv werden die Peaks bei kürzeren Wellenzahlen von 220 cm^{-1} und 332 cm^{-1} verstärkt (verglichen mit einer 100 nm dicken Rubrenschicht auf Silizium-Substrat, hier nicht gezeigt). Ein Doppelpeak bei $1300\text{-}1310 \text{ cm}^{-1}$ sowie weitere Peaks bei 1432 cm^{-1} und 1539 cm^{-1} sind ebenfalls vorhanden. Darüber hinaus werden mehrere kleine Peaks, welche auf die Feinheiten der Rubren-Struktur hindeuten, um mehrere Größenordnungen verstärkt (verglichen mit Raman-Spektrum auf Silizium – hellblaue Linie).

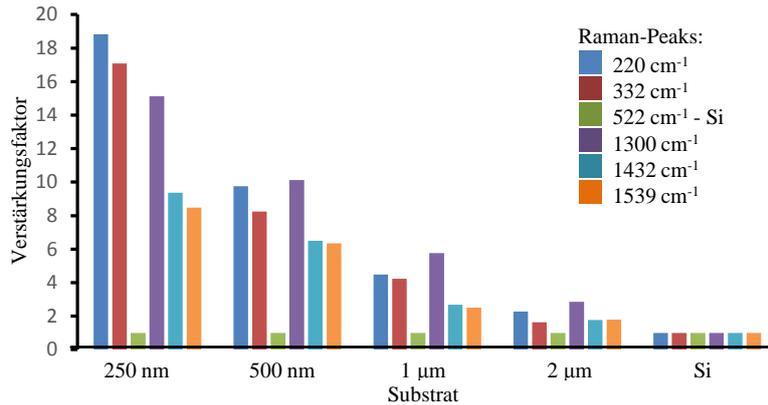


Abb. 5.5: Abschätzung der Verstärkungsfaktoren von Intensität der Raman-Peaks durch Felder aus Gold-Nanokegeln mit Perioden (von links nach rechts) von 250 nm, 500 nm, 1 µm und 2 µm sowie Si-Substrat mit einer dünnen Schicht aus Rubren-Molekülen (normiert auf Si-Substrat).

Eine Übersicht von Verstärkungsfaktoren der Intensität der Raman-Peaks, normiert auf Si-Substrat ist aus Abb. 5.5 zu entnehmen. Es wurde eine 19-fache Verstärkung der Intensität von dem Peak bei der Wellenzahl von 220 cm⁻¹ erreicht, wobei eine mindestens zweifache Intensität-Verstärkung schon mit einem Kegel im Fokus für alle untersuchten Peaks möglich war.

Die Felder aus Gold-Nanokegeln haben sich als effektive SERS-Substrate bewiesen. Selbst die Anwesenheit eines einzigen Nanokegels im Fokus macht die Raman-Peaks von Rubren-Molekülen sichtbar. Auf die Interpretation der Raman-Peaks der Rubren-Moleküle wird hier nicht weiter eingegangen, da dies nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit ist. Um die Effektivität der Gold-Nanokegel als SERS-Substrat zu bewerten, wurden die Kegelfelder einem bekannten SERS-Substrat, einem FON (*englisch* film over nanospheres), gegenübergestellt. Dazu wurde eine dichtgepackte Schicht von Polystyrol-Kolloiden (500 nm im Durchmesser) mit einer 100 nm dicken Goldschicht bedampft. Bei deutlich geringerem Gold-Lumineszenz-Hintergrund war die Intensität der Raman-Peaks der Rubren-Moleküle an den Nanokegeln vergleichbar oder höher als auf den bedampften Kolloiden. Substrate mit Gold-Nanokegeln haben sich somit als gut geeignete SERS-Substrate erwiesen.

5.2 Chemische Funktionalisierung der Gold-Nanostrukturen

Eine Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung plasmonischer Nanostrukturen in hybriden Systemen ist eine geeignete Funktionalisierung der Goldoberfläche, die die

Wechselwirkung der Nanostrukturen mit der Umgebung festlegt. Thiolgruppen (S-H) gelten als die funktionellen Gruppen mit der höchsten Affinität (das Bestreben von Atomen und Molekülen, Wechselwirkungen einzugehen) zu Edelmetalloberflächen, besonders zu Gold [198]. Das Ziel dieses Kapitels ist es, verschiedene Methoden zur Funktionalisierung zu testen, um für verschiedene zu untersuchende Nanoobjekte eine geeignete Immobilisierungsmethode zu finden. Speziell werden Verbindungen wie 1,2-Ethandithiol, Cysteamin und 3-Mercaptopropionic Säure (3-MPA) zur Anbindung von QDs an Goldoberflächen untersucht. Dafür werden geeignete Protokolle für mit einer Carboxylgruppe bedeckte QDs in einer wässrigen Lösung, sowie für mit einer Aminogruppe bedeckte QDs in einer Toluol-Lösung angepasst und optimiert. Thiol-PEG Verbindungen sowie 4-Thiosalicylsäure (4-MBA) werden zur Bewertung der Funktionalisierung des Goldes eingesetzt.

1,2-Ethandithiol

1,2-Ethandithiol ist eine chemische Verbindung mit Summenformel $C_2H_6S_2$ (Abb. 5.6.c) Einfügung). Die Thiolgruppen sitzen an den Enden der Molekülkette (siehe Einfügung in Abb. 5.6 c)). Eine Immobilisierung von QDs (CdSe/ZnS QDs, Emissionswellenlänge von 593 nm, mit Hexadecylamin-Liganden) auf einer Goldschicht durch Funktionalisierung des Goldes mit 1,2-Ethandithiol ist schematisch in Abb. 5.6 a) dargestellt und im Anhang detailliert beschrieben. Nach der Anbindung der QDs an die Goldoberfläche wurde die Probe durch PL-Scanning in einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop von S. Jäger untersucht (angeregt mit 488 nm ArKr Laserstrahl), wobei lediglich eine schwache, ungleichmäßige Emissionsintensität der QDs detektiert wurde. Um die Ursache des geringen Signals zu klären, wurde die Probe mittels REM- und AFM-Messungen charakterisiert (Abb. 5.6 b) und c). Dunkle Linien in der erwarteten QD-Schicht in der REM-Aufnahme erweisen sich in der AFM-Aufnahme als Haufen bzw. gewachsene Streifen aus QDs.

Eine geringe Bedeckung der Goldoberfläche mit QDs ist wahrscheinlich auf die spezifische Wechselwirkung von 1,2-Ethandithiol mit Gold zurückzuführen, bei der beide Thiolgruppen bevorzugt ans Gold haften und eine weitere Wechselwirkungen ausschließen. Aus diesem Grund konnte 1,2-Ethandithiol für die Immobilisierung von QDs an der Goldschicht nicht effektiv verwendet werden.

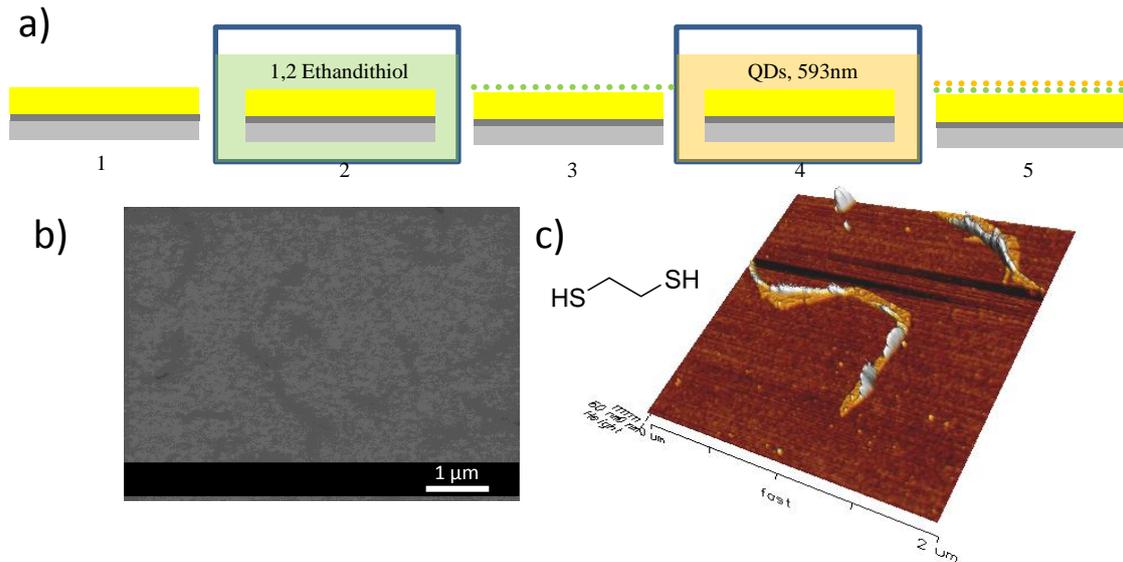


Abb. 5.6: Immobilisierung von QDs auf einer Goldschicht nach Funktionalisierung des Goldes mit 1,2-Ethandithiol. a) Geplantes Schema des Prozesses. b) REM-Aufnahme einer Goldschicht nach Immobilisierung von QDs. c) AFM-Aufnahme dieser Schicht, Einfügung zeigt die Strukturformel von 1,2-Ethandithiol.

Funktionalisierungsgrad des Goldes (Polyethylenglycol)

Um den Funktionalisierungsgrad des aufgedampften Goldes zu überprüfen, d.h. die Bedeckungsrate einer Goldoberfläche mit einer selbstorganisierten Monolage (SAM - *englisch* self-assembled monolayer) von Thiolgruppen, wurde die Funktionalisierung einer Goldschicht mit PEG (Polyethylenglycol) untersucht. Das Schema des Prozesses ist in Abb. 5.7 a) skizziert und im Anhang beschrieben. Die Funktionalisierung wurde von M. Ewald aus der AG Prof. Dr. G. Gauglitz (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen) durchgeführt. Die Probe wird in einer HS-PEG-FITC-Lösung inkubiert mit folgendem Abspülen in Ethanol. Die PEG-Moleküle sind einerseits mit einer Thiolgruppe funktionalisiert, die an das Gold bindet, und andererseits mit FITC (Fluoresceinisothiocyanat), das in einem Fluoreszenz-Aufbau detektiert werden kann. Die Strukturformel von HS-PEG-FITC ist in Abb. 5.7 b) aufgezeichnet.

Nach der Funktionalisierung wurde die Probe in einem REM- sowie in einem Fluoreszenz-Aufbau betrachtet (siehe Abb. 5.7 c) und d)). Wie aus den REM-Aufnahmen entnommen werden kann, sind keine Aufhäufungen von PEG oder leeren Bereiche (reine Goldoberfläche ohne SAM) vorhanden. Die Korngrenzen des Goldes sind durch die sich darauf befindende HS-PEG-FITC SAM zwar verwaschen, aber immer noch gut erkennbar. Eine AFM-Aufnahme (hier nicht gezeigt) deutet auf eine dünne weiche Schicht auf der Goldoberfläche hin, die der

Vorstellung von der PEG-Länge (ca. 6 nm) entspricht. Eine Fluoreszenz-Aufnahme der Goldschicht mit HS-PEG-FITC in Abb. 5.7 d) bestätigt durch eine homogene Intensitätsverteilung (mit Ausnahme von wenigen hellen Punkten), dass es möglich ist, die bei uns durch thermisches Verfahren aufgebrachten Goldschichten gleichmäßig mit Thiolgruppen zu funktionalisieren.

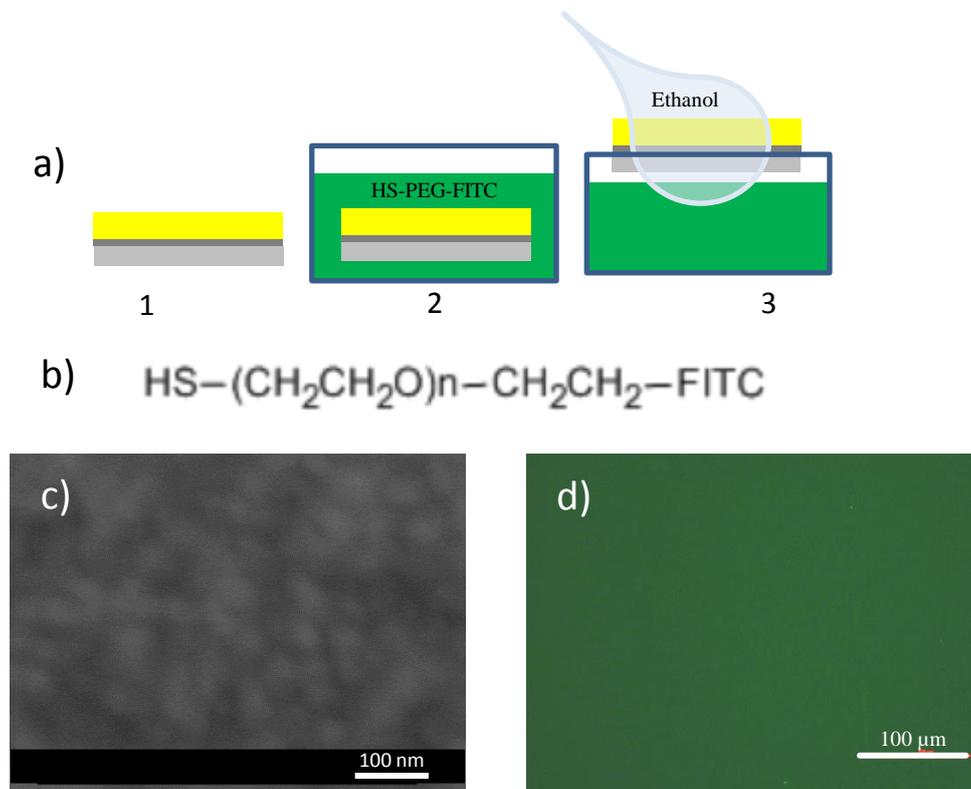


Abb. 5.7: Funktionalisierung einer Goldschicht mit Thiol-PEG. a) Schema des Prozesses: 1. ITO-Glas-Substrat mit einer aufgedampften Goldschicht, 2. Inkubation in HS-PEG-FITC, 3. Spülen mit Ethanol. b) Strukturformel von HS-PEG-FITC. c,d) REM- und Fluoreszenz-Aufnahmen (Integrationszeit 6 s) einer Goldschicht nach Funktionalisierung mit HS-PEG-FITC.

Selektivität der Funktionalisierung (4-Thiosalicylsäure)

Um sicher zu gehen, dass die selbstorganisierten Monolagen nur an Gold binden und nicht an umliegende andere Materialien (z.B. Glas/Si-Substrat) wurde die Selektivität der Funktionalisierung mit Thiolgruppen getestet. Dies wurde mit 4-Thiosalicylsäure (4-MBA - *englisch* 4-mercaptobenzoic acid) auf einer Goldschicht und auf Gold-Nanokegeln durchgeführt. Das Schema des Prozesses ist in Abb. 5.8 a) skizziert und im Anhang beschrieben. Die 4-MBA-Moleküle verfügen über eine Thiolgruppe, die an das Gold bindet, eine Carboxylgruppe und einen Benzolring, dessen Vibrations-Moden mittels Raman-

Spektroskopie detektiert werden können. Die Strukturformel von 4-MBA ist in Abb. 5.8 b) aufgezeichnet.

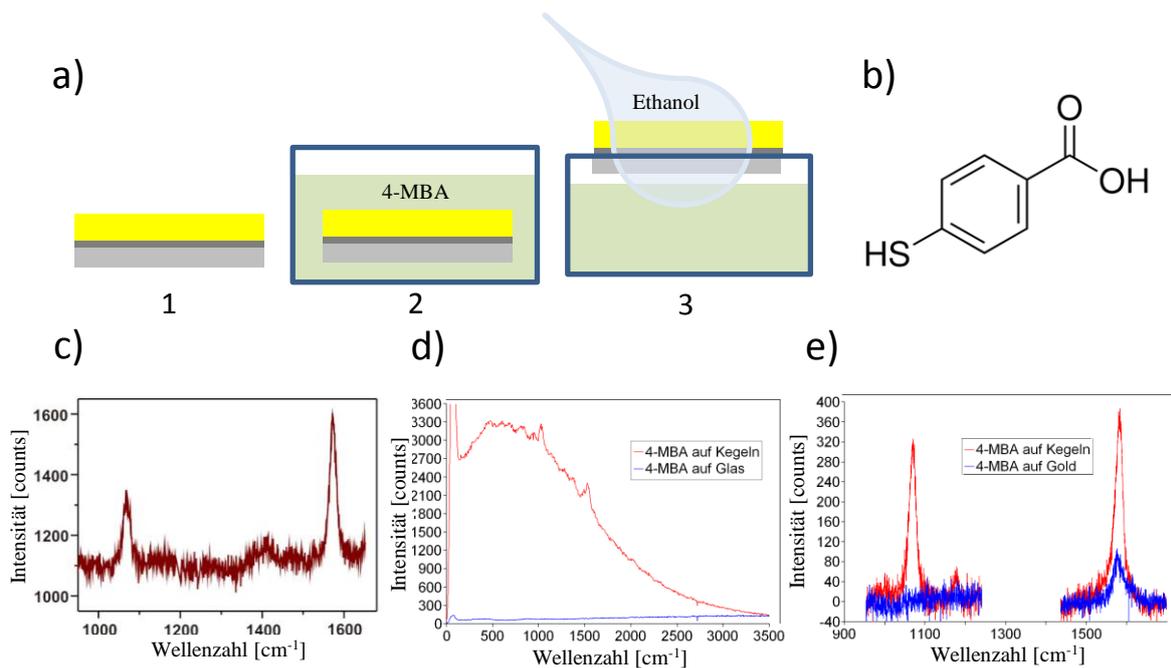


Abb. 5.8: Funktionalisierung von Gold mit 4-MBA. a) Schema des Prozesses: 1. ITO-Glas-Substrat mit einer aufgedampften Goldschicht, 2. Inkubation in 4-MBA-Lösung, 3. Spülen mit Ethanol. b) Strukturformel von 4-MBA. c) Typisches Raman-Spektrum von 4-MBA-Molekülen (aus [199]). d) Selektive Funktionalisierung von Gold-Nanokegeln mit 4-MBA und e) Raman-Signal von 4-MBA an Gold-Nanokegeln und Goldschicht, auf Grundlinie korrigiert.

Ein typisches Raman-Spektrum einer 4-MBA SAM auf einer Goldschicht ist in Abb. 5.8 c) dargestellt. Die charakteristischen Vibrations-Moden von 4-MBA-Molekülen bestehen aus Raman-Peaks in den Bereichen von 1050-1100 cm⁻¹ (symmetrische Ring-Atmungsmode) und 1550-1600 cm⁻¹ (asymmetrische axiale Deformationsmode des Ringes) [200,201]. Außerdem gibt es eine COOH-Mode im Bereich um 1415 cm⁻¹, die durch eine dicht gepackte Schicht hervorgerufen wird [202].

Nach der Funktionalisierung der Gold-Nanokegel (H = 100 nm, D = 130 nm) auf einem Glas-Substrat wurden Raman-Streuung-Messungen (an dem Aufbau, welcher im Kapitel 4.2.5 beschrieben wurde) bei Anregung mit einem linear-polarisierten Gaußschen Strahl ($\lambda = 633$ nm) durchgeführt. Das aufgenommene Spektrum von 4-MBA auf den Kegeln, dargestellt in Abb. 5.8 d), stellt eine Überlagerung aus den Raman-Peaks der Moleküle und des Photolumineszenz-Spektrums der Gold-Nanostrukturen dar. Ein Spektrum, aufgenommen neben einem Kegelfeld, weist jedoch weder Raman-Peaks noch Gold-Photolumineszenz auf,

was auf eine selektive Funktionalisierung des Goldes mit 4-MBA oder einen starken SERS-Effekt hindeutet.

Darüber hinaus ist eine qualitative Verstärkung des Raman-Signals von 4-MBA-Molekülen auf Gold-Nanokegeln im Vergleich zu einer Goldschicht zu beobachten (siehe Abb. 5.8 e)), die den Vorteil von Gold-Nanokegeln als SERS-Substrat nochmals bestätigt. Eine quantitative Abschätzung des Verstärkungsfaktors der Raman-Intensität für den gesamten Kegel sowie für eine Kegelspitze wird im Kapitel 5.4.1 beschrieben.

Cysteamin, EDC-NHS

(für Immobilisierung von QDs mit einer -COOH-Gruppe)

Eine bekannte Verbindung für die Funktionalisierung von Gold ist Cysteamin mit der Summenformel $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (Abb. 5.9 c)), welches zu der Gruppe der einfachsten Aminothiole gehört [203,204]. Auf eine mit Aminothiol funktionalisierte Goldoberfläche können durch EDC-NHS Chemie QDs mit einer $-\text{COOH}$ -Gruppe aus einer wässrigen Lösung immobilisiert werden. Die Methode, beschrieben in [205], gewährleistet eine Kopplung zweier Proteine ohne zusätzlichen Vermittler (Abb. 5.9 b)). In dieser Arbeit wurde ein angepasstes Protokoll des EDC-NHS Verfahrens der Thermoscientific GmbH [206] verwendet. Dabei werden zwei Proteine (1 und 2 in Abb. 5.9 b)) durch Cysteamin-Moleküle (2) einerseits und CdTe QDs (1) (Emissionswellenlänge 530 nm) andererseits ersetzt. Eine Immobilisierung von QDs auf einer Goldschicht durch Cysteamin und das EDC-NHS Verfahren wurde auf einer mit ma-P Photolack vorstrukturierten Goldschicht getestet. Ein Schema des Prozesses ist in Abb. 5.9 a) dargestellt.

Zuerst werden freigelegte Au-Streifen in ma-P durch Cysteamin funktionalisiert. Danach geschieht durch EDC-NHS Verfahren unterstützte Immobilisierung von QDs an den funktionalisierten Au-Streifen. Nach dem Lift-off bleibt die Goldoberfläche mit QDs bedeckten Streifen zurück. Die genauen Angaben des Prozesses befinden sich im Anhang.

Die Dunkelfeld- und Fluoreszenz-Aufnahmen eines mit QDs bedeckten Streifens auf Gold, welche in Abb. 5.9 d) bzw. e) gezeigt sind, deuten auf eine homogene Immobilisierung der QDs innerhalb des Streifens hin. Allerdings ist die Emissionsintensität der QDs relativ schwach. Eine solche Abschwächung der Intensität kann durch das Ausbleichen der QDs (ohne Schale) während der Beleuchtung oder durch Auslöschung (Quenching) der Emission der QDs in der unmittelbaren Nähe der Goldoberfläche erklärt werden.

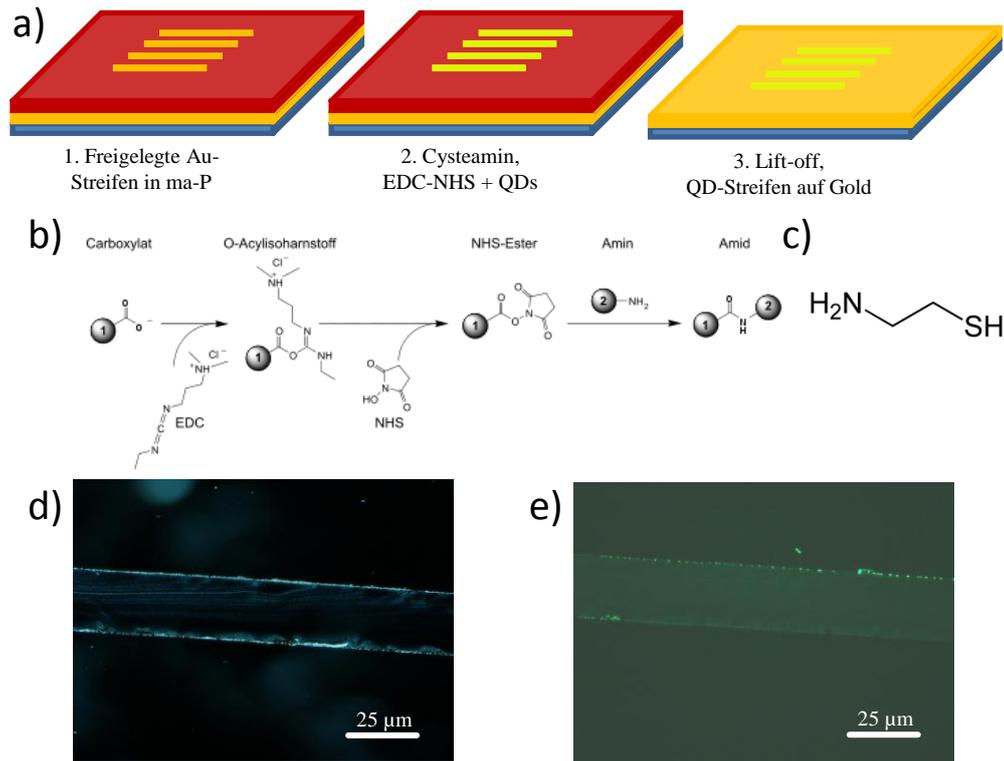


Abb. 5.9: Immobilisierung von QDs auf einer Goldschicht durch Funktionalisierung des Goldes mit Cysteamin. a) Schema des Prozesses. b) Schema des Reaktionsvorganges mittels EDC-NHS. c) Strukturformel von Cysteamin. d,e) Dunkelfeld- und Fluoreszenz-Aufnahmen (Integrationszeit 1 s) einer Goldschicht nach Immobilisierung von QDs innerhalb eines Streifens.

3-Mercaptopropionic Säure

(für Immobilisierung von QDs mit einer $-\text{NH}_2$ -Gruppe)

Zur Immobilisierung von QDs, bedeckt mit einer Aminogruppe, an einer Goldoberfläche können Verbindungsmoleküle verwendet werden, die einerseits über eine Thiolgruppe und andererseits über eine Carboxylgruppe verfügen [207,208]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Immobilisierung von CdSe/ZnS QDs an einer Goldschicht durch Funktionalisierung des Goldes mit 3-Mercaptopropionic Säure (3-MPA - *englisch* 3-mercaptopropionic acid) angewandt und optimiert. Die CdSe/ZnS QDs sind mit Trioctylphosphinoxid (TOPO) und Hexadecylamine (HDA) Liganden bedeckt, die als Bindungs- und Stabilisierungsmittel dienen und mit 3-MPA reagieren [209]. Der Immobilisierungsprozess ist in Abb. 5.10 a) schematisch dargestellt und im Anhang detailliert beschrieben. Zuerst wurde eine Goldschicht mit 3-MPA funktionalisiert, wodurch die 3-MPA-Moleküle (deren Strukturformel in Abb. 5.10 b) aufgezeichnet ist) eine

SAM an der Goldoberfläche formen. Schließlich binden die QDs über HDA Liganden an die Carboxylgruppe der SAM.

Der Funktionalisierungsgrad des Goldes mit einer 3-MPA SAM zusammen mit der Immobilisierungsrate der QDs wurde durch Fluoreszenz-Aufnahmen der Goldschichten nach Immobilisierung der QDs bewertet. Dazu wurden CdSe/ZnS QDs mit einer Emissionswellenlänge von 530 nm verwendet. Ohne Funktionalisierung der Goldoberfläche ist uns keine Immobilisierung der QDs gelungen (Abb. 5.10 c)). Schon im ersten Versuch, die QDs am Gold mittels Funktionalisierung mit 3-MPA anzubinden, wurden zahlreiche QDs nachgewiesen (Abb. 5.10 d)). Die Funktionalisierung wurde optimiert, indem die Konzentration von 3-MPA sowie die Wirkungsdauer variiert wurden. Weitere Angaben zur Optimierung befinden sich im Anhang. Mit den am besten geeigneten Parametern wurde eine gleichmäßige Bedeckung der Goldoberfläche mit QDs erzielt (Abb. 5.10 e)). Diese Parameter wurden für die Herstellung von gekoppelten Strukturen verwendet (für Immobilisierung von QDs an der Kegelspitze), die im Kapitel 5.4.2 beschrieben werden.

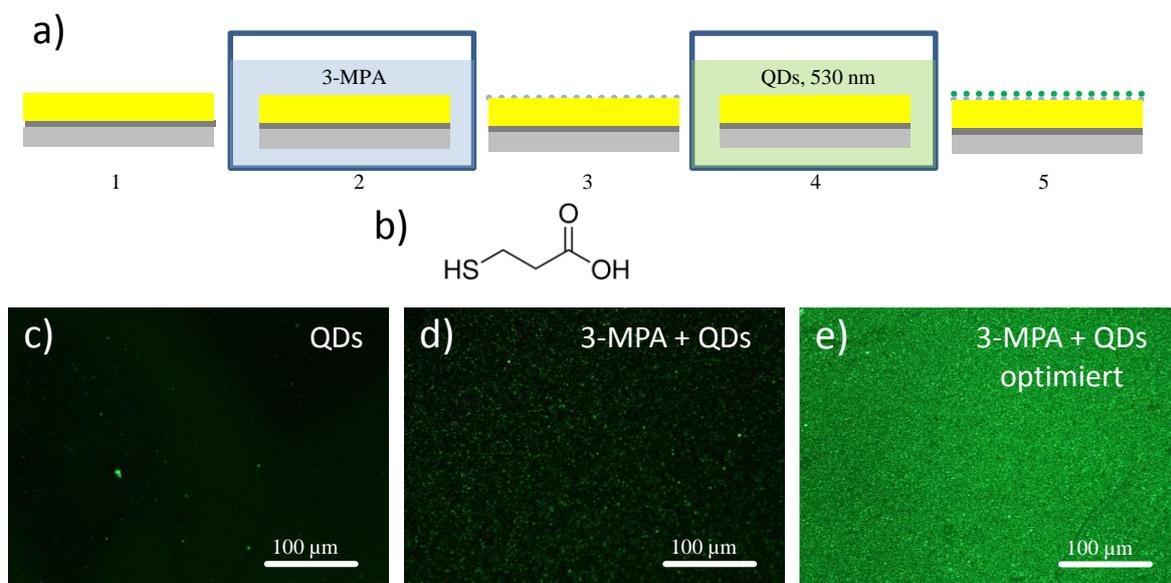


Abb. 5.10: Immobilisierung von QDs an einer Goldschicht durch Funktionalisierung des Goldes mit 3-MPA. a) Schema des Prozesses: 1. ITO-Glas-Substrat mit einer aufgedampften Goldschicht, 2. Inkubation in 3-MPA-Lösung, 3. 3-MPA SAM auf der Goldschicht. 4. Inkubation in QD-Lösung. 5. Immobilisierte QDs auf der Goldschicht. b) Strukturformel von 3-MPA. Fluoreszenz-Aufnahmen einer Goldschicht nach Immobilisierung von QDs c) ohne, d) mit Funktionalisierung und e) mit optimierten Funktionalisierungseinstellungen. Integrationszeit 1s.

5.3 Nanoobjekt an der Kegelspitze - Methoden

In diesem Kapitel werden unterschiedliche Verfahren zum Anbringen von Nanoobjekten in den Nahfeld-Bereich von Nanostrukturen (Pfostengipfel bzw. Kegelspitzen) getestet und optimiert. Das Ziel ist es, Nanoobjekte, wie organische Moleküle und Quantenpunkte, in den Bereich nahe der Oberfläche der plasmonischen Nanostruktur mit erhöhtem Nahfeld anzubringen. Dabei werden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet:

- Einsetzen des Modell-Teilchens an die Pfostengipfel bzw. Kegelspitzen während des Herstellungsprozesses und
- Einbetten der Strukturen in eine Maske mit anschließendem Freilegen der Pfostengipfel bzw. Kegelspitzen für die gezielte Anbindung der Modell-Teilchen.

Als Maske werden HSQ, PMMA und ma-P Lacke benutzt. So werden für FITC-BSA-Moleküle, 4-MBA-Moleküle sowie CdTe und CdSe/ZnS QDs geeignete Methoden, Masken und Protokolle entwickelt, welche eine kontrollierte Kopplung von Nanoteilchen an die Oberfläche metallischer Nanostrukturen ermöglichen.

5.3.1 Selektives Einsetzen des Modell-Teilchens an die Pfostengipfel bzw. Kegelspitzen während des Herstellungsprozesses

Das Fabrikationsschema für die Herstellung von Nanostrukturen mittels EBL mit PMMA Lack (beschrieben im Kapitel 3.1.4) bietet eine einfache Möglichkeit, die Nanoobjekte in aktive Bereiche der Gold-Nanopfosten und Gold-Nanokegel während der Herstellung direkt anzubringen. Individuelle Gold-Nanopfosten und -Nanokegel entstehen durch Übertragen einer Aluminiumoxid-Maske in eine Goldschicht durch Ionenstrahlätzen. In diesem Herstellungsprozess wird die Aluminiumoxid-Maske durch zusätzliche Nanoobjekte (Teilchen) ergänzt. Die einzelnen Schritte des Prozesses sind in Abb. 5.11 a) skizziert. Das vorher metallisierte Substrat wird mit PMMA belackt und mittels EBL strukturiert. Nun werden auf den entwickelte PMMA-Lack die Nanoobjekte (in diesem Versuch CdTe QDs, Emissionswellenlänge 530 nm, funktionalisiert mit $-\text{COOH}$ -Gruppe) aus einer verdünnten, wässrigen Lösung durch Aufschleudern aufgebracht. Während des Aufschleuderns sammeln sich die QDs dank des Kapillareffekts überwiegend in den PMMA Löchern. Schließlich wird eine Aluminiumoxidschicht aufgedampft. Im folgenden Lift-off Prozess wird das PMMA entfernt, wodurch QD-Inseln, bedeckt mit Al_2O_3 -Scheibchen, entstehen. Die Al_2O_3 -Scheibchen dienen einerseits als Maske beim anschließenden Ionenstrahlätzen und andererseits als Schutz-

und Befestigungsschicht für die darunterliegenden QDs. Durch Ionenstrahlätzen entstehen nun mit Quantenpunkten (QDs) dekorierte Gold-Nanokegel oder Gold-Nanopfosten (bei Kippen der Probe auf 30°).

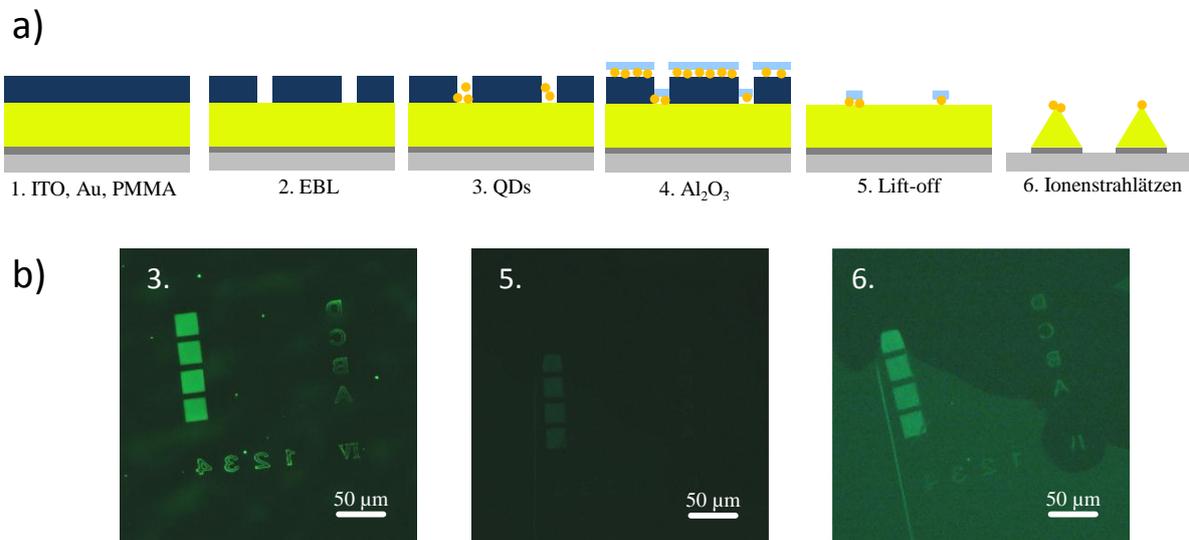


Abb. 5.11: Gezieltes Anbringen von QDs während der Herstellung. a) Schema des Prozesses. b) Fluoreszenz-Aufnahmen eines Feldes aus Gold-Nanokegeln nach den Prozessschritten 3, 5 und 6 aus a). Integrationszeit 1s. (In dem unteren Bereich des Bildes b) 6. hat Lift-off nicht funktioniert).

In Abb. 5.11 b) sind Fluoreszenz-Aufnahmen eines Feldes von Gold-Nanokegeln auf ITO-Glas-Substrat nach den einzelnen Prozessschritten gezeigt. Bei den Fluoreszenz-Messungen wurde die Probe mit den Strukturen nach unten positioniert. Die Kegel wurden in den Arrays mit Perioden von 250 nm (4-te Spalte), 500 nm, 1 μm und 2 μm (1-te Spalte) hergestellt. Wie aus der Abbildung entnommen werden kann, ließ sich die Positionierung der QDs während der Herstellung gut verfolgen und kontrollieren. Allerdings konnte ein deutliches Signal von QDs nur auf den dichtesten Feldern mit einer Periode von 250 nm sowie auf den Markern (Buchstaben und Zahlen) detektiert werden, da dort die Anzahl der QDs sehr hoch war. Die wenigen QDs an den Spitzen der einzelnen Strukturen konnten vermutlich wegen der begrenzten Empfindlichkeit des Fluoreszenz-Aufbaus und/oder wegen schnellem Ausbleichen der QDs nicht nachgewiesen werden.

Deshalb wurde das Anbringen von QDs an die Nanostrukturen durch empfindlichere Photolumineszenz-Messungen charakterisiert (durchgeführt von S. Jäger). Statt Gold-Nanokegeln wurden Gold-Nanopfosten ($H = 100 \text{ nm}$, $D_{\text{base}} = 100 \text{ nm}$) benutzt. Hier konnte erwartet werden, dass an den Pfostengipfeln eine größere Anzahl von QDs, welche zum Photolumineszenz-Signal beitragen, angelagert werden kann (im Vergleich zu Kegelspitzen).

Die PL-Abbildungen von Feldern aus Gold-Nanopfosten und Markern (Buchstaben) sind in Abb. 5.12 a) dargestellt. Für die Anregung der QDs wurde ein radial-polarisierter Laserstrahl ($\lambda = 488 \text{ nm}$) mit einer Anregungsleistung von $20 \mu\text{W}$ auf die Probe fokussiert. Das detektierte Signal (Wellenlängen $> 520 \text{ nm}$) besteht aus Photolumineszenz der Nanopfosten und der Quantenpunkte.

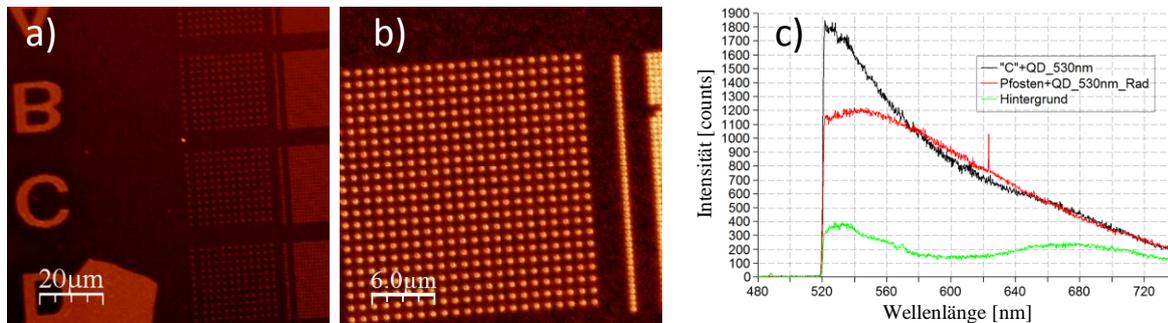


Abb. 5.12: Gezieltes Anbringen von QDs während der Herstellung. a,b) PL-Abbildungen von Feldern aus Gold-Nanopfosten und dem Marker. c) PL-Spektren, aufgenommen auf dem Buchstaben „C“, auf einem Gold-Nanopfosten und neben den Strukturen unter Anregung mit radial-polarisiertem Laserlicht, $NA = 1,25$; $\lambda = 488 \text{ nm}$; $20 \mu\text{W}$; Integrationszeit 10 s , aufgenommen von S. Jäger.

Das PL-Signal, aufgenommen auf dem Buchstaben „C“ deutet auf das Vorhandensein von QDs hin, da eine im Vergleich zum Hintergrund erhöhte Intensität im Bereich von 530 nm (Emissionswellenlänge λ_{em} der QDs) detektiert wurde. Das Photolumineszenz-Spektrum der Gold-Nanopfosten mit Quantenpunkten zeigt aber keine schmale Intensitätserhöhung im Bereich der λ_{em} , so dass bei dieser Messung die Anwesenheit der QDs an den Pfostengipfeln nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. Mögliche Erklärungen sind, dass die QDs während der Herstellung modifiziert und/oder beschädigt wurden. Darüber hinaus ist das Ausbleichen der CdTe QDs (mit Kern-Aufbau ohne Schale) bei der Belichtung mit einem Laserstrahl nicht ausgeschlossen.

Das selektive Einsetzen der Teilchen schon während des Herstellungsprozesses hat gewisse Vorteile, wie die Möglichkeit der definierten Positionierung ausschließlich an den Pfostengipfeln und Kegelspitzen. Außerdem fallen zusätzliche Herstellungsschritte weg. Allerdings wird der Spitzenradius der Kegel auf die Fläche der eingesetzten Teilchen und eventuelle Maskenreste vergrößert (nicht mehr minimal realisierbare Abmessungen, sonst werden die Teilchen weggeätzt). Somit werden auch die optischen Eigenschaften (Resonanzwellenlänge, Nahfeld-Verteilung an der Spitze) anders als die von den Strukturen

ohne Nanoteilchen. Ferner ist es nachteilig, dass das Verfahren nicht für beliebige Teilchen sowie deren Lösungsmittel geeignet ist, sondern auf wässrige Lösungen beschränkt ist. Die, dank ihrer chemischen Stabilität (Kern-Schale-Aufbau) sowie ihrer hohen Quantenausbeute favorisierten, CdSe/ZnS QDs werden in Toluol gelöst, das seinerseits ein Lösungsmittel für PMMA ist. Das Aufschleudern der QDs ist in diesem Herstellungsprozess nicht möglich, ohne das PMMA zu beschädigen. Zusammenfassend eignet sich das Verfahren prinzipiell zum Anbringen von Nanoobjekten aus einer wässrigen Lösung an Pfostengipfel. Zum Anbringen von Nanoobjekten an Kegelspitzen wird meistens das im Kapitel 5.3.2 beschriebene Verfahren verwendet.

5.3.2 Einbetten der Strukturen in eine Maske mit Freilegen der Pfostengipfel und Kegelspitzen für die gezielte Anbindung der Modell-Einzelteilchen

Ein alternatives Verfahren zum Einsetzen von Nanoobjekten an die Gold-Pfostengipfel und Gold-Kegelspitzen wird erst nach der Herstellung der Nanostrukturen eingesetzt. Dieses Verfahren beinhaltet zwar mehrere weitere Prozessschritte, ist aber unabhängig vom Herstellungsprozess und darum flexibel. Darüber hinaus ermöglicht das Verfahren eine gezielte Positionierung von Einzelteilchen mit guter Genauigkeit in den aktiven Bereich der Nanostruktur mit Hotspot an der Oberfläche. Die einzelnen Schritte des Prozess-Schemas sind in Abb. 5.13 dargestellt.

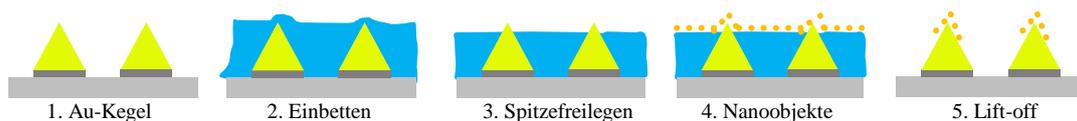


Abb. 5.13: Einsetzen von Nanoobjekten an die Gold-Nanostrukturen nach der Herstellung mittels Einbetten der Strukturen in eine Maske und Freilegen der oberen Bereiche. Schema des Prozesses.

Das Verfahren beginnt mit dem Einbetten der Struktur in eine Maske. Als Maske werden verschiedene Photolacke benutzt [34]. Die Photolacke lassen sich gut auf die Probenoberflächen in bestimmter Dicke aufbringen. Die wichtigsten Ausgangsstoffe für Photolacke sind Polymere, Lösungsmittel und photoempfindliche Komponenten. Dank verschiedener Zusammensetzungen von Photolacken kann für jede individuelle Teilchenart ein geeigneter Photolack gefunden werden, der unbeeinflusst von der Teilchen-Lösung bleibt. Die

Dicke der Maske wird entsprechend der Strukturhöhe angepasst, damit die Nanostrukturen mit der Maske komplett bedeckt werden (Dicke der Maske ist ca. 10 nm höher als die Strukturhöhe). Nach dem Einbetten der Struktur in eine Maske folgt das Freilegen der Pfostengipfel und Kegelspitzen, wodurch 10-20 nm Strukturhöhe freigelegt wird. Die Einzelteilchen werden dann auf die ungeschützte Goldfläche abgelegt. Schließlich wird die Maske komplett entfernt. Übrig bleiben freistehende Gold-Nanostrukturen mit den Nanoobjekten in den aktiven Bereichen.

In der vorliegenden Arbeit werden je nach Art der verwendeten Nanoobjekte drei unterschiedliche Lacke erfolgreich eingesetzt: Hydrogen Silsesquioxane (HSQ), Polymethylmethacrylat (PMMA) und ma-P 1215.

HSQ

Hydrogen Silsesquioxane (HSQ) ist ein EBL Negativlack. Das HSQ Monomer ist ein würfelförmiges Molekül aus Si-Atomen, gebundenen O-Atomen und einer zusätzlichen H-Gruppe an jedem Si-Atom mit Strukturformel $H_8Si_8O_{12}$ [210].

Der Prozess für die partielle Bedeckung von Nanostrukturen besteht aus dem Einbetten der Struktur in eine HSQ-Maske mit nachfolgendem Entfernen der Maske aus den oberen Bereichen. Zuerst wird HSQ auf eine strukturierte Probe aufgeschleudert, wobei die benötigte Schichtdicke durch Anpassen der Schleuder-Parameter erreicht wird. Der HSQ-Lack hat eine glasähnliche chemische Struktur [211]. Deshalb wurde die Idee ausgenutzt, den HSQ in Sauerstoff zu oxidieren (in eine glasartige Verbindung umzuwandeln) [212] und danach durch reaktives Ionenätzen (RIE – *englisch* reactive ion etching) zurück zu ätzen.

Zum Testen dieses Verfahrens werden hier FITC-BSA-Moleküle verwendet, die an die Strukturspitzen eingesetzt werden. Nach dem Freilegen der Kegelspitzen wird die Probe in eine wässrige FITC-BSA-Lösung eingelegt und schließlich mit Wasser abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen. Der darauf folgende Lift-off Prozess geschieht in HSQ-Entwickler. Das Schema des ursprünglichen Prozesses zum Einsetzen von FITC-BSA-Molekülen unter Verwendung einer HSQ-Maske samt dazugehörigen REM-, Dunkelfeld- und Fluoreszenz-Aufnahmen und einer detaillierten Beschreibung der Prozessschritte befindet sich im Anhang. Da festgestellt wurde, dass sich die verbleibende, glasartige Verbindung nicht mehr auf eine für die Nanostrukturen und Nanoobjekte unschädliche Weise entfernen lässt, wurde das Schema des Prozesses optimiert, indem auf den Oxidationsschritt verzichtet wurde. Direkt nach dem Einbetten der Nanostruktur wird das HSQ in einem RIE Prozess mit 100% CHF_3 + 3% N_2 geätzt, bis 10-20 nm Kegelspitzenhöhe freigelegt sind. Nach dem Aufbringen der FITC-BSA-

Moleküle wird das HSQ komplett entfernt. Das Schema des optimierten Prozesses zum Aufbringen von FITC-BSA-Molekülen unter Verwendung einer HSQ-Maske samt dazugehörigen REM-Aufnahmen ist in Abb. 5.14 dargestellt.

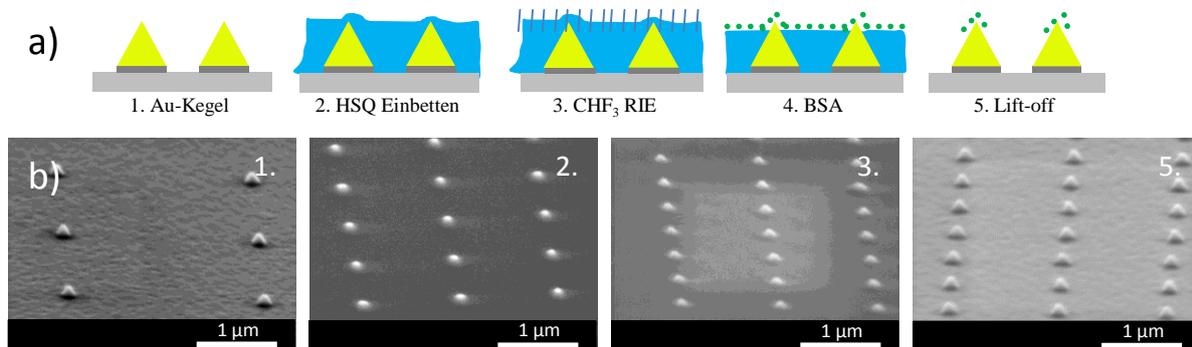


Abb. 5.14: Einsetzen von FITC-BSA-Molekülen an die Kegelspitzen. a) Modifiziertes Schema des Prozesses unter Verwendung einer HSQ-Maske. b) REM-Aufnahmen von Feldern aus Gold-Nanokegeln nach den einzelnen Prozessschritten aus a).

Das Verwenden einer HSQ-Maske macht es möglich, Nanoteilchen aus einer wässrigen Lösung aufzubringen. Leider ist der HSQ-Lack für organische Lösungsmittel nicht geeignet (löslich). Ein großer Nachteil ist die Umwandlung des Lacks durch Oxidation (z.B. durch Erhitzen, nach langer Aufbewahrung in Luft oder während REM-Aufnahmen) in eine glasartige Verbindung, die sich nicht entfernen lässt. Allerdings ist der Lack dank seiner glasähnlichen optischen Eigenschaften (optisch transparent; nicht fluoreszierend; Brechungsindex von etwa 1,4 für rotes Licht, 632,8 nm Laser [213]) sehr vorteilhaft, wenn die Maske nach dem Aufbringen der Nanoteilchen nicht entfernt werden muss.

PMMA

Polymethylmethacrylat (PMMA) ist ein EBL Positivlack [214]. Er gehört zu den synthetischen, glasähnlichen, thermoplastischen Kunststoffen, die umgangssprachlich Plexiglas genannt werden [215]. Das ursprüngliche Schema des Prozesses unter Verwendung einer PMMA-Maske basiert auf der Vorgehensweise bei HSQ. Die Struktur wird in eine Maske durch Aufschleudern eingebettet mit nachfolgendem Rückätzen der Maske aus den oberen Bereichen durch einen RIE Prozess mit 100% O₂. Die benötigte PMMA-Schichtdicke, abhängig von der Höhe der Nanostruktur, wird ebenfalls durch Anpassen der Schleuder-Parameter erreicht (siehe Abb. 7.1 im Anhang). Das Schema des Prozesses samt dazugehörigen REM-Aufnahmen ist ebenso im Anhang beschrieben. Die Ätzrate von PMMA bei dem RIE Prozess mit 100% O₂ wurde für unterschiedliche Prozessdrücke bestimmt. Sie war allerdings zu hoch, um den

benötigten Abtrag von ca. 10-20 nm kontrolliert erreichen zu können. Aus diesem Grund wurde der Prozess optimiert, indem ein zusätzlicher Schritt zur Aushärtung des PMMA eingeführt wurde. Obwohl über eine UV-Aushärtung von PMMA keine veröffentlichten Bestätigungen gefunden wurden, wurde während der Prozessoptimierung empirisch ermittelt, dass nach einer UV-Belichtung die PMMA-Schicht langsamer geätzt wird. Somit wurde eine gut kontrollierbare Abtragung der PMMA-Schicht ermöglicht. Außerdem wurde das Ätzen von PMMA im Sauerstoffplasmaverascher für unterschiedliche Prozessdrücke und Leistungen untersucht. Dabei wurden Einstellungen für einen langsamen Abtrag der PMMA-Schicht gefunden. Zum Nachweis der selektiven Einbettung der Nanostrukturen in eine PMMA-Maske wurden hier 4-MBA-Moleküle verwendet. Nach dem Einbetten der Nanostrukturen folgt eine UV-Aushärtung des PMMA. Dann wird die Lackschicht im Sauerstoffplasmaverascher zurück geätzt, bis die Kegelspitzen/Pfostengipfel freigelegt sind. Die 4-MBA-Moleküle werden in Form einer Monolage (SAM) auf die freigelegte Goldoberfläche aufgebracht. Schließlich wird das PMMA in Aceton komplett entfernt.

Das Schema des optimierten Prozesses zum Einsetzen von 4-MBA-Molekülen samt dazugehörigen REM- und Dunkelfeld-Aufnahmen ist Abb. 5.15 dargestellt und im Anhang detailliert beschrieben. Die 4-MBA-Moleküle wurden mittels Raman-Spektroskopie ausschließlich an den Kegelspitzen detektiert (siehe Abb. 5.15 e)), indem ein typischer Raman-Peak von 4-MBA (in Bereich von $1550-1600\text{ cm}^{-1}$) nachgewiesen wurde.

Das Verwenden einer PMMA-Maske zum Anbringen von Nanoteilchen bietet zahlreiche Vorteile wie z. B. eine leichte Bearbeitung, keine Eigen-Fluoreszenz sowie optische Transparenz, vollständige Entfernbareit und wiederholbare Anwendung auf der gleichen Probe. Ähnlich wie HSQ ist PMMA leider in organischen Lösungsmitteln instabil und deswegen überwiegend für wässrige Lösungen geeignet. In der vorliegenden Arbeit findet PMMA Anwendung als Maske zum Einsetzen von 4-MBA an Kegelspitzen. Damit wird der Beitrag der unterschiedlichen Bereiche des Gold-Nanokegels (Spitze, Rumpf) zu Verstärkung des Raman-Signals bei SERS bewertet, was im Kapitel 5.4.1 beschrieben wird.

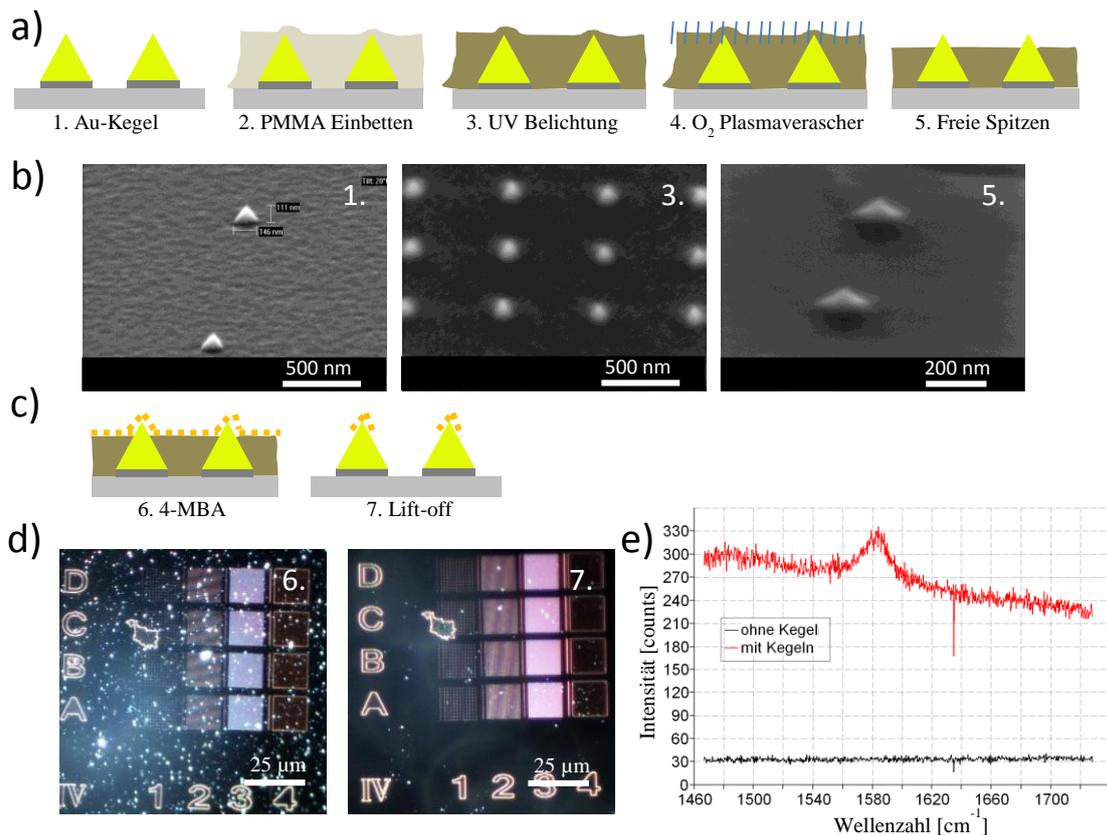


Abb. 5.15: Einsetzen von 4-MBA-Molekülen an Kegelspitzen. a) Schema des Freilegens von Kegelspitzen nach Einbetten in PMMA. b) REM-Aufnahmen von Gold-Nanokegeln nach den einzelnen Prozessschritten aus a). c) Schema des Einsetzens von 4-MBA-Molekülen an Kegelspitzen. d) Dunkelfeld-Aufnahmen von Feldern aus Gold-Nanokegeln nach den einzelnen Prozessschritten aus c). e) Gold-Lumineszenz-Hintergrund + Raman-Spektrum von 4-MBA-Molekülen an den Kegelspitzen (rote Linie). Kein Raman-Peak von 4-MBA neben dem Kegelfeld (schwarze Linie).

Ma-P

Ma-P ist ein kommerzieller Positivlack für die UV-Lithographie, der als Ätzmaske für Si, SiO₂, Metalle, Halbleiter, Ionenimplantation usw. verwendet wird [216]. Die wichtigsten Merkmale des Lacks sind hohe Trockenätzresistenz, leichte Entfernbareit und gute Strukturstabilität in Nassätzprozessen. Eine zusätzliche und hier entscheidende Eigenschaft des ma-P ist die Stabilität in Toluol, das als Lösungsmittel für zahlreiche Arten von Quantenpunkten dient. Nachteilig ist eine leichte Fluoreszenz des Lacks, die aber durch vollständiges Entfernen des Lacks eliminiert werden kann.

Das Schema des Prozesses unter Verwendung einer ma-P-Maske besteht, gleich wie bei HSQ- und PMMA-Lacken, aus Einbetten der Struktur mit nachfolgender Entfernung der Maske aus den oberen Bereichen. Die Konzentration und Viskosität des ma-P 1215 Lacks ist für eine Höhe von 1,5 µm abgestimmt, die wesentlich höher als die Gold-Nanostrukturen ist. Je nach Höhe der Nanostruktur wird die benötigte Lackdicke durch Anpassen der ma-P Konzentration (verdünnt in Methoxypropylacetat, MPA) und Schleuder-Parameter erreicht (siehe Abb. 7.13 im Anhang). Die Schichtdicke soll ca. 10 nm höher als die Strukturhöhe sein, damit die Strukturen komplett bedeckt werden. Nach dem Einbetten der Struktur wird der Lack auf einer Heizplatte ausgebacken, UV-belichtet und langsam entwickelt, damit nur die oberen Bereiche der Nanostruktur freigelegt werden. Die Entwicklungsrate von ma-P in MAD-331 bei unterschiedlicher Belichtungs- und Entwicklungsdauer sowie die Konzentration des Entwicklers (MAD-331, verdünnt mit Wasser) wurde getestet und optimiert. Weitere Informationen über die Entwicklungsrate, die Belichtungsdauer und die MAD-331-Lösung befinden sich im Anhang. Als Standardprozess wurde eine 3 s UV-Belichtung mit folgendem 25 s Entwickeln in verdünntem MAD-331:H₂O 1:3 ausgewählt. Ca. 20 nm Lackschicht werden dadurch entfernt. Die Kegelspitzen erhöhen die Belichtungswirkung und führen in Kombination mit langsamem Entwickeln zu einem kontrollierten Freilegen der Kegelspitzen. Danach folgt ein Reinigungsschritt in einem Sauerstoffplasmaverascher, um eventuell verbleibende Lackreste auf den Kegelspitzen zu entfernen und die Goldoberfläche zu aktivieren. Das Verfahren des Einbettens der Nanostrukturen in eine ma-P-Maske mit folgendem Freilegen der Spitzen wurde zum gezielten Anbringen von CdSe/ZnS Quantenpunkten (Emissionswellenlänge 530 nm, Kerndurchmesser 2,5 nm, Schale 0,7 nm) verwendet. Dazu wurde die Probe in eine QD-Lösung eingelegt, anschließend mit Toluol abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen. Der Lift-off geschah in Aceton, was in freistehenden Gold-Nanokegeln mit QDs an der Spitze resultierte.

Das Schema des Prozesses unter Verwendung einer ma-P-Maske ist in Abb. 5.16 a) dargestellt. REM-Aufnahmen der Kegel nach den einzelnen Prozessschritten sowie Dunkelfeld- und Fluoreszenz-Aufnahmen (zu sehen in Abb. 5.16 b) und c)) beweisen eine hohe Effektivität des Verfahrens. Die Höhe der freigelegten Goldspitzen lässt sich gut durch geeignete Einstellungen für die Belichtung und das Entwickeln des ma-P kontrollieren. Nach dem Aufbringen der Nanoobjekte erfolgt eine Entfernung des Lacks.

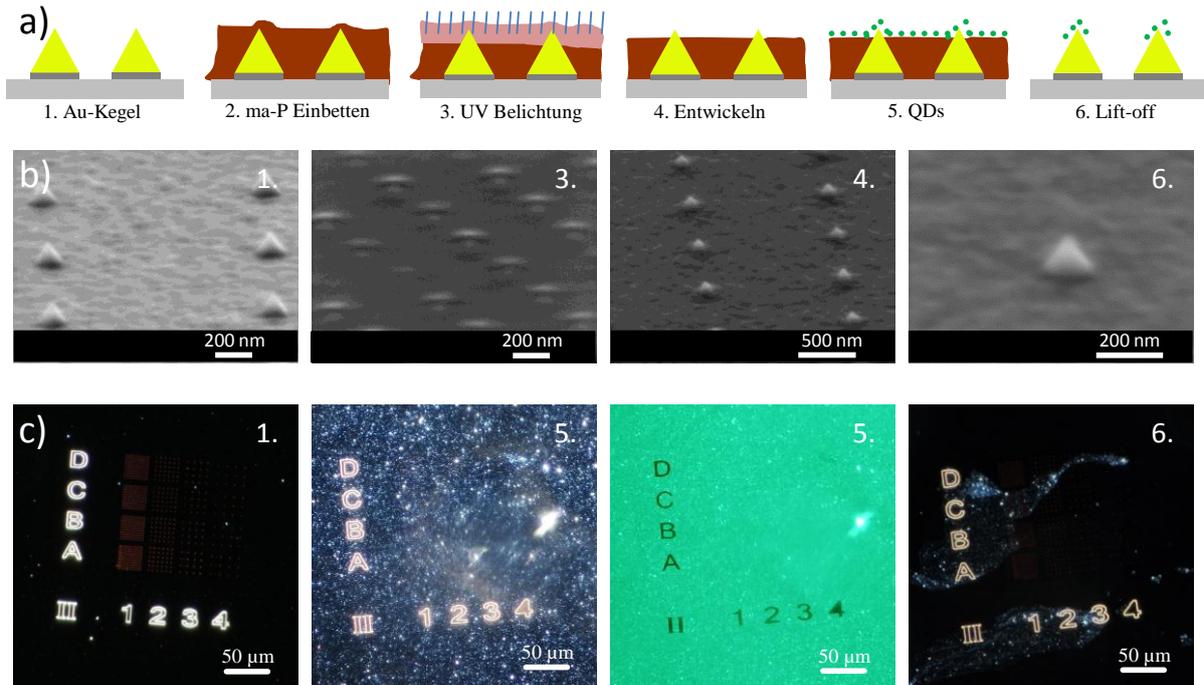


Abb. 5.16: Einsetzen von QDs an Kegelspitzen. a) Schema des Prozesses unter Verwendung einer ma-P-Maske. b) REM-Aufnahmen und c) Dunkelfeld- und Fluoreszenz-Aufnahmen (drittes Bild von links) von Feldern aus Gold-Nanokegeln nach den einzelnen Prozessschritten aus a).

Zwar sind in Abb. 5.16 c) (rechtes Bild) manche Bereiche zu sehen, in denen der Lift-off nicht funktioniert hat, es handelt sich dort aber größtenteils um die Marker (Zahlen und Buchstaben) und um die vorher im REM betrachteten Bereiche, in denen der Lack durch den Elektronenstrahl modifiziert wurde. Ansonsten funktioniert der Lift-off Prozess einwandfrei und kann unkompliziert durch Dunkelfeld-Aufnahmen kontrolliert werden (vergleiche dazu die Dunkelfeld-Aufnahmen von freistehenden, eingebetteten und freigelegten Kegeln in Abb. 5.16 c)). Leider ist es nicht möglich, mittels Fluoreszenz- oder Dunkelfeld-Aufnahmen die Anwesenheit von einzelnen oder wenigen Quantenpunkten an den Kegelspitzen nachzuweisen. Deshalb wurde die Photolumineszenz (PL) der Gold-Nanokegel mit QDs an der Spitze von S. Jäger in einem invertierten konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (beschrieben im Kapitel 4.2.3) untersucht. Als Anregungsquelle wurde ein 488 nm ArKr Laserstrahl mit einer Anregungsleistung von 2 μ W verwendet und, umgewandelt in eine radial-polarisierte Mode, mit einem Objektiv (NA = 1,25) auf die Probe fokussiert. Die PL-Abbildungen des hybriden Systems sind in Abb. 5.17 a) und b) dargestellt. Die Positionen der Kegel sind anhand der hohen Intensität deutlich zu erkennen, wobei durch die statistische Anwesenheit der QDs ziemlich große Intensitätsschwankungen vorhanden sind.

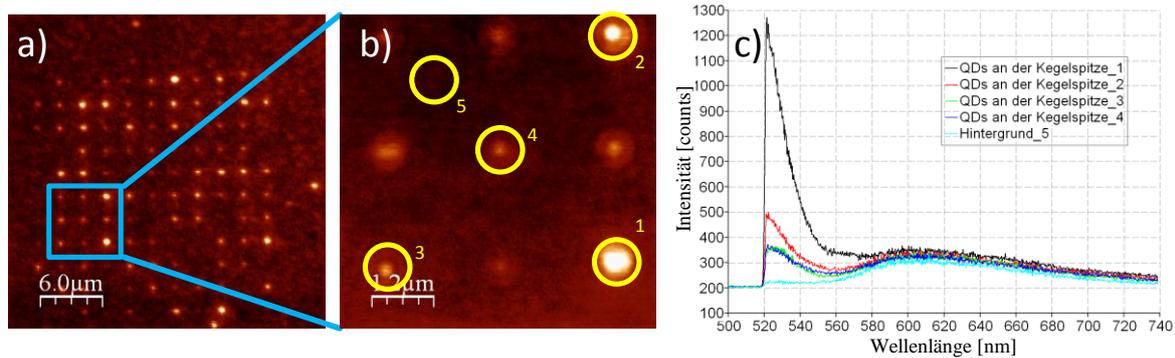


Abb. 5.17: Einsetzen von QDs an Kegelspitzen. a,b) PL-Aufnahmen eines Feldes aus Gold-Nanokegeln mit QDs an den Kegelspitzen. c) PL-Spektren, aufgenommen an den in b) mit entsprechenden Nummern markierten Positionen, erhalten unter Anregung mit radial-polarisiertem Laserlicht, $NA = 1,25$; $\lambda = 488 \text{ nm}$; $2 \mu\text{W}$; Integrationszeit 3 s, aufgenommen von S. Jäger.

Um die Herkunft der Intensität zu analysieren, wurden an einzelnen Kegeln Spektren aufgenommen (Abb. 5.17 b) und c)). Die Laserlinie wurde bis zur Wellenlänge von 520 nm gefiltert. Eine sehr hohe Intensität bei 530 nm im PL-Spektrum des Kegels 1 bestätigt die Anwesenheit mehrerer QDs. Etwas schwächere Maxima sind in den Spektren auf den Kegeln 2, 3 und 4 zu sehen. Das PL-Spektrum 5, aufgenommen auf dem Substrat, besitzt kein sichtbares Maximum bei 530 nm, aber einen flachen Peak bei $\sim 610 \text{ nm}$. Bei dem PL-Spektrum 5 handelt es sich um ein PL-Signal von ma-P-Resten inklusive Hintergrundsignal, das auch in den anderen Spektren zu sehen ist. Unter Berücksichtigung der kleinen Anregungsleistung (ein Zehntel der Leistung, die für die Anregung der PL eines Gold-Nanokegels nötig ist) kann angenommen werden, dass das PL-Signal bei $\lambda < 580 \text{ nm}$ von den CdSe/ZnS QDs stammt und die PL-Intensität die Anzahl der QDs widerspiegelt.

5.4 Anwendungen von hybriden Teilchen-Nanostruktur Systemen für SERS- und PL-Untersuchungen

Eine kontrollierte Kopplung von Nanoobjekten an die metallische Nanostruktur, resultierend in ein hybrides Teilchen-Nanostruktur System, ist eines der anspruchsvollsten aber auch vielversprechendsten Ziele in der Plasmonik [22,217]. Einsetzen und Immobilisieren von Nanoobjekten an plasmonische Nanostrukturen in den Bereich des erhöhten Nahfelds erfordert eine laterale Genauigkeit in der Größenordnung von $< 10 \text{ nm}$ und eine vertikale Genauigkeit

bezüglich der Oberfläche in der Größenordnung von einem nm oder weniger, um eine maximale Verstärkung der Intensität zu erreichen. Eine vertikale Genauigkeit in der Größenordnung von einem nm kann durch unterschiedlich lange Liganden, Funktionalisierung-Moleküle, QD-Shells sowie Passivierungsschichten gewährleistet werden. Mechanische Positionierung von Nanoobjekten mit einer hohen Präzision ist eine sehr anspruchsvolle Aufgabe, die aufwendig für die praktische Realisierung sowie chemisch unselektiv ist und nur mit mäßiger Ausbeute gelingt [30,31,94]. Chemische Positionierungen durch Funktionalisierung der Struktur weisen eine hohe Selektivität auf, haben jedoch eine geringe Reproduzierbarkeit der statistischen Platzierung [32].

In diesem Kapitel werden neuartige, hybride Teilchen-Nanostruktur Systeme vorgestellt. Deren erfolgreiche Anfertigung erfordert eine enge Verbindung von Herstellungsprozessen und -methoden, von chemischen Verfahren sowie der Untersuchung und dem Verständnis der optischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten und des ganzen Systems. Für die Herstellung von hybriden Teilchen-Nanostruktur Systemen werden die etablierten Fabrikations- und Untersuchungsmethoden aus allen vorherigen Kapiteln angewendet. Basierend auf den Kenntnissen der Nanofabrikation und der optischen Spektroskopie werden Gold-Nanostrukturen mit bestimmten Abmessungen und optischen Eigenschaften hergestellt. Um individuelle Objekte an einem präzisen Ort der Gold-Nanostrukturen zu positionieren, wurde ein optimiertes Verfahren entwickelt. Durch Einbetten der Strukturen mit folgendem partiellen Freilegen werden eine selektive Funktionalisierung der Nanostruktur sowie eine Positionierung individueller Objekte an präzise Orte der Gold-Nanostruktur ermöglicht. Die Auswahl des geeigneten Funktionalisierungsverfahrens gewährleistet eine Immobilisierung der zu untersuchenden Teilchen. Die angefertigten hybriden Systeme stellen ein aussichtsreiches Modell für zahlreiche praktische Anwendungen und theoretische Untersuchungen dar.

Das erste hybride System aus Gold-Nanokegeln und Test-Molekülen findet Anwendung bei der Bewertung des Beitrages der unterschiedlichen Bereiche der Gold-Nanokegel zum Raman-Signal. Die Plasmonenresonanz des Nanokegels wird durch Form und Aspektverhältnis der Struktur an die Laserwellenlänge (Raman-Anregung) angepasst. Für Substrate mit Arrays von solchen Nanokegeln wird eine hohe Verstärkung des Raman-Signals von Molekülen erwartet, die sich in Bereichen starken elektrischen Nahfeldes befinden [54]. Die Raman-Intensität von 4-MBA-Molekülen an der Kegelspitze und an dem kompletten Kegel wird hinsichtlich der Molekül-Positionierung bewertet. Damit wird exemplarisch veranschaulicht, dass lediglich 3% der Kegeloberfläche im Bereich des hohen Nahfeldes einen Beitrag von 75% der Raman-Intensität leisten. Eine weitere Erhöhung des effektiven Verstärkungsfaktors des Raman-

Signals kann durch Optimierung der Anregungsbedingungen sowie der Nanostruktur-Form und -Anordnung erreicht werden.

In dem zweiten hybriden System werden QDs in einer definierten vertikalen Entfernung von den Kegelspitzen mit einer lateralen Genauigkeit von ca. 10 nm immobilisiert. Kontrolliertes Freilegen von Nanostrukturen ermöglicht durch chemische Funktionalisierung eine Immobilisierung von QDs an den Kegelspitzen, woraus ein neuartiges hybrides System entsteht. Das hybride System wird so ausgewählt, dass die Plasmonenresonanz des Nanokegels, die von einem starken elektrischen Nahfeld an der Kegelspitze begleitet wird, an die Emissionswellenlänge der QDs (CdSe/ZnS, 650 nm) angepasst ist. Für solche Systeme wird eine modifizierte Emission der QDs durch Kopplung an die plasmonischen Strukturen erwartet [21,193]. In den ersten optischen Messungen deuten eine Verstärkung der Photolumineszenz-Intensität, eine Änderung des Blinking-Verhaltens sowie eine starke Verkürzung der Lebensdauer der QDs an der Kegelspitze auf eine Wechselwirkung zwischen QDs und plasmonischen Nanostrukturen hin. Die Anfertigung von solchen hybriden Systemen ist eine wichtige Voraussetzung zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkung und Beeinflussung der Eigenschaften von einzelnen Komponenten.

5.4.1 Bewertung des Beitrages der unterschiedlichen Bereiche der Gold-Nanokegel zum Raman-Signal bei SERS

In diesem Kapitel wird eine komplette und eine partielle Bedeckung der plasmonischen Gold-Nanostrukturen mit Test-Molekülen vorgestellt.

Die Selektivität der Funktionalisierung des Goldes mit Thiolgruppen wurde im Kapitel 5.2.4 gezeigt. Darin wurden Gold-Nanokegel mit 4-Thiosalicylsäure (4-MBA) funktionalisiert. Ein zusätzlicher Effekt, der dabei beobachtet wurde, ist eine Verstärkung des Raman-Signals von 4-MBA-Molekülen auf Gold-Nanokegeln im Vergleich zu Molekülen auf einer reinen Goldschicht. Die Verstärkung des Raman-Signals durch plasmonische Gold-Nanokegel (als SERS-Substrate) wurde qualitativ für Rubren gezeigt. Quantitativ wurde in [133] der effektive Verstärkungsfaktor pro Kegelspitze für Pentacen berechnet. Hier wird 4-MBA für eine quantitative Abschätzung des Verstärkungsfaktors des Raman-Signals pro Nanostruktur verwendet, wodurch der Einsatz von plasmonischen Nanostrukturen verschiedener Geometrie verglichen wird. Danach wird der Beitrag der Kegelspitze durch partielle Funktionalisierung von Gold-Nanokegeln zum Raman-Signal bei SERS bewertet.

Die Arrays der Nanostrukturen mit Abmessungen um 100 nm sind gut geeignet als SERS-Substrate [80]. Ihre spezifische Resonanzwellenlänge kann durch Variation von Material, Größe und Aspektverhältnis eingestellt werden [218] und an die Wellenlängen der Raman-Anregung und/oder -Emission angepasst werden [54].

In der ersten Untersuchung wurden zur Visualisierung der Raman-Verstärkung vier unterschiedliche Substrate (abgebildet in Abb. 5.18 a)) untersucht:

Gold-Nanopfosten, H = 120 nm, D = 120 nm (**Pf 120**, rote Kurve in Abb. 5.18 b)),

Gold-Nanokegel, H = 100 nm, D = 130 nm (**K 100**, grüne Kurve),

Gold-Nanokegel, H = 80 nm, D = 40 nm (**K 80**, grüne Kurve),

Ellipsen, H = 30 nm, D = 200x80 nm (**EII**, lila Kurve) und

aufgedampfte Goldschicht, 100 nm dick (**Gold**, schwarze Kurve).

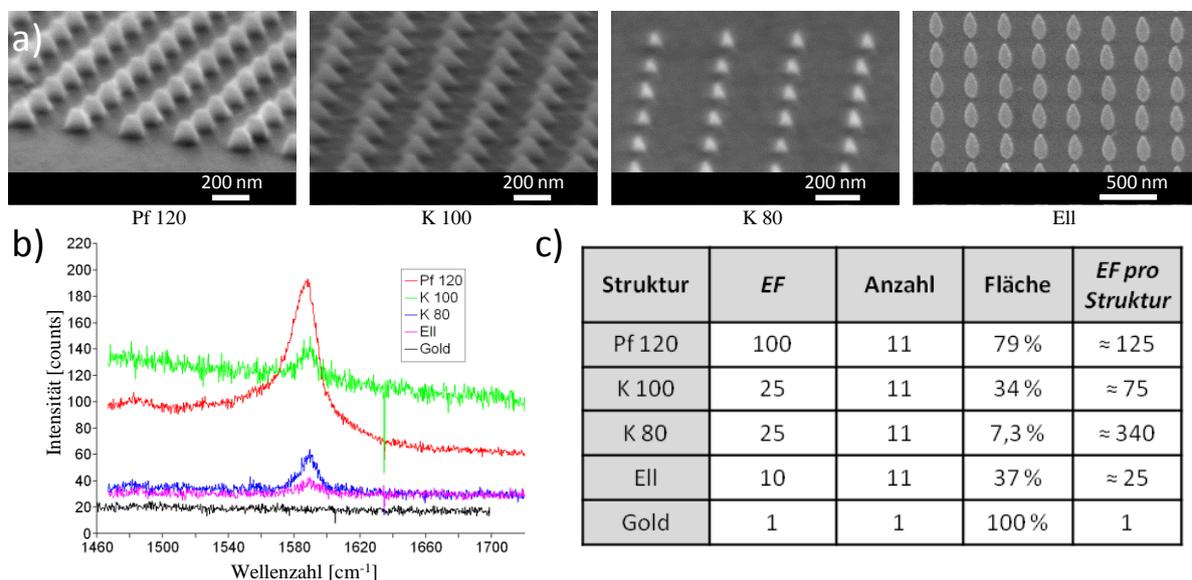


Abb. 5.18: Verstärkung des Raman-Signals von 4-MBA an Gold-Nanostrukturen. a) REM-Aufnahmen der SERS-Substrate mit unterschiedlichen Gold-Nanostrukturen. b) Gemessene Raman-Spektren von 4-MBA an den Substraten aus a). c) Effektiver Verstärkungsfaktor der Raman-Intensität pro Struktur, berechnet aus Strukturfläche und Verstärkungsfaktor im Fokus.

Die Strukturen wurden in Arrays mit 250 nm Periode hergestellt, dabei wurden **Pf 120** und **K 100** aus einer Goldschicht mit Ionenstrahlätzen hergestellt und **K 80** und **EII** mit direktem Gold-Aufdampfen auf vorstrukturierte PMMA-Masken. Alle Substrate wurden mit einer 4-MBA-Schicht komplett bedeckt, entsprechend der im Anhang beschriebenen Methode. Die Raman-Messungen wurden an dem Aufbau, beschrieben im Kapitel 4.2.5, durchgeführt. Als Anregungsquelle diente ein linear-polarisierter Gaußscher Strahl ($\lambda = 632,8$ nm), der auf die

Proben mit einem 100x Objektiv (NA = 0,9) fokussiert wurde. Die typischen Raman-Spektren sind in Abb. 5.18 b) illustriert.

Für die Bestimmung des Verstärkungsfaktors der Raman-Intensität wurden alle Spektren um den Hintergrund korrigiert und auf den 1590 cm^{-1} 4-MBA-Peak auf Gold normiert. Dadurch wurden die Verstärkungsfaktoren (EF – *englisch* Enhancement Factor) für **Gold** = 1, für **EII** \approx 10, für **K 80** und **K 100** \approx 25 und für **Pf 120** \approx 100 berechnet (siehe Tabelle in Abb. 5.18 c)). Die Anzahl der Strukturen im Fokus ist für alle Substrate gleich 11 (250 nm Periode), bei \approx 1 μm Fokusdurchmesser. Da es sich um eine selbstorganisierende Monoschicht (SAM) handelt, hängt die Molekülmenge idealerweise direkt von der Strukturfläche ab. So wurde die offene Oberfläche der Strukturen im Fokus berechnet und auf **Gold** normiert. Dadurch ergeben sich Flächenbedeckungen A_{Struktur} für **Gold** = 100%, für **EII** \approx 37%, für **K 80** \approx 7,3%, für **K 100** \approx 34% und für **Pf 120** \approx 79%. Um den effektiven Verstärkungsfaktor der Raman-Intensität pro Struktur zu berechnen, soll die Anzahl der Strukturen im Fokus sowie deren Gesamtfläche berücksichtigt werden:

$$EF_{\text{Struktur}} = EF * \frac{A_{\text{Fokus}}}{A_{\text{Struktur}}} . \quad (5.1)$$

Dabei wird der Beitrag unterschiedlicher Bereiche der Nanostrukturen nicht beachtet (keine effektive Fläche des hohen Nahfeldes). In der Praxis ist es nicht möglich, ein Substrat ausschließlich aus Nahfeld-Bereichen der Nanostruktur zu realisieren, ohne Herstellung von ganzen Strukturen mit entsprechenden optischen Eigenschaften, bestimmten lateralen Abmessungen und Abständen. Daraus folgen die effektiven Verstärkungsfaktoren pro Struktur: für **Gold** = 1, **EII** \approx 25, **K 100** \approx 75, **Pf 120** \approx 125 und **K 80** \approx 340. Das **EII**-Substrat wurde hier als Beispiel benutzt, um zu untersuchen, wie eine „beliebige“, nicht optimierte Nanostruktur das Raman-Signal verstärken kann. Der höchste Verstärkungsfaktor pro Struktur für **K 80** (\approx 340) wurde durch Anpassung der Plasmonenresonanz an die Wellenlängen der Raman-Anregung sowie durch ein sehr starkes Nahfeld an der Kegelspitze erreicht. Das Nahfeld eines steilen Kegels an der Spitze ist stärker als eines flachen. Allerdings ist die Oberfläche dieser Kegel und entsprechend die Molekülmenge daran viel kleiner, als die von **K 100**. Demzufolge sind die Verstärkungsfaktoren EF beider Substrate (**K 80** und **K 100**) im Fokus ähnlich. Es soll aber erwähnt werden, dass die Polarisation des linear polarisierten Gaußstrahls nicht optimal ist, um Kegelspitzen anzuregen.

In der zweiten Untersuchung zur Bewertung des Beitrages der unterschiedlichen Bereiche der Gold-Nanokegel zum Raman-Signal wird die effektive Fläche des hohen Nahfeldes an der Kegelspitze berücksichtigt. Dazu wird in dieser Arbeit eine innovative Methode zum Einbetten

den Nanostruktur in eine Maske mit folgendem Freilegen der Spitze verwendet. Dann werden 4-MBA-Moleküle in den Bereich der plasmonischen Nanostruktur mit erhöhtem Nahfeld, mit einer lateralen Genauigkeit in der Größenordnung von 10 nm, eingesetzt.

Zuerst wurde auf einem Glas-ITO-Substrat eine Matrix aus Gold-Nanokegeln ($H = 130$ nm, $D = 180$ nm) durch eine top-down Fabrikation bei Verwendung einer Al_2O_3 -Maske und Ionenstrahlätzen hergestellt (siehe Kapitel 3.2.5). Die plasmonischen Eigenschaften der hergestellten Gold-Nanokegel wurden mittels Dunkelfeld-Spektroskopie untersucht. Das Streuspektrum des Nanokegels ist eine Superposition aus plasmonischer Basis-Mode und vertikaler Mode. Die experimentell relevante Resonanz der vertikalen Mode liegt bei 620 nm und ist somit mit der Laserwellenlänge (632,8 nm) gut abgestimmt. Basierend auf Simulationen wird erwartet, dass unter Anregung mit der Resonanzwellenlänge der vertikalen Mode die Nahfeld-Erhöhung an der Kegelspitze maximal ist (siehe Kapitel 4.3.3).

Als nächstes wurden die 4-MBA-Moleküle an die Kegelspitzen angebunden. Die Positionierung von Molekülen ausschließlich an den Spitzen ermöglicht es, den Beitrag der Kegelspitze mit erhöhtem Nahfeld zur Raman-Intensität im Vergleich zum Beitrag des ganzen Kegels zu erforschen. Das Schema des Prozesses für die partielle Bedeckung von Gold-Nanokegeln mit PMMA befindet sich in Abb. 5.19 a) mit detaillierter Beschreibung im Kapitel 4.3.2.

Unter Berücksichtigung der Anforderungen, dass der Lack für das Kegel-Einbetten in der 4-MBA-Lösung unbeeinflusst bleiben und restlos entfernt werden soll, wurde PMMA-Lack ausgewählt. Die Probe mit Gold-Nanokegeln (Höhe 130 nm) wurde mit PMMA belackt, damit die Strukturen komplett bedeckt werden. Durch folgendes Ätzen in Sauerstoffplasma wurden 20 nm Kegelspitzenhöhe freigelegt. Die 4-MBA-Moleküle an den Kegelspitzen wurden an der freigelegten Goldoberfläche chemisch immobilisiert. Danach wurde die PMMA-Schicht per Lift-off in Aceton entfernt.

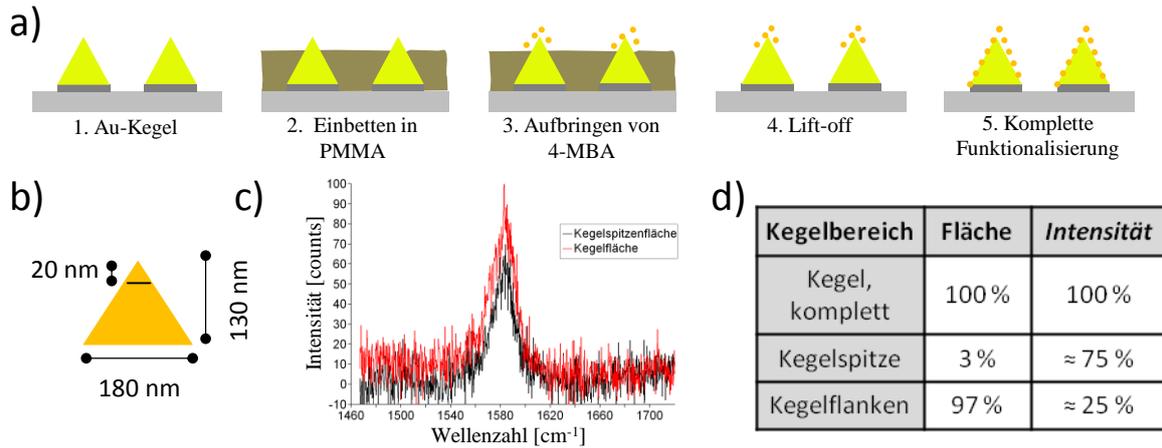


Abb. 5.19: Beitrag der unterschiedlichen Bereiche eines Gold-Nanokegels zum Raman-Signal bei SERS a) Schema des Prozesses für die Immobilisierung der 4-MBA-Moleküle an den Kegelspitzen und anschließend an den kompletten Kegeln. b) Kegel-Abmessungen. c) Typische Raman-Spektren von 4-MBA auf den Kegelspitzen (schwarz) und auf den kompletten Kegeln (rot) (auf Grundlinie korrigiert). d) Raman-Intensität pro Kegelbereich.

Das Schema der Kegel-Abmessungen mit Markierung der funktionalisierten Kegelspitze befindet sich in Abb. 5.19 b). Die Raman-Messungen an dem hybriden System wurden auf einem Kegel-Array mit 250 nm Periode auf die gleiche Weise wie die obere Untersuchung durchgeführt. Das schwarz markierte Raman-Spektrum, illustriert in Abb. 5.19 c), wurde auf dem Substrat mit den funktionalisierten Kegelspitzen gemessen. Danach wurde die komplette Oberfläche der Gold-Nanokegel funktionalisiert (mit einer Monoschicht von 4-MBA bedeckt). Genaue Angaben für partielle und vollständige Bedeckung von Gold-Nanokegeln mit 4-MBA sind im Anhang aufgeführt. Das rot markierte Spektrum, illustriert in Abb. 5.19 c), wurde auf dem Substrat mit komplett funktionalisierten Kegeln unter gleichen Bedingungen (Anregungswellenlänge, Leistung, Hole, Slit, Gitter, Objektiv, Integrationszeit...) aufgenommen. Die beiden Spektren wurden miteinander verglichen und mit der Fläche der Molekül-Immobilisierung korreliert. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.19 d) dargestellt. Betrachtet wurde die maximale Intensität des auf die Grundlinie korrigierten Raman-Peaks bei 1590 cm^{-1} . Die Spektren wurden mit einer Gauß-Funktion gefittet und diese auf das rote Spektrum normiert. Daraus ergibt sich für den komplett funktionalisierten Kegel 100% Raman-Intensität. 75% der Intensität werden der Kegelspitze zugeschrieben und nur 25% dem restlichen Kegel (Rumpf). Umgekehrt sieht die Flächenverteilung aus. Die Fläche der Kegelspitze nach partieller Immobilisierung der Moleküle beträgt lediglich $\approx 3\%$ der gesamten Kegeloberfläche. Damit

wurde beispielhaft gezeigt, dass die 3% der Kegeloberfläche im Bereich des hohen Nahfeldes einen Beitrag von 75% der Raman-Intensität leisten.

Außerdem muss betont werden, dass die Polarisation der Anregung von Kegelspitzen nicht optimiert wurde. Durch achsenparallele Polarisation des Anregungslichtes kann der Verstärkungsfaktor weiter erhöht werden. Experimentell können solche Bedingungen in einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop unter Anregung mit einem fokussierten, radial-polarisierten, Laserstrahl realisiert werden [138]. Darüber hinaus lassen sich SERS-Substrate, basierend auf Gold-Nanokegeln, durch Anpassung ihrer spezifischen Resonanzwellenlänge, durch Fabrikation von dicht gepackten Struktur-Arrays und durch Parallelisieren des Herstellungsprozesses weiter optimieren.

5.4.2 Anbinden von Quantenpunkten an die Spitze der individuellen 3D Nanoantennen

In diesem Kapitel wird ein hybrides System, bestehend aus Quantenpunkten auf einem plasmonischen Gold-Nanokegel, vorgestellt [219].

Besondere optische Eigenschaften von QDs, wie z. B. ein breiter spektraler Absorptions- und ein schmaler Emissionsbereich, starke und stabile Photolumineszenz und eine durch die Größe des QD einstellbare Emissionswellenlänge, sorgen für ihre vielfältigen Anwendungen [220].

Die Positionierung von Quantenpunkten in der Nähe des aktiven Bereichs plasmonischer Nanostrukturen, die als optische Antenne dienen, hat eine Energieübertragung zwischen beiden Objekten zur Folge [21]. Die PL-Intensität von QDs an den Nanostrukturen kann verstärkt werden, wenn ihre spektralen Eigenschaften und Position gut angepasst sind. Aus diesem Grund ist es erforderlich, die Nanostrukturen mit bestimmten spektralen Eigenschaften auf eine reproduzierbare Weise herstellen zu können. Das Einsetzen von QDs in den Bereich der plasmonischen Nanostruktur mit erhöhtem Nahfeld erfordert eine laterale Genauigkeit in der Größenordnung von < 10 nm, die in dieser Arbeit durch spezielle Methoden der partiellen Bedeckung der Nanostrukturen erreicht wird. Eine Genauigkeit bezüglich der Oberfläche soll in der Größenordnung von nm oder weniger liegen. Die Immobilisierung der QDs an der plasmonischen Nanostruktur wird mittels chemischer Funktionalisierung der Oberfläche erreicht. Zusätzlich wird durch chemische Funktionalisierung ein molekularer Abstand zwischen den QDs und der Kegelspitze gewährleistet, der gegen die Auslöschung der Photolumineszenz der QDs an der Gold-Nanostruktur schützt. Darüber hinaus kann die Größe des Abstandes durch Auswahl unterschiedlicher Funktionalisierungsmoleküle und/oder durch

die Dicke der QD-Schale variiert werden [221,222]. Um die Auslöschung der QD-Emission zu vermeiden und die Wirkung des Kegels auf die QD-Emission zu untersuchen, wird in diesem Versuch die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz der Gold-Nanokegel an die Emissionswellenlänge der Quantenpunkte angepasst.

Zuerst wurden auf einem Glas-ITO-Substrat Arrays aus Gold-Nanokegeln durch eine Fabrikation bei Verwendung von PMMA-Lack und Lift-off fabriziert (siehe Kapitel 3.2.5).

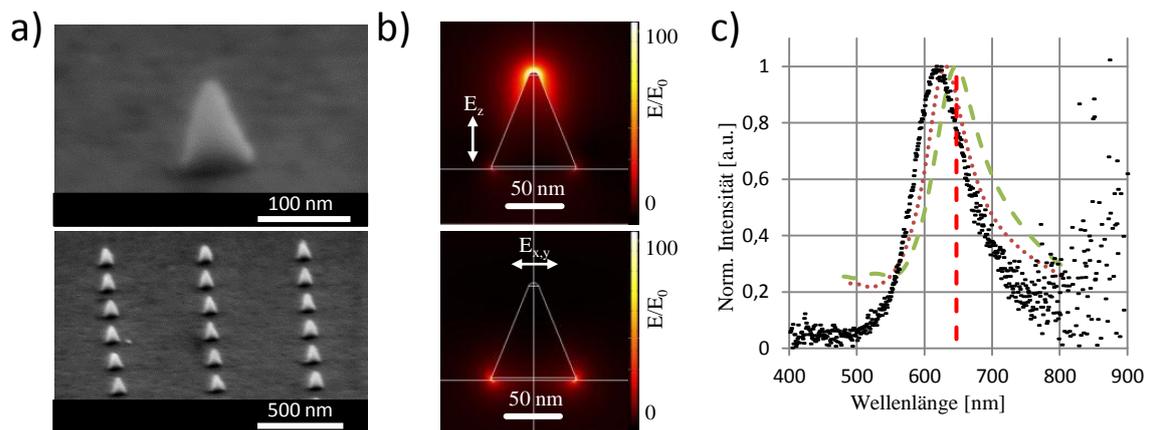


Abb. 5.20: Charakterisierung von Gold-Nanokegeln für die QD Anbindung [219]. a) REM-Aufnahmen eines Gold-Nanokegels mit 100 nm Höhe und 75 nm Basisdurchmesser und eines Arrays von Gold-Nanokegeln mit 500 nm Periode. Betrachtungswinkel 75° . b) Simulierte Nahfeld-Verteilung um den Kegel auf ITO unter Anregung mit unterschiedlich polarisiertem Licht bei der jeweiligen Resonanzwellenlänge. c) Gemessenes Streuspektrum (schwarz) sowie simulierte Plasmonenresonanzen der Basis-Mode (rote Punktlinie, resonant bei 632 nm) und vertikaler Mode (grüne Strichlinie, resonant bei 646 nm) der Kegel aus a). Die Emissionswellenlänge der QDs ist durch eine vertikale, rote Strichlinie markiert. Simulationen von C. Schäfer.

REM-Aufnahmen der hergestellten Gold-Nanokegel befinden sich in Abb. 5.20 a). Die Kegel hatten folgende Abmessungen: 100 nm Höhe, 75 nm Basisdurchmesser, hohes Aspektverhältnis und ein kleiner Spitzenradius von ca. 10 nm. Simulierte Nahfeld-Verteilungen um den Kegel auf ITO unter Anregung mit unterschiedlich polarisiertem Licht bei der jeweiligen simulierten Resonanzwellenlänge sind in Abb. 5.20 b) dargestellt. Wenn das elektromagnetische Feld parallel zum Substrat (entlang der Kegel-Basis) polarisiert ist, wird die Basis-Mode der Plasmonenresonanz mit Nahfeld-Erhöhung an der Basiskante angeregt (Abb. 5.20 b) unten). Wenn das elektromagnetische Feld senkrecht zum Substrat (entlang der Kegel-Achse) polarisiert ist, wird entsprechend die vertikale Mode mit stark lokalisierter

Nahfeld-Erhöhung an der Spitze angeregt (Abb. 5.20 b) oben). Die Nahfeld-Erhöhung an der Spitze ist maximal bei Anregung mit der Resonanzwellenlänge. Experimentell können solche Bedingungen in einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop unter Anregung mit einem fokussierten radial-polarisierten Laserstrahl realisiert werden [138].

Für die Analyse der optischen Eigenschaften der QDs in dem Nahfeld-Bereich des plasmonischen Kegels wurde die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (vertikale Mode) des Kegels durch Anpassung von dessen Form und Größe auf die Emissionswellenlänge der QDs abgestimmt [193]. In diesem Fall wurde eine Verstärkung der PL der QDs durch Kopplung des wesentlichen Teils der QD-Emission an die lokalisierte Zustandsdichte des Kegels erwartet. In unserem hybriden System wurden CdSe/ZnS Quantenpunkte (Emissionswellenlänge 650 nm, Kerndurchmesser 6,5 nm, Schale 0,7 nm) verwendet. Die plasmonischen Eigenschaften der hergestellten Gold-Nanokegel wurden mittels Dunkelfeld-Spektroskopie untersucht. Das Streuspektrum des Nanokegels ist eine Superposition aus der plasmonischen Basis-Mode und der vertikalen Mode, die zur Anregung der Kegelbasis und der Kegelspitze führen, wobei die Basis-Mode überwiegend detektiert wird. Die Simulationen von beiden plasmonischen Moden zusammen mit dem gemessenen Streuspektrum sind in Abb. 5.20 c) dargestellt. Die experimentell relevante Resonanz der vertikalen Mode tritt bei 646 nm in der Simulation auf und kann in der Messung als leichte Schulter oder Asymmetrie erkannt werden, verschoben zu längeren Wellenlängen bezüglich der dominanten Basis-Mode. Somit passt die vertikale Mode gut mit der Emissionswellenlänge der Quantenpunkte zusammen.

Als nächstes werden die QDs an die Kegelspitzen angebunden. Die Positionierung von QDs an den Spitzen kann die Detektion der individuellen Partikel deutlich verbessern. Außerdem vermindert eine solche Positionierung von QDs ausschließlich an den Spitzen das Hintergrund-Signal, was eine Untersuchung von individuellen hybriden Systemen ermöglicht.

Das Schema des Prozesses für die partielle Bedeckung der Gold-Nanokegel befindet sich im Kapitel 5.3.2. Unter Berücksichtigung der Anforderung, dass der Lack für das Kegel-Einbetten in der QD-Lösung unbeeinflusst bleiben muss, wurde für CdSe/ZnS QDs in Toluol (Plasmachem GmbH) ma-P 1215 Photolack verwendet. Die Strukturen wurden zuerst komplett mit ma-P Lack bedeckt. Nach dem kontrollierten Freilegen der Kegelspitzen wurde die Probe mit Sauerstoffplasma gereinigt, um potentielle Lackreste an den Kegelspitzen zu beseitigen und die Goldoberfläche zu aktivieren. REM-Aufnahmen von Feldern aus Gold-Nanokegeln nach den einzelnen Prozessschritten sind in Abb. 5.21 a) illustriert. Zur Immobilisierung der Quantenpunkte an den Kegelspitzen wurde die freigelegte Goldoberfläche mit 3-Mercaptopropionic Säure funktionalisiert [209] (beschrieben im Kapitel 5.2). Die an der

Goldoberfläche adsorbierten Moleküle bilden eine selbstorganisierende Monolage. Danach wurden QDs immobilisiert. Die CdSe/ZnS QDs mit Trioctylphosphinoxid (TOPO) und Hexadecylamine (HDA) Liganden stabilisieren die QDs und binden an 3-MPA. Schließlich wird das ma-P per Lift-off in Aceton entfernt. Das Schema des ganzen Prozesses für die Immobilisierung der QDs an den Kegelspitzen mittels Thiol-Chemie befindet sich Anhang. REM-Aufnahmen der resultierenden hybriden Nanostrukturen (aufgenommen von E. Nadler aus der AG Prof. T. Chassé, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen) sind in Abb. 5.21 b) dargestellt. Die Anbindung mittels Thiol-Chemie immobilisiert QDs an den Kegelspitzen und liefert einen Abstand von ca. 3 nm (3-MPA und TOPO/HDA) zwischen beiden Oberflächen. Dieser chemische Abstand in Kombination mit der 0,7 nm dicken ZnS Schale der QDs soll ausreichend sein, um ein Quenching der QDs in der Nähe des Metalls zu vermeiden [158].

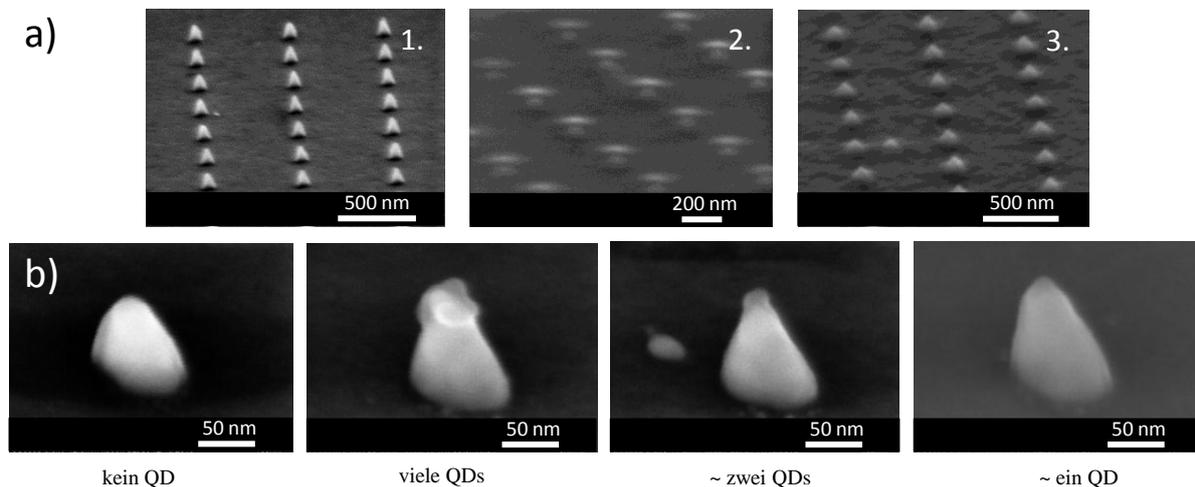


Abb. 5.21: Anbindung der Quantenpunkte an die Spitzen der individuellen Gold-Nanokegel. a) REM-Aufnahmen von Feldern aus Gold-Nanokegeln nach den einzelnen Prozessschritten: 1. frei stehende Kegel, 2. Kegel, komplett eingebettet in ma-P, 3. frei gelegte Kegelspitzen. b) REM-Aufnahmen der resultierenden hybriden Nanostrukturen [219].

Die optischen Eigenschaften der hybriden Strukturen wurden im konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop unter Anregung mit einem fokussierten, radial-polarisierten (RP) Laserstrahl (488 nm, Anregungsleistung 2 μ W) untersucht (gemessen von R. Jäger). Wie schon im Kapitel 4.2.3 beschrieben wurde, besteht das elektrische Feld des RP Laserstrahls im Fokus aus einer transversalen (parallel zu der Probenoberfläche) und einer starken longitudinalen (senkrecht zu der Probenoberfläche) Komponente. Die Photolumineszenz-Abbildungen kommen beim Rastern der Probe durch den Fokus des Laserstrahls zustande. In der PL-Abbildung, illustriert

in Abb. 5.22 a), können alle Gold-Nanokegel durch spektral breite Kegel-Lumineszenz sowie Lumineszenz von Lackresten erkannt werden, wobei die Gold-Nanokegel, die mit Quantenpunkten dekoriert sind, eine stärkere PL-Intensität aufweisen.

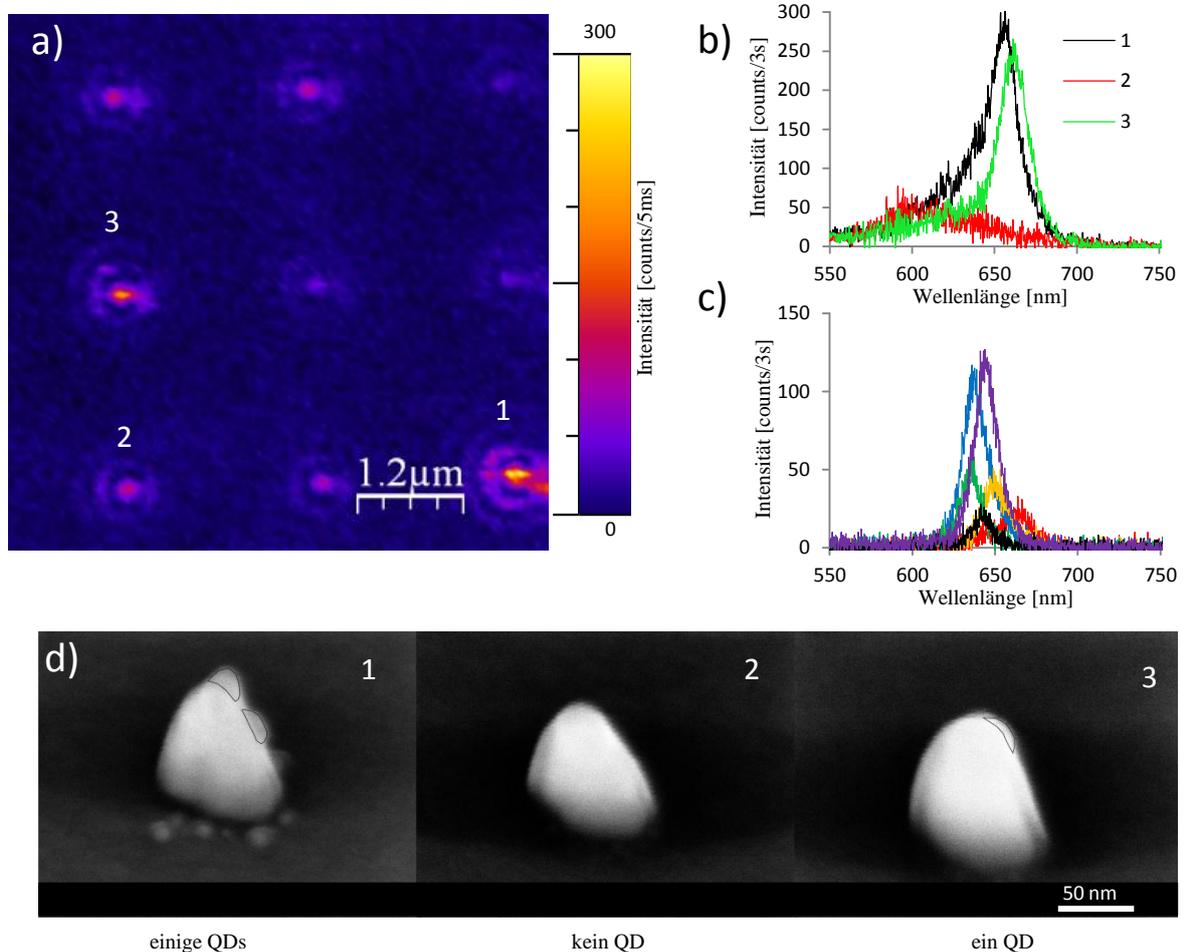


Abb. 5.22: Nachweis der Quantenpunkte, angebonden an die Spitzen der individuellen Gold-Nanokegel. a) PL-Abbildung eines Arrays aus Kegeln mit CdSe/ZnS QDs an den Spitzen (1) und (3) unter Anregung mit radial-polarisiertem Laserstrahl. b) PL-Spektren von individuellen Kegeln aus a) mit (1,3) und ohne (2) QDs an der Spitze. c) Typische PL-Spektren von einzelnen QDs auf einem Glas-Substrat. In b) und c): $NA = 1,46$; $\lambda = 488 \text{ nm}$; $2 \mu\text{W}$; Integrationszeit 3 s. d) REM-Aufnahmen von den gemessenen Kegeln mit > 1 (1), keinem (2) und vermutlich einem (3) Quantenpunkt an der Spitze. Betrachtungswinkel 45° [219].

Exemplarisch wurden die Spektren von drei Kegeln von R. Jäger detailliert untersucht. Die Kegel (1) und (3) in Abb. 5.22 a) zeigen eine stärkere Photolumineszenz als Kegel (2). Die spektrale Verteilung der PL, dargestellt in Abb. 5.22 b), veranschaulicht deutlich den Ursprung der unterschiedlichen Intensitäten. Der schmale Peak um 650 nm stammt von der Emission der Quantenpunkte her. Die PL-Intensität und spektrale Breite hängen stark von der Anzahl der

gebundenen QDs ab. Kegel (1) und (3) weisen einen starken Peak bei der Emissionswellenlänge der QDs auf, welcher der Lumineszenz von einzelnen oder wenigen QDs entspricht. Kegel (2) weist lediglich einen breiten Peak im Bereich kürzerer Wellenlängen auf, welcher der Lumineszenz der Lackreste entspricht und in den beiden anderen Spektren auch vorkommt. Es soll erwähnt werden, dass die Anregungsleistung von $2 \mu\text{W}$ nicht ausreichend für die Anregung der PL eines Nanokegels ist. Durch Vergleich der optischen Eigenschaften mit den hochaufgelösten REM-Aufnahmen dieser Kegel (aufgenommen von E. Nadler, REM: Hitachi SU8030) kann darauf geschlossen werden, dass an Kegel (1) mehr als ein QD angebunden ist. Dies erklärt auch die Verbreiterung des entsprechenden Spektrums. An Kegel (2) gibt es keinen QD. An Kegel (3) ist ein einzelner QD an der Spitze (rechte Seite des Kegels im REM-Bild, Abb. 5.22 d) 3) erkennbar, wobei eine schmale PL-Resonanz beobachtet wird.

Die PL-Spektren der hybriden Systeme wurden mit den Spektren von einzelnen Quantenpunkten verglichen. Dafür wurden die QDs aus einer stark verdünnten Lösung per Aufschleudern auf ein Glas-Substrat aufgebracht und unter gleichen Bedingungen untersucht. Abb. 5.22 c) demonstriert typische, auf Hintergrund korrigierte, PL-Spektren von 6 einzelnen QDs. Die PL-Spektren einzelner Quantenpunkte weisen aufgrund von Blinking-Verhaltens eine sehr starke Intensitätsvariation während der Messung auf. Die QDs an den Gold-Nanokegeln zeigen ein geringeres Blinking-Verhalten. Darüber hinaus weist die erste Messung auf eine im Mittel ca. fünffache Verstärkung der PL von QDs in hybriden Systemen hin, im Vergleich zu der PL-Intensität von einzelnen QDs auf Glas. Allerdings reicht ein direkter, quantitativer Vergleich der Spektren nicht aus für eine vollständige Analyse. Deswegen wurden weitere optische Untersuchungen von hybriden Systemen (hergestellt von A. Bräuer) inklusive Messungen des zeitlichen Verlaufs der Intensität und der Lebensdauer der QDs von R. Jäger und K. Scherzinger (aus der AG Prof. A. J. Meixner) durchgeführt [101,219].

In den weiteren Untersuchungen zeigen die QDs an den Kegelspitzen erneut ein geringeres Blinking-Verhalten. Ähnliche Effekte wurden in der Literatur schon früher berichtet [223]. Zwei Beispiele des zeitlichen Verlaufs der PL-Intensität eines einzelnen QD auf Glas-Substrat sowie eines einzelnen QD im hybriden System sind in Abb. 5.23 a) und c) dargestellt. Die Messungen zeigen deutlich, dass der Quantenpunkt auf dem Kegel (Abb. 5.23 c)) längere strahlende Zeitintervalle und höhere maximale Intensität aufweist als der Quantenpunkt auf Glas-Substrat (Abb. 5.23 a)). Außerdem hat die Messung des zeitlichen Verlaufs eine binäre on-off Statistik, die auf Anwesenheit von einem individuellen aktiven QD hindeutet.

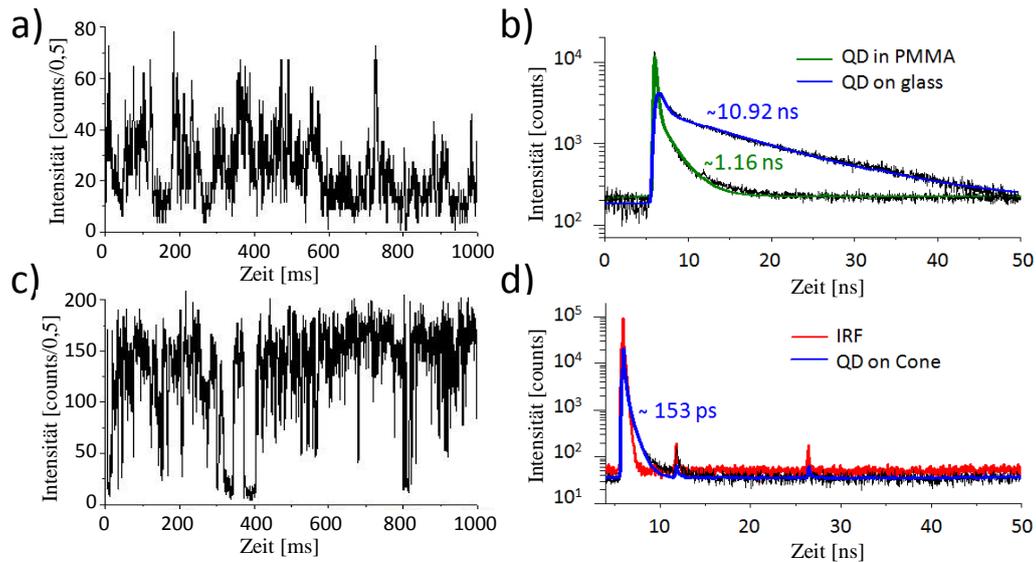


Abb. 5.23: Optische Untersuchungen von hybriden Systemen: Zeitlicher Verlauf der Emissions-Intensität a) eines einzelnen QD auf Glas-Substrat und c) eines einzelnen QD auf dem Gold-Nanokegel. Abfall der PL-Intensität b) eines einzelnen QD auf Glas-Substrat (blau) und in PMMA (grün) sowie d) eines einzelnen QD auf dem Gold-Nanokegel (blau) und PL-Intensität der Antwort-Funktion des Gerätes (IRF) (rot). Die hybriden Systeme wurden von A. Bräuer fabriziert. Die Bilder sind aus [101,219] entnommen.

In den weiteren Untersuchungen des Einflusses von plasmonischen Gold-Nanokegeln auf Anregung der einzelnen QDs wurden Messungen der PL-Lebensdauer durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung von dieser Messung ist in [101] gegeben. Die Rohdaten wurden von R. Jäger mit bi-exponentiellen Zerfall-Funktionen gefittet unter Berücksichtigung der Antwort-Funktion des Gerätes (IRF - *englisch* instrument response function). Typische Kurven des Abfalls der PL-Intensität der QDs in unterschiedlichen Umgebungen sind in Abb. 5.23 b) und d) dargestellt. Die Lebensdauer von einem einzelnen CdSe/ZnS QD auf Glas-Substrat kann mit einer bi-exponentiellen Funktion mit einer mittleren Lebensdauer von $\sim 10,92$ ns beschrieben werden, diejenige von einem QD in PMMA mit einer mittleren Lebensdauer von $\sim 1,16$ ns. Die beiden Werte stimmen mit Werten aus der Literatur gut überein [224]. Die Lebensdauer eines QDs, der an die Spitze eines Gold-Nanokegels gekoppelt ist, ist dagegen wesentlich kürzer (Abb. 5.23 d)) und beträgt ~ 153 ps. Dieser Wert liegt nur wenig über der Dauer der IRF. Die oben beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die Photolumineszenz von einzelnen Quantenpunkten durch deren Anbinden an die Spitze von plasmonischen Gold-Nanokegeln deutlich erhöht sowie ihre Lebensdauer um fast zwei Größenordnungen reduziert werden kann. Weitere Messungen für eine größere Statistik der Ergebnisse befinden sich in Arbeit.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Ergebnisse aus unterschiedlichen thematischen Bereichen, wie der Herstellung, Charakterisierung und Anwendung von plasmonischen Gold-Nanostrukturen, erzielt.

Zuerst wurden die Herstellungsprozesse und -methoden für eine reproduzierbare Fabrikation von Nanostrukturen verschiedener Form und Größe weiter entwickelt und systematisiert. Die Herstellungsprozesse umfassen Metallisierung, Elektronenstrahlolithographie und Ionenstrahlätzen sowie Lift-off. Durch Kombination von diesen Prozessen wurden Gold-Nanostrukturen in Form von Nanokegeln, Nanopfosten, Nanoringen, Ring-Segmenten und Koralls hergestellt. Außerdem wurde der Einfluss des Ätzwinkels während des Ionenstrahlätzens auf die Form der resultierenden Struktur systematisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen einen möglichen Weg, um die Flanken der entstehenden Struktur zu modellieren. Bei der Herstellung von Gold-Nanokegeln wurde neben den in der Arbeitsgruppe etablierten Prozessen (basierend auf Ionenstrahlätzen von HSQ-, Al_2O_3 - und PS-Masken) ein weiterer Prozess entwickelt, der die Herstellung von Kegeln mit sehr hohem Aspektverhältnis ermöglicht. Darüber hinaus wurden Strategien zur Belichtung von komplexen Nanostrukturen bestimmter Geometrie (und Kantenform) entwickelt. Die Kombination und Anpassung von verschiedenen Fabrikationsschemas ergeben eine gute Basis zur Herstellung der plasmonischen Nanostrukturen gewünschter Abmessungen und Geometrie. In dem zweiten Teil wurden die optischen Eigenschaften der hergestellten Gold-Nanostrukturen unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen im Hinblick auf potentielle Anwendungsmöglichkeiten untersucht. Die plasmonische Moden der Strukturen wurden mit Hilfe von Dunkelfeld- sowie Extinktions-Spektroskopie gemessen und durch Simulationen interpretiert. Dadurch wurde unter anderem der Beitrag individueller Plasmon-Moden zur Entstehung des PL-Signals in den Photolumineszenz-Untersuchungen erläutert.

Bei Gold-Nanoringen wurde veranschaulicht, dass die Oberflächenplasmonenresonanz im sichtbaren spektralen Bereich durch Kopplung der Oberflächenladungen an den Flanken des Ringes (Antibonding-Mode) bestimmt wird. Außerdem wurde eine zusätzliche axiale Mode durch 3D-Messungen nachgewiesen, die in bisherigen Untersuchungen nicht erforscht wurde. Durch selektive Anregung individueller Plasmon-Moden wurde eine Anwendung von Gold-Nanoringen zur Bestimmung der Fokus-Abmessungen bei Photolumineszenz-Untersuchungen erzielt.

Durch Einführung von Gaps in Ring-Segmenten wurde neben den transversalen und longitudinalen Dipol-Moden eines individuellen Segments eine polarisationsabhängige

Kopplungs-Mode beobachtet. Durch Verwendung von Gold-Nanokorrals mit nahezu symmetrischen einzelnen Bestandteilen (Nanopfosten) wurde eine spektrale Überlappung der transversalen und longitudinalen Dipol-Moden erreicht, was die Bestimmung der Kopplungs-Mode erleichtert. Die Ring-Segmente und Nanokorrals dienen als ein anschauliches Model für die Analyse der optischen Eigenschaften von komplexen plasmonischen Nanostrukturen.

Die optischen Eigenschaften von Gold-Nanopfosten unterschiedlicher Geometrie wurden unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen ausführlich systematisch analysiert. Dabei wurde gezeigt, dass Gold-Nanopfosten herstellungsbedingt Symmetriebrechungen aufweisen können, die zur Entstehung mehrerer Plasmon-Moden führen. Darüber hinaus wurden die Bedingungen für eine spektrale/geometrische Trennung sowie den Überlapp einzelner plasmonischer Moden herausgefunden, die eine Charakterisierung der Fokussierungselemente des zylindrisch polarisierten Lichts ermöglichten.

Gold-Nanokegel weisen ebenfalls dreidimensionale plasmonischen Moden auf, und dienen als Nanoantennen mit stark lokalisierter Feldüberhöhung an der Spitze. Optische Untersuchungen von Gold-Nanokegeln unterschiedlicher Geometrie unter Anregung mit unpolarisiertem, linear polarisiertem sowie zylindrisch polarisiertem Licht lieferten eine vollständige Analyse der optischen Eigenschaften, die in dieser Arbeit erstmalig zusammengefasst wurde.

Die in den vorherigen Teilen erhaltenen Erkenntnisse sind von grundlegender Bedeutung. Sie ermöglichen es, Gold-Nanostrukturen passender Geometrie mit definierten optischen Eigenschaften herzustellen. So lassen sich z. B. die individuellen Plasmon-Moden einer Nanostruktur spektral getrennt, überlappend oder auf eine bestimmte Wellenlänge passend einstellen.

Sowohl wissenschaftlich als auch anwendungstechnisch ist es hochinteressant, wohl definierte gekoppelte hybride Teilchen-Nanostruktur Systeme für den Nachweis und die Charakterisierung der Einzelteilchen herzustellen und zu nutzen. Deswegen wurde in dem dritten Teil der Arbeit der Einsatz der plasmonischen Nanostrukturen in gekoppelten Nanoobjekt-Nanostruktur Systemen am Beispiel von Si-Nanokristallen, CdSe/ZnS Quantenpunkten sowie biologischen BSA-Molekülen und organischen Rubren-Molekülen erforscht, mit dem Ziel, die Parameter herauszufinden, die eine erhebliche Verbesserung bzw. Modifikation der optischen Eigenschaften der angebundnen Nanoobjekte liefern. Optische Eigenschaften der gekoppelten Systeme wurden mit Hilfe von Photolumineszenz-, Fluoreszenz- und Raman-Mikroskopie sowie -Spektroskopie untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass Gold-Nanokegel keine Dämpfung des Signals von Si-Nanokristallen oder CdSe/ZnS Quantenpunkten bewirken. Durch die Kopplung der FITC-BSA-Moleküle an die

Gold-Nanokegel konnte eine Verstärkung der Fluoreszenz-Intensität bestätigt werden. Eine Verstärkung des Raman-Signals der Rubren-Moleküle auf Gold-Nanokegeln hat einen Anreiz gegeben, die Kegelfelder als SERS-Substrate zu nutzen. Eine selektive Anbindung der untersuchten Nanoobjekte an Gold-Nanostrukturen wurde durch Funktionalisierung der Goldoberfläche mit Hilfe von passender Thiol-Chemie erreicht. Unter anderem konnte ein hoher Funktionalisierungsgrad des aufgedampften Goldes festgestellt werden. Die Erkenntnisse der Gold-Funktionalisierung wurden zur Immobilisierung von einzelnen oder wenigen Nanoteilchen in hybriden Systemen ausgenutzt.

Für das Einsetzen von wenigen oder einzelnen Nanoobjekten in den Bereich der plasmonischen Nanostruktur mit erhöhtem Nahfeld (Kegelspitzen und Pfostengipfel) wurden zwei verschiedene Verfahren entwickelt. Das Einsetzen des Nanoteilchens an die Kegelspitzen bzw. Pfostengipfel während des Herstellungsprozesses erspart zusätzliche Herstellungsschritte und gewährleistet die Positionierung von Nanoteilchen ausschließlich in den vorgegebenen Positionen. Allerdings wird dadurch die Form und folglich die optischen Eigenschaften (Resonanzwellenlänge, Nahfeld-Verteilung etc.) der plasmonischen Nanostruktur verändert. Ein optimiertes Verfahren, um individuelle Objekte an einem präzisen Ort der Gold-Nanostrukturen zu positionieren, wurde entwickelt, indem nach der Herstellung Gold-Nanokegel in einen geeigneten Lack eingebettet wurden mit folgendem Freilegen der Spitzen, Anbinden der Teilchen und Entfernen der Maske.

In dem letzten Teil wurden Anwendungsbeispiele von hybriden Systemen aus Nanoobjekten an der Spitze von Gold-Nanokegeln vorgestellt. Durch partielle Funktionalisierung der Nanostruktur wurde beispielhaft der Beitrag der unterschiedlichen Bereiche der Gold-Nanokegel zum Raman-Signal bewertet. Dabei wurde festgestellt, dass ein Großteil der Raman-Intensität (~ 75%) von wenigen Molekülen an der Spitze (lediglich ~ 3% der Kegeloberfläche) stammt. Eine weitere Erhöhung des effektiven Verstärkungsfaktors des Raman-Signals kann durch Optimierung der Anregungsbedingungen sowie der Nanostruktur-Form und -Anordnung erreicht werden. Positionierung von CdSe/ZnS QDs an den Kegelspitzen führte zum Entstehen eines neuartigen hybriden Systems. Dabei konnte eine Immobilisierung der QDs erreicht sowie ein molekular langer Abstand zwischen den QDs und der Kegelspitze gewährleistet werden, der gegen die Auslöschung der Photolumineszenz der QDs an der Gold-Nanostruktur schützt. Außerdem wurde die vertikale Plasmon-Mode von Gold-Nanokegeln an die Emissionswellenlängen der QDs angepasst. Die optischen Messungen zeigten eine ca. fünffache Verstärkung des PL-Signals des hybriden Systems und eine Änderung des Blinking-Verhaltens sowie eine drastische Verkürzung der Lebensdauer der QDs.

Diese Arbeit kann als Grundlage zur Herstellung von plasmonischen Gold-Nanostrukturen verschiedener Größen und Form dienen. Die optischen Erkenntnisse sind richtungsgebend bei der Interpretation und der Beeinflussung der plasmonischen Eigenschaften von Nanostrukturen. Die gewonnenen Ergebnisse leisten einen erheblichen Beitrag zur Anfertigung von hybriden Systemen, die ein großes Interesse sowohl in der Forschung als auch in der Industrie wecken.

7 Anhang

7.1 Reinigung des Substrates

1. Aceton, US-Bad, 1 min.
2. Piranha-Lösung ($\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$), 80 °C, 10 min.
3. Kaliumhydroxid in DI Wasser (5 Tabs KOH + 20 ml H_2O), US-Bad, 5 min.
4. Kaliumhydroxid in Wasserstoffperoxid (5 Tabs KOH + 20 ml H_2O_2), US-Bad, 5 min.
5. Isopropanol, 1 min.
6. DI Wasser spülen.
7. N_2 abblasen.
8. Auf der Heizplatte ausheizen, 150 °C, 5 min (dehydrieren).

7.2 Optische Lithographie

Positivlack ma-P 1215

1. Belacken:
 - a. Dehydrieren des Substrats auf der Heizplatte, 150 °C, 5 min.
 - b. Aufschleudern des ma-P 1215, 30 s bei 3000 U/min (Dicke 1,5 μm).
 - c. Pre-bake, auf der Heizplatte, 100 °C, 90 s.
 - d. Trocknen, im Ofen, 150 °C, 15 min.
2. Belichten und Entwickeln:
 - a. UV-Belichtung, 100 W, 21 s.
 - b. Entwickeln in ma-D 331, 35 s.
 - c. Entwicklungsstopp im DI Wasser, 30 s.
 - d. N_2 abblasen.
3. Plasma Descum:
 - a. Sauerstoffplasmaverascher, 0,4 mbar, 100 W, 15 s.
4. Lift-off:
 - a. Aceton.

Negativlack ma-N 405

1. Belacken:
 - a. Dehydrieren des Substrats auf der Heizplatte, 150 °C, 5 min.

- b. 60 s Einwirkung und Aufschleudern des Haftvermittlers HMDS 30 s bei 5000 U/min.
 - c. Aufschleudern des ma-N 405, 30 s bei 3000 U/min (Dicke 0,5 μm).
 - d. Pre-bake, auf der Heizplatte 90 $^{\circ}\text{C}$, 90 s.
2. Belichten und Entwickeln:
- a. UV-Belichtung, 100 W, 10 s.
 - b. Post-bake, auf der Heizplatte 90 $^{\circ}\text{C}$, 90 s.
 - c. Entwickeln in ma-D 333, 30 s.
 - d. Entwicklungsstopp in DI Wasser, 30 s.
 - e. N_2 abblasen.
 - f. Hardbake, auf der Heizplatte 120 $^{\circ}\text{C}$, 60 s.
3. Plasma Descum:
- a. Sauerstoffplasmaverascher, 0,4 mbar, 100 W, 15 s.
4. Lack entfernen:
- a. Aceton.

7.3 EBL

PMMA (bei einem leitenden Substrat)

1. Reinigen des Substrats:
- a. Spülen in Aceton, Isopropanol.
 - b. Abblasen mit N_2 .
 - c. Dehydrieren auf der Heizplatte, 150 $^{\circ}\text{C}$, 5 min.
2. Belacken:
- a. Aufschleudern des PMMA (2,5%) (siehe Abb. 7.1)
 - 120 nm Dicke: 15 s bei 1600 U/min, 50 s bei 5750 U/min.
 - 180 nm Dicke: 6 s bei 2600 U/min, 60 s bei 5000 U/min.
 - 240 nm Dicke: 120 nm Dicke, Heizplatte 5 min bei 120 $^{\circ}\text{C}$, 120 nm Dicke.
 - b. Bake, auf der Heizplatte, 120 $^{\circ}\text{C}$, 5 min.
 - c. Trocknen, im Ofen, 150 $^{\circ}\text{C}$, 30 min bis mehrere Stunden.
3. Belichten:
- a. REM, 30 kV Elektronenstrahl, Punktdosis 30 ± 5 fC/Punkt, Flächendosis 200 ± 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (siehe Abb. 7.2).

4. Entwickeln:
 - a. Entwickeln in MIBK
 - 47 s in MIBK:IPA im Verhältnis 1:3 oder
 - 60 s in MIBK:IPA im Verhältnis 1:5.
 - b. Entwicklungsstopp in IPA, 30 s.
 - c. N₂ abblasen.
5. Plasma Descum:
 - a. Sauerstoffplasmaverascher, 0,4 mbar, 100 W, 15 s.
6. Lift-off:
 - a. Aceton.

PMMA (bei einem nicht leitenden Substrat)

1. Reinigen des Substrats:
 - a. Spülen in Aceton, Isopropanol.
 - b. Abblasen mit N₂.
 - c. Dehydrieren auf der Heizplatte, 150 °C, 5 min.
2. Belacken:
 - a. Aufschleudern des PMMA (2,5%)
 - 120 nm Dicke: 15 s bei 1600 U/min, 50 s bei 5750 U/min.
 - 180 nm Dicke: 6 s bei 2600 U/min, 60 s bei 5000 U/min.
 - 240 nm Dicke: 120 nm Dicke, Heizplatte 5 min bei 120 °C, 120 nm Dicke.
 - b. Bake, auf der Heizplatte, 120 °C, 5 min.
 - c. Trocknen, im Ofen, 150 °C, 30 min bis mehrere Stunden.
3. Aufdampfen von Al 10 nm (als leitende Schicht).
4. Belichten:
 - a. REM, 30 kV Elektronenstrahl, Punktdosis 30±5 fC/Punkt, Flächendosis 200±20 µC/cm².
5. Entfernen der Al-Schicht in ma-D 331, 30 s.
6. Entwickeln:
 - a. Entwickeln in MIBK
 - 47 s in MIBK:IPA im Verhältnis 1:3 oder
 - 60 s in MIBK:IPA im Verhältnis 1:5.
 - b. Entwicklungsstopp in IPA, 30 s.

- c. N₂ abblasen.
- 7. Plasma Descum:
 - a. Sauerstoffplasmaverascher, 0,4 mbar, 100W, 15 s.
- 8. Lift-off:
 - a. Aceton.

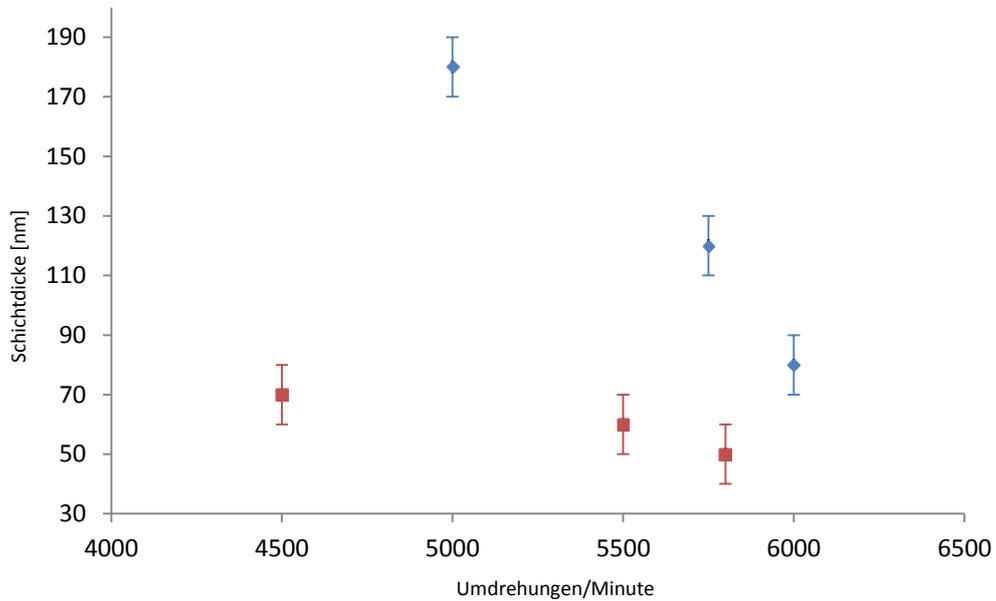


Abb. 7.1: PMMA-Schichtdicke in Abhängigkeit von Umdrehungen/Minute (60 s). Werte für PMMA 2,5% sind blau, Werte für PMMA 1,25% sind rot eingezeichnet.

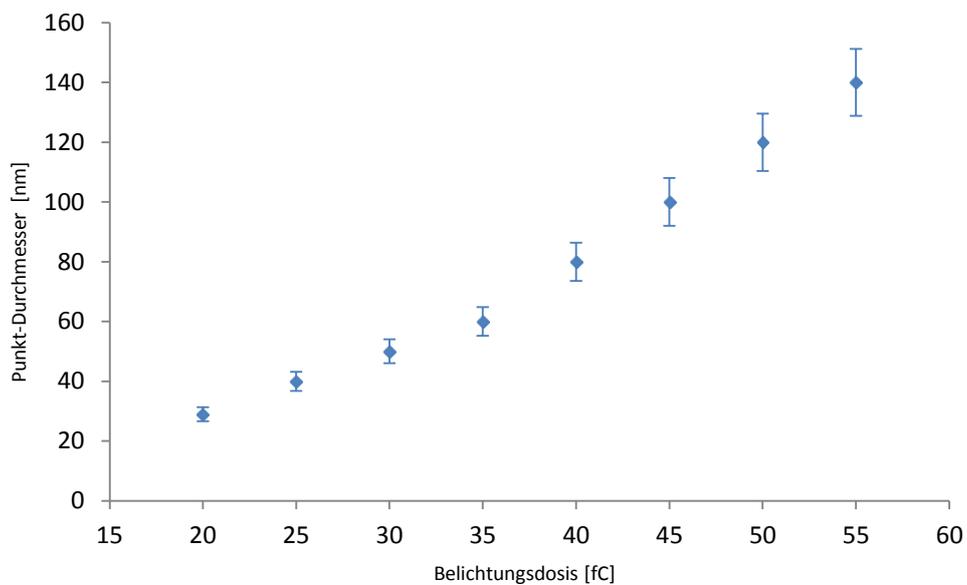


Abb. 7.2: Abhängigkeit der PMMA Punkt-Durchmesser von der Belichtungsdosis (bei 120 nm Schichtdicke und Entwickeln in MIBK:IPA 1:3 47 s).

HSQ

2. Reinigen des Substrats:
 - a. Spülen in Aceton, Isopropanol.
 - b. Abblasen mit N₂.
 - c. Dehydrieren auf der Heizplatte, 150 °C, 5 min.
2. Belacken:
 - a. Aufschleudern des HSQ (4%)
 - 110 nm Dicke: 30 s bei 1500 U/min.
 - b. Trocknen, im Vakuum, bei $p = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar, 30 min bis mehrere Stunden.
3. Belichten:
 - a. REM, 30 kV Elektronenstrahl, Punktdosis 90 ± 20 fC/Punkt, Flächendosis 600 ± 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.
4. Entwickeln:
 - a. Entwickeln in TMAH
 - 60 s in TMAH 25%, 10s in TMAH 10%.
 - b. Entwicklungsstopp in H₂O, 10 s.
 - c. Spülen in Isopropanol.
 - d. Abblasen mit N₂.

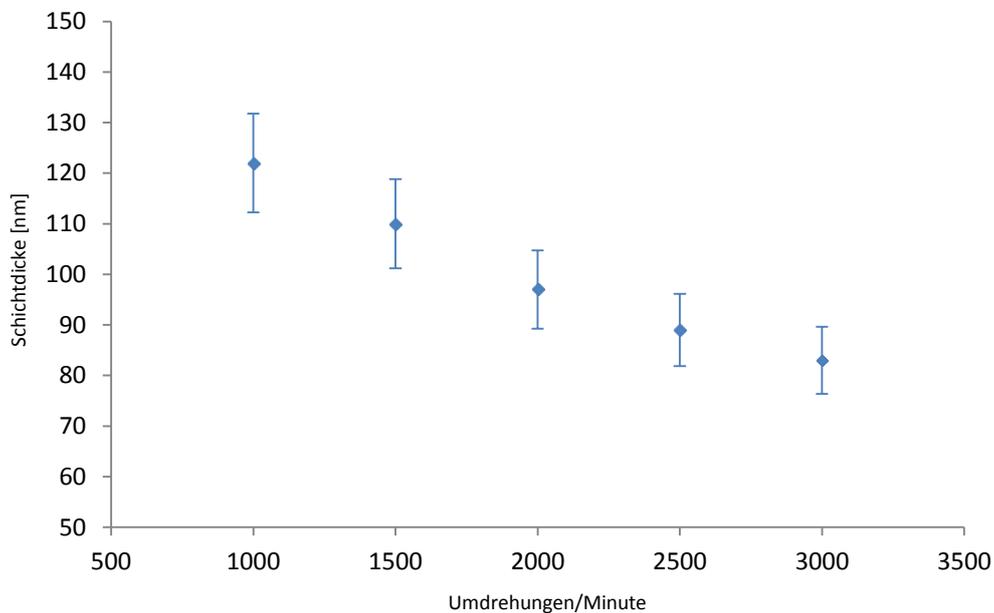


Abb. 7.3: HSQ-Schichtdicke in Abhängigkeit von Umdrehungen/Minute (30s).

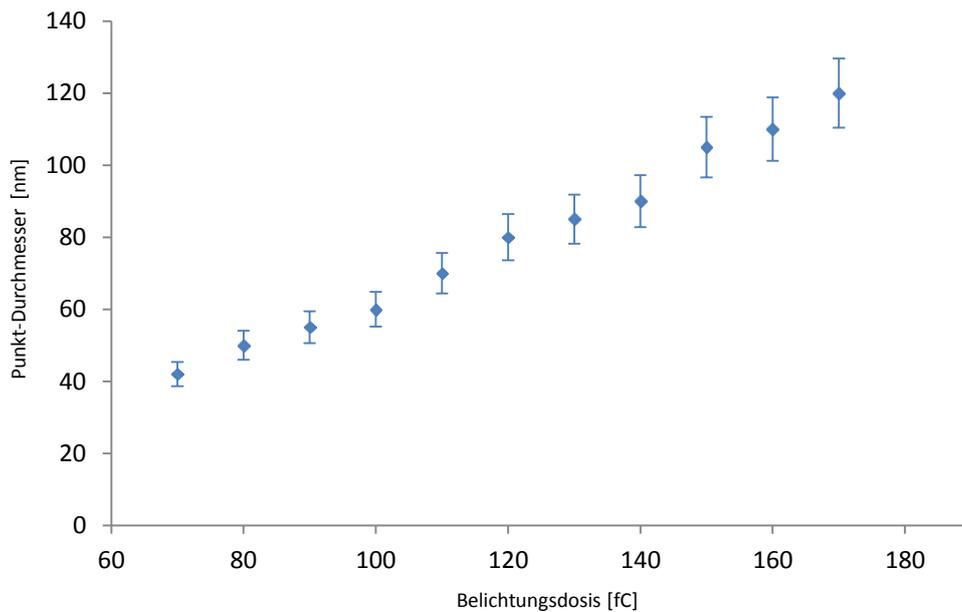


Abb. 7.4: Abhängigkeit der HSQ Punkt-Durchmesser von der Belichtungs-dosis.

7.4 Ionenstrahlätzen

Druck vor dem Prozess:	$p_0 < 10^{-5}$ mbar
Ar Gasfluss:	1,6 l/min
Prozessdruck:	$p = 8,4 \cdot 10^{-4}$ mbar
Kathodenspannung:	$U_{\text{Fil}} = 11$ V
Kathodenstrom:	$I_{\text{Fil}} = 17$ A
Entladungsspannung:	$U_{\text{Disch}} < 35$ V
Entladungsstrom:	$I_{\text{Disch}} = 1,5$ A
Strahlspannung:	$U_{\text{Beam}} = 300$ V
Strahlstrom:	$I_{\text{Beam}} = 20$ mA
Beschleunigerspannung:	$U_{\text{Acc}} = 700$ V
Beschleunigerstrom:	$I_{\text{Acc}} \approx 0$ mA
Gesamte Beschleunigungsspannung $U_{\text{Beam}} + U_{\text{Acc}}$:	$U = 1$ kV
Neutralisator:	
Emissionstrom:	$I_{\text{Emiss}} = 165$ mA
Heizstrom:	$I_{\text{Hit}} = 12,8$ A

Experimentelle Ätzraten bei Ionenstrahlätzen

Material	Ag	Al ₂ O ₃	Au	Cr	Cu	HSQ	PMMA	Si	SiO _x	Ti
Ätzrate in nm/min	33	5	30	6,6	16	12	6,6	6,6	8,3	3,3

7.5 Aufbringen von Nanoobjekten auf eine Probe für gekoppelte Systeme „Teilchen-Nanostruktur“

FITC-BSA-Moleküle

Die FITC-BSA-Moleküle werden in Form einer dünnen Schicht auf eine Probe aufgebracht. Da die Moleküle sich in einer wässrigen Lösung befinden, soll die Probenoberfläche vor dem FITC-BSA-Aufbringen hydrophil werden. Dies geschieht, indem die Probe nach einem Reinigungsverfahren in Aceton und Isopropanol mit N₂ getrocknet wird und in einer 0,5% Essigsäure für 40 Minuten eingelegt wird. Das Gold gibt Elektronen ab und wird somit leicht oxidiert, was eine Anbindung von FITC-BSA in einer wässrigen Lösung begünstigt [225]. Gleich danach wird die Probe mit Wasser abgespült, um die überflüssigen chemischen Reste zu entfernen. Danach wird die Probe in eine wässrige FITC-BSA-Lösung für 40 Minuten eingelegt. Schließlich wird die Probe gründlich mit Wasser abgespült, damit nur eine Monolage von FITC-BSA auf der Probenoberfläche übrig bleibt.

CdSe/ZnS Quantenpunkte

Eine strukturierte Probe wird zuerst in Aceton und Isopropanol gereinigt, mit N₂ getrocknet. Die QDs wurden unverdünnt (2 mg/ml QD-Lösung in Toluol) auf die Probe aufgeschleudert (spin-coating). Das Aufschleudern geschah in zwei Schritten: 10 s bei 1000 U/min, 30 s bei 3000 U/min.

7.6 Chemische Funktionalisierung der Gold-Nanostrukturen

1,2-Ethandithiol

Die Immobilisierung von QDs (CdSe/ZnS QDs, Emissionswellenlänge von 593 nm, mit Hexadecylamin-Liganden) an einer Goldschicht durch Funktionalisierung des Goldes mit 1,2 Ethandithiol wurde auf einer Probe aus Glas-Substrat, frisch aufgesputtert mit 50 nm ITO- und

100 nm Goldschicht, getestet. Zuerst wurde die Probe in 1,2-Ethanedithiol (unverdünnt) für 24 Stunden eingelegt und schließlich mit Toluol abgespült. Direkt danach wurde die Probe in eine verdünnte QD-Lösung in Toluol für weitere 12 Stunden platziert. Nach der Anbindung von QDs wurde die Probe gründlich mit Toluol abgespült und in der Luft trocknen gelassen.

Cysteamin, EDC-NHS

Die Immobilisierung von QDs (CdTe QDs, Emissionswellenlänge 530 nm, funktionalisiert mit –COOH-Gruppe) an einer Goldschicht durch Funktionalisierung des Goldes mit Cysteamin und EDC-NHS Chemie wurde auf einer mit ma-P Photolack vorstrukturierten Goldschicht getestet. Zuerst wurde eine Probe aus Glas-Substrat mit frisch aufgesputterten 50 nm ITO- und 100 nm Goldschicht mit einer ma-P 1215 Schicht belackt und mittels optischer Lithographie in 25 µm breite Streifen strukturiert (siehe Anhang 7.2).

Schritt 1. Die Probe wurde in eine Cysteamin-Lösung (10 mM Cysteamin in H₂O; 20 ml) für 10 min eingelegt, mit Wasser abgespült und schließlich in einer PBS-Bufferlösung aufbewahrt (100 mM PBS + 150 mM NaCl, pH 7,2; 20 ml).

Schritt 2. CdTe QDs wurden im Wasser verdünnt (10 mM in H₂O; 5 ml) und einer Aktivierungslösung zugemischt (0,1 M MES + 0,5 M NaCl, pH 6,0; 5ml).

Schritt 3. EDC-NHS-Lösung (2mM EDC + 5mM NHS; 10 ml) wurde in die QD-Lösung (Schritt 2) gerührt und 15 min reagiert.

Schritt 4. In das Gefäß mit der Probe (Schritt 1) wurde die QD-Lösung gemischt mit EDC-NHS-Lösung (Schritt 3) für 2 Stunden zugegeben.

Schritt 5. Schließlich wurde die Probe mit Wasser abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen.

Danach wurde der ma-P Photolack bei Lift-off in Aceton entfernt, resultierend in eine Goldschicht mit örtlich begrenzt immobilisierten QDs.

Hier sind:

EDC - 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride.

NHS - n-hydroxysuccinimide.

PBS - phosphate buffered saline.

NaCl - Natriumchlorid.

MES – 2-n-morpholino ethanesulfonic acid.

PEG

Die Funktionalisierung des Goldes wurde auf einer Probe aus Si-Substrat, frisch aufgedampft mit 4 nm Ti- und 60 nm Goldschicht, getestet. Die Probe wurde in einer FITC-PEG-SH Ethanol-Lösung (4 mg/ml FITC-PEG-SH/Ethanol) inkubiert, nach 24 Stunden Inkubation bei Raumtemperatur mit Ethanol abgespült und im Stickstoffstrom trockengeblasen.

4-MBA

Die Funktionalisierung des Goldes wurde auf einer Probe aus Si-Substrat, frisch aufgedampft mit 4 nm Ti- und 100 nm Goldschicht, getestet. Die Probe wurde in eine 4-MBA-Lösung (20 mM 4-MBA in Ethanol, 20 ml) für 24 Stunden eingelegt. Danach wurde die Probe mit Ethanol abgespült, im 20 ml Ethanol in Ultraschallbad 1 min gründlich gereinigt und mit Stickstoffstrom trockengeblasen.

Die selektive Funktionalisierung von Gold-Nanokegeln (Glas-Substrat, 50 nm ITO, Gold-Nanokegeln mit unterschiedlichen Höhen und Aspektverhältnissen) wurde mit der gleichen Methode durchgeführt.

3-MPA

Die Immobilisierung von QDs (CdSe/ZnS QDs, Emissionswellenlänge 530 nm oder 650 nm, funktionalisiert mit TOPO und HDA) an einer Goldschicht durch Funktionalisierung des Goldes mit 3-MPA wurde auf einer Goldschicht getestet.

Schritt 1. Die Probe wurde in eine 3-MPA-Lösung (10 mM 3-MPA in H₂O:IPA 1:1; 20 ml für 30 min) eingelegt, mit Wasser abgespült.

Schritt 2. Konzentrierte CdSe/ZnS QDs (1 µg QDs / 1 µl Toluol) wurden 1000-fach verdünnt (1 µg / 1 ml Toluol, 15 ml).

Schritt 3. Die Probe (Schritt 1) wurde in die verdünnte QD-Lösung (Schritt 2) für 24 Stunden eingelegt.

Schritt 4. Schließlich wurde die Probe mit Wasser abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen.

Hier sind:

3-MPA - 3-Mercaptopropionic Säure.

TOPO – Trioctylphosphinoxid.

HDA – Hexadecylamin.

IPA - Isopropanol.

Um den Funktionalisierungsgrad des Goldes mit 3-MPA zusammen mit der Immobilisierungsrate von QDs zu erhöhen, wurde im Schritt 1 die Konzentration der 3-MPA-Lösung variiert (1 mM, 5 mM, 10 mM, 20 mM, 50 mM und 100 mM). Die Wirkungsdauer betrug 15 min. Schritte 2 bis 4 wurden nicht geändert. Die Fluoreszenz-Aufnahmen der Goldschichten nach Immobilisierung von QDs sind in Abb. 7.5 dargestellt.

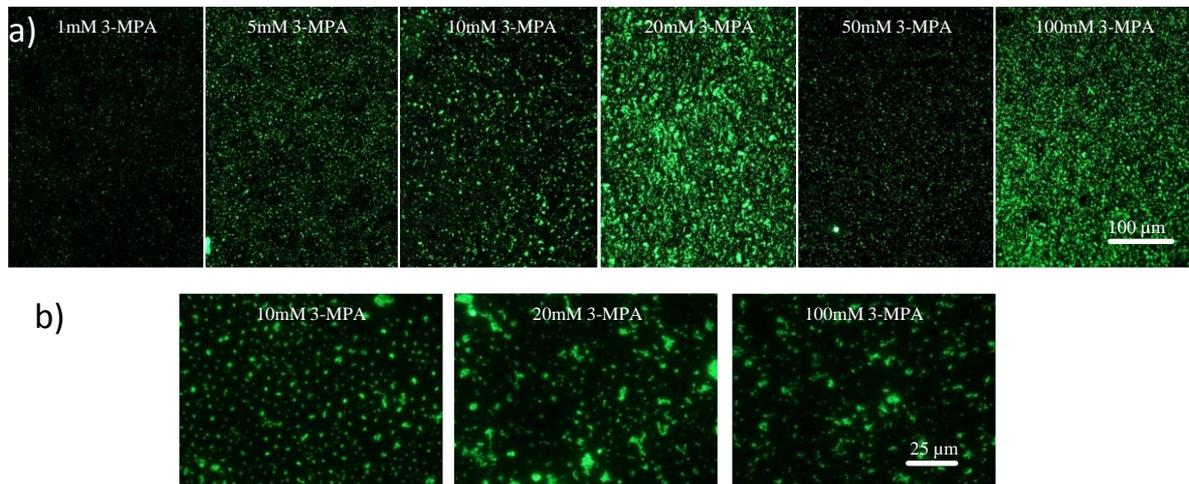


Abb. 7.5: Immobilisierung von QDs an einer Goldschicht durch Funktionalisierung des Goldes mit 3-MPA unterschiedlicher Konzentration. Fluoreszenz-Aufnahmen der Goldschichten nach Immobilisierung von QDs bei Verwenden von a) 20x und b) 100x Objektiv, bei gleichen Bildeinstellungen und Lampenintensität.

Bei Betrachtung der Aufnahmen mit 20x Objektiv (Abb. 7.5 a)) sind die höchsten Bedeckungsraten den 20 mM und 100 mM Konzentrationen zuzuordnen. Wobei bei Betrachtung der Aufnahmen mit 100x Objektiv (Abb. 7.5 b)) deutlich zu sehen ist, dass die meiste QDs Intensität bei 100 mM Konzentration eher auf die großen Häufungen zurückzuführen ist, während die QDs Intensitätsverteilung bei 10 mM Konzentration viel homogener erscheint. Deshalb wird in den folgenden Versuchen 10 mM 3-MPA Konzentration verwendet.

Für die weitere Optimierung des Immobilisierungsverfahrens wurde im Schritt 1 die Wirkungsdauer variiert (5 min, 30 min, 1 Stunde, 2 Stunden, 4 Stunden und 6 Stunden). Die 3-MPA Konzentration (10 mM) sowie alle anderen Schritte wurden nicht geändert. Die Fluoreszenz-Aufnahmen der Goldschichten nach Immobilisierung von QDs sind in Abb. 7.6 dargestellt.

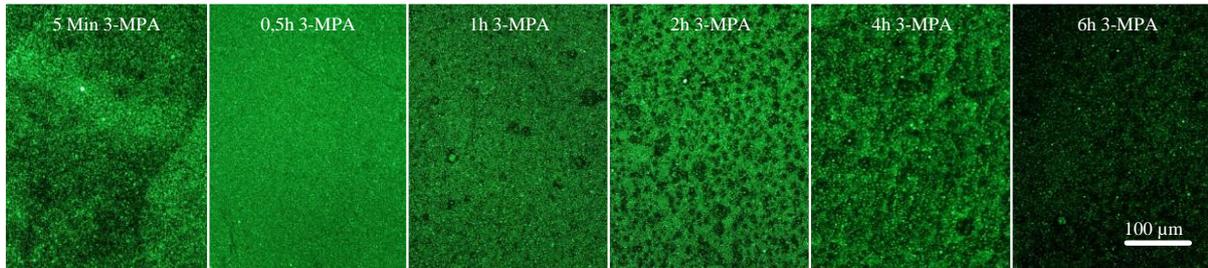


Abb. 7.6: Immobilisierung von QDs an einer Goldschicht durch Funktionalisierung des Goldes mit 10 mM 3-MPA unterschiedlicher Wirkungsdauer. Fluoreszenz-Aufnahmen der Goldschichten nach Immobilisierung von QDs bei Verwenden des 20x Objektivs.

Bei Betrachtung der Aufnahmen (Abb. 7.6) ist deutlich zu sehen, dass der beste Funktionalisierungsgrad (bzw. Bedeckungsrate) bei der Wirkungsdauer von 30 min erzielt werden kann. Diese Tatsache kann folgendermaßen erklärt werden: Es ist eine bestimmte Zeit notwendig, bis eine 3-MPA SAM entsteht. Wenn die Wirkungsdauer nach der Entstehung einer SAM nicht beendet wird, kann es zu Reorganisation bzw. Ablösung der Moleküle führen, was nach 6 Stunden offensichtlich passierte.

7.7 Einbetten der Nanostrukturen in eine Maske und Freilegen der Kegelspitzen

Nominell sind die Rezepte für 100 nm hohe Strukturen angegeben, wobei nach Entfernung der Maske aus den oberen Bereichen 10-20 nm Kegelspitzenhöhe freigelegt wird. Falls die Höhe der Nanostruktur anders ist (typischerweise zwischen 70 nm und 130 nm) wird die Dicke der Maske entsprechend angepasst, damit die Nanostrukturen mit der Maske komplett bedeckt werden (Dicke der Maske ist ca. 10 nm höher als die Strukturhöhe).

HSQ Maske

Das Schema des Prozesses bei Verwenden von HSQ-Maske samt dazugehörigen REM, Dunkelfeld- und Fluoreszenz-Aufnahmen sind in Abb. 7.7 dargestellt. Der Prozess für die partielle Bedeckung von Nanostrukturen besteht aus dem Einbetten der Struktur in eine HSQ-Maske mit nachfolgendem Entfernen der Maske aus den oberen Bereichen.

Zuerst wird HSQ auf eine strukturierte Probe aufgeschleudert. Je nach Höhe der Nanostruktur wird die benötigte HSQ-Schichtdicke durch Anpassung von Schleuder-Parametern erreicht (siehe Abb. 7.3 im Anhang). Der HSQ-Lack hat eine glasähnliche chemische Struktur. Deshalb wurde die Idee ausgenutzt, den HSQ in Sauerstoff zu oxidieren (in eine glasartige Verbindung

umzuwandeln) und danach durch reaktives Ionenätzen (RIE – *englisch* reactive ion etching) zurück zu ätzen. Zum Testen dieses Verfahrens werden hier FITC-BSA-Moleküle verwendet, die an die Strukturspitzen eingesetzt werden. Nach dem Freilegen der Kegelspitzen wird die Probe in eine wässrige FITC-BSA-Lösung eingelegt und schließlich mit Wasser abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen. Der darauf folgende Lift-off Prozess geschieht in HSQ-Entwickler.

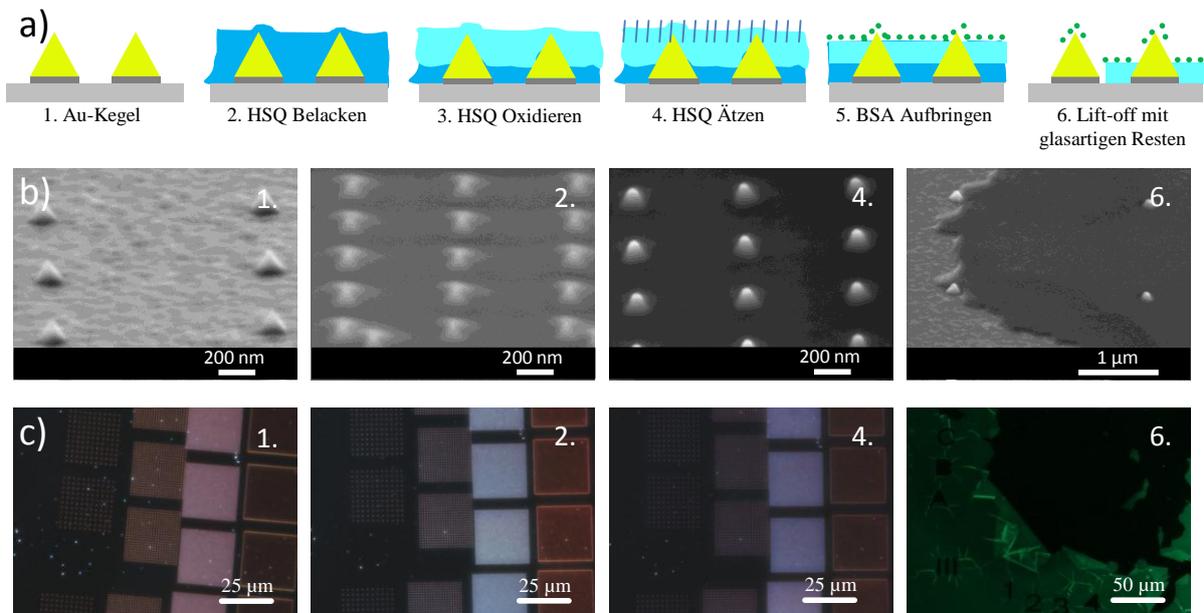


Abb. 7.7: Einsetzen von Nanoobjekten (hier FITC-BSA-Moleküle) an die Kegelspitzen. a) Schema des Prozesses bei Verwenden von HSQ-Maske. b) REM-Aufnahmen und c) Dunkelfeld- und Fluoreszenz- (rechts) Aufnahmen von Feldern aus Gold-Nanokegeln nach den einzelnen Prozessschritten aus a).

Die Prozessschritte (abgebildet in Abb. 7.7 a) sind folgend:

1. Herstellung von Gold-Nanokegeln auf Glas-ITO- oder Si-Substrat.
2. Belacken:
 - a. Aufschleudern des HSQ (4%), 110 nm Dicke: 30 s bei 1500 U/min.
 - b. Trocknen, im Vakuum, bei $p = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar, 30 min bis mehrere Stunden.
3. HSQ oxidieren:
 - a. RIE Prozess mit 100% O₂: rf-Power 100 W, DC Bias -393 V, Base Pressure 10 mTorr, Process Pressure 100 mTorr, Temperatur 16 °C, Dauer 30 s.
4. HSQ Ätzen:
 - a. RIE Prozess mit 100% CHF₃ + 3% N₂: rf-Power 122 W, DC Bias -407 V, Base Pressure 10 mTorr, Process Pressure 79 mTorr, Temperatur 17 °C, Dauer 30 s.

5. Aufbringen von Nanoteilchen (FITC-BSA-Moleküle):
 - a. Die Probe wurde in eine wässrige FITC-BSA-Lösung für 10 Minuten eingelegt.
 - b. Schließlich wurde die Probe mit Wasser abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen.
6. Lift-off:
 - a. HSQ entwickeln in 25% TMAH 60 s, in 10% TMAH 10 s.
 - b. Entwicklungsstopp in H₂O, 10 s.
 - c. Lift-off von nicht komplett entwickelter glasartiger Verbindung in Aceton 30 min.
 - d. Spülen in Isopropanol.
 - e. Abblasen mit N₂.

Da festgestellt wurde, dass sich die verbleibende, glasartige Verbindung nicht mehr auf eine für die Nanostrukturen und Nanoobjekte unschädliche Weise entfernen lässt, wurde das Schema des Prozesses optimiert, indem der Oxidationsschritt weggelassen wurde. Direkt nach dem Einbetten der Nanostruktur wird das HSQ in einem RIE Prozess mit 100% CHF₃ + 3% N₂ geätzt bis 10-20 nm Kegelspitzenhöhe freigelegt sind. Nach dem Aufbringen der FITC-BSA-Moleküle wird das HSQ komplett entfernt. Das Schema des optimierten Prozesses zum Aufbringen von FITC-BSA-Molekülen unter Verwendung einer HSQ-Maske ist in Abb. 7.8 dargestellt.

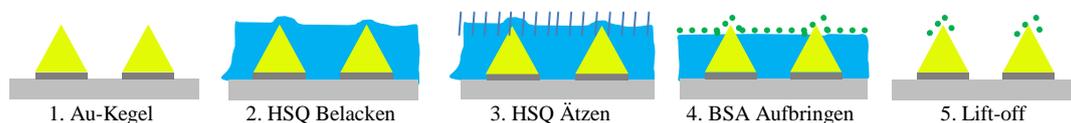


Abb. 7.8: Einsetzen von Nanoobjekten an die Kegelspitzen. Schema des optimierten Prozesses.

1. Herstellung von Gold-Nanokegeln auf Glas-ITO- oder Si-Substrat.
2. Belacken:
 - a. Aufschleudern des HSQ (4%), 110 nm Dicke: 30 s bei 1500 U/min.
 - b. Trocknen, im Vakuum, bei $p = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar, 30 min bis mehrere Stunden.
3. HSQ Ätzen:
 - a. RIE Prozess mit 100% CHF₃ + 3% N₂: rf-Power 122 W, DC Bias -407 V, Base Pressure 10 mTorr, Process Pressure 79 mTorr, Temperatur 17 °C, Dauer 30 s.
4. Aufbringen von Nanoteilchen (FITC-BSA-Moleküle):
 - a. Die Probe wurde in eine wässrige FITC-BSA-Lösung für 10 Minuten eingelegt.

- b. Schließlich wurde die Probe mit Wasser abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen.
5. Lift-off:
 - a. HSQ entwickeln in 25% TMAH 60 s, in 10% TMAH 10 s.
 - b. Entwicklungsstopp in H₂O, 10 s.
 - c. Spülen in Isopropanol.
 - d. Abblasen mit N₂.

PMMA Maske

Das ursprüngliche Schema des Prozesses bei Verwenden von PMMA-Maske basiert auf der Vorgehensweise bei HSQ und ist samt dazugehörigen REM-Aufnahmen in Abb. 7.9 dargestellt. Abhängig von der Höhe der Nanostruktur wird die benötigte PMMA-Schichtdicke durch Anpassung der Schleuder-Parameter erreicht (siehe Abb. 7.1 im Anhang).

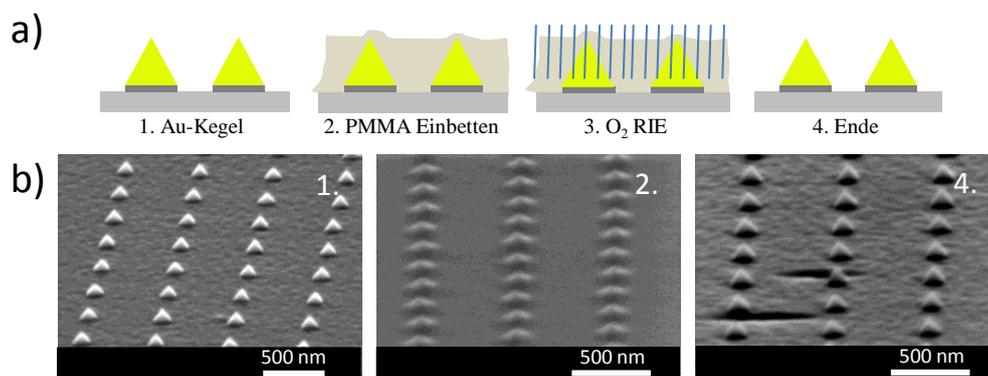


Abb. 7.9: Freilegen von Kegelspitzen nach dem Einbetten in PMMA. a) Schema des Prozesses bei Verwenden von PMMA-Maske. b) REM-Aufnahmen von Feldern aus Gold-Nanokegeln nach den einzelnen Prozessschritten aus a).

1. Herstellung von Gold-Nanokegeln auf Glas-ITO- oder Si-Substrat.
2. Belacken:
 - a. Aufschleudern des PMMA (2,5%), 110 nm Dicke: 15 s bei 1600 U/min, 50 s bei 5850 U/min.
 - b. Bake, auf der Heizplatte, 80 °C, 5 min.
3. PMMA Ätzen:
 - a. RIE Prozess mit 100% O₂: rf-Power 100 W, DC Bias -393 V, Base Pressure 10 mTorr, Process Pressure 100 mTorr, Temperatur 16 °C, Dauer 10 s.
4. Ende.

An Ende des Prozesses (skizziert in Abb.7.9 a)) war allerdings die komplette PMMA Schicht weg. Die Ätzrate von PMMA bei einem RIE Prozess mit 100% O₂ war zu hoch, um den benötigten Abtrag kontrolliert erreichen zu können. Aus diesem Grund wurde die Ätzrate von PMMA im RIE Prozess mit 100% O₂ für unterschiedliche Prozessdrucke (20 mTorr und 100 mTorr) bestimmt. Wie aus der Abb. 7.10 entnommen werden kann, ist die Ätzrate von PMMA in RIE zu hoch, um zeitlich kontrolliert zu sein. Deshalb wurde das Ätzen von PMMA im Sauerstoffplasmaverascher für unterschiedliche Prozessdrucke und Leistungen untersucht. Dabei wurden Einstellungen gefunden, bei denen eine langsame Abtragung der PMMA-Schicht möglich ist (Abb. 7.10, Plasma-).

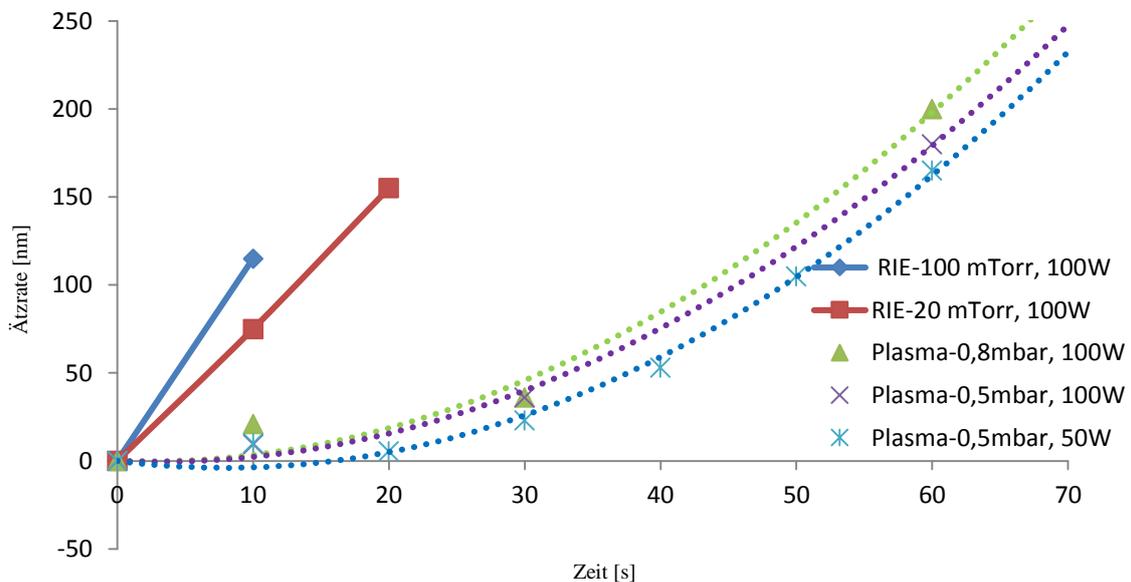


Abb. 7.10: PMMA-Schicht Ätzrate in O₂ RIE Prozess und Sauerstoffplasma.

1 Torr = 1,333224 mbar.

Aus diesem Grund wurde das Schema des Prozesses optimiert, indem ein zusätzlicher Schritt für UV-Aushärtung von PMMA eingeführt sowie ein langsamer und kontrollierbarer Prozess für PMMA Ätzen ausgewählt wurden (Abb. 7.11).

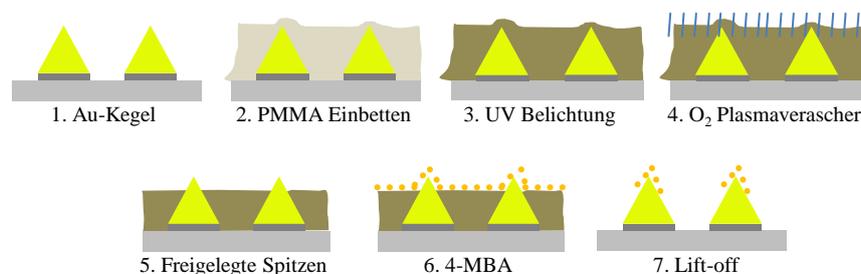


Abb. 7.11: Freilegen von Kegelspitzen nach dem Einbetten in PMMA. Schema des optimierten Prozesses.

1. Herstellung von Gold-Nanokegeln auf Glas-ITO- oder Si-Substrat.
2. Belacken:
 - a. Aufschleudern des PMMA (2,5%), 110 nm Dicke: 15 s bei 1600 U/min, 50 s bei 5850 U/min.
 - b. Bake, auf der Heizplatte, 80 °C, 5 min.
3. PMMA Aushärten:
 - a. UV-Belichtung, 100 W, 10 min.
4. PMMA Ätzen:
 - a. Sauerstoffplasmaverascher, 0,5 mbar, 50 W, 30 s.
5. Gold-Nanokegel mit freigelegten Spitzen.
6. Aufbringen von Nanoteilchen (4-MBA-Moleküle):
 - a. Die Probe wurde in eine 4-MBA-Lösung (20 mM 4-MBA in Ethanol, 20 ml) für 24 Stunden eingelegt.
 - b. Schließlich wurde die Probe mit Ethanol abgespült, im 20 ml Ethanol in Ultraschallbad 1 min gründlich gereinigt und mit Stickstoffstrom trockengeblasen.
7. Lift-off:
 - a. Aceton.

Ma-P Maske

Das Schema des Prozesses bei Verwenden von ma-P-Maske ist in Abb. 7.12 dargestellt.

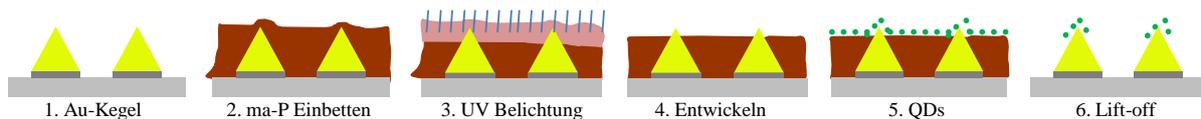


Abb. 7.12: Einsetzen von QDs an die Kegelspitzen. Schema des Prozesses bei Verwenden von ma-P-Maske.

Je nach Höhe der Nanostruktur wird die benötigte Lackdicke durch Anpassung der ma-P Konzentration in Methoxypropylacetat (MPA) und Schleuder-Parameter erreicht (siehe Abb. 7.13 im Anhang).

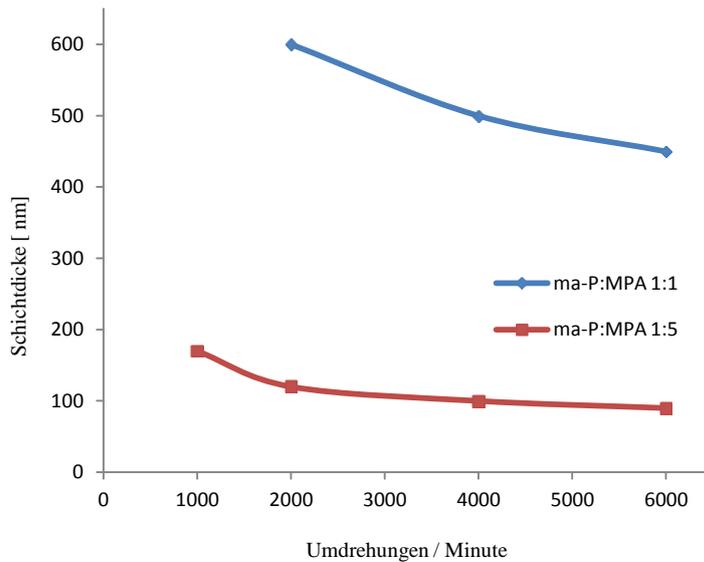


Abb. 7.13: *ma-P* Schichtdicke in Abhängigkeit von Umdrehungen/Minute (30s) für *ma-P* 1215:MPA 1:1 und 1:5.

Nach dem Einbetten der Struktur in eine *ma-P* Maske wird die Probe UV-belichtet und langsam entwickelt, damit nur die obere Bereiche der Nanostruktur frei gelegt werden. Die Entwicklungsraten von *ma-P* in MAD331 bei unterschiedlicher Belichtungsdauer sind in Abb. 7.14 dargestellt.

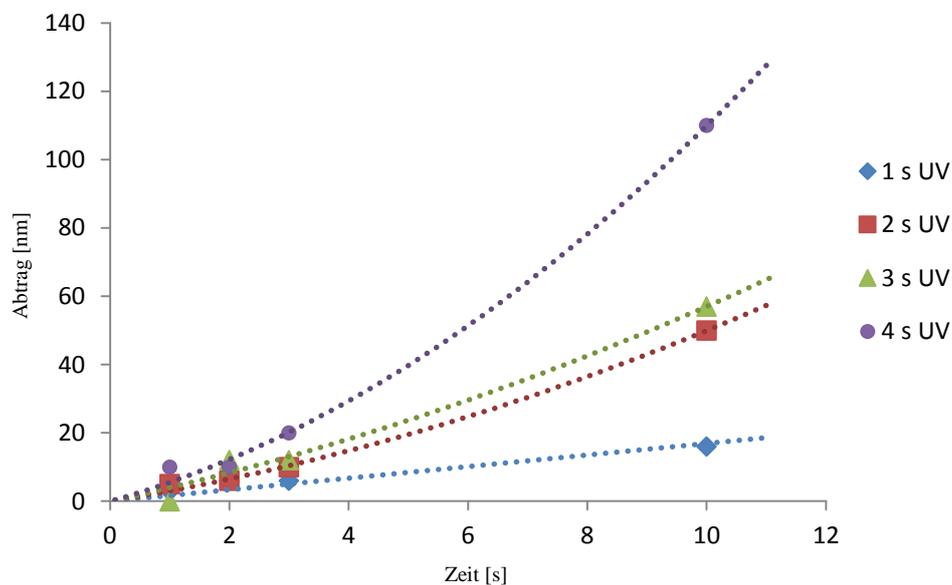


Abb. 7.14: Entwicklungsraten von *ma-P* bei unterschiedlicher Belichtungsdauer. *Ma-P* 1215:MPA 1:5, 110 nm Dicke, UV-Belichtung von 1s bis 4s, entwickeln in MAD-331.

Eine 3 s UV-Belichtung wurde als Standardprozess ausgewählt. Um den Entwicklungsprozess zu verlangsamen, wurden unterschiedliche Konzentrationen der Entwicklungslösung getestet (Abb. 7.15 in Anhang).

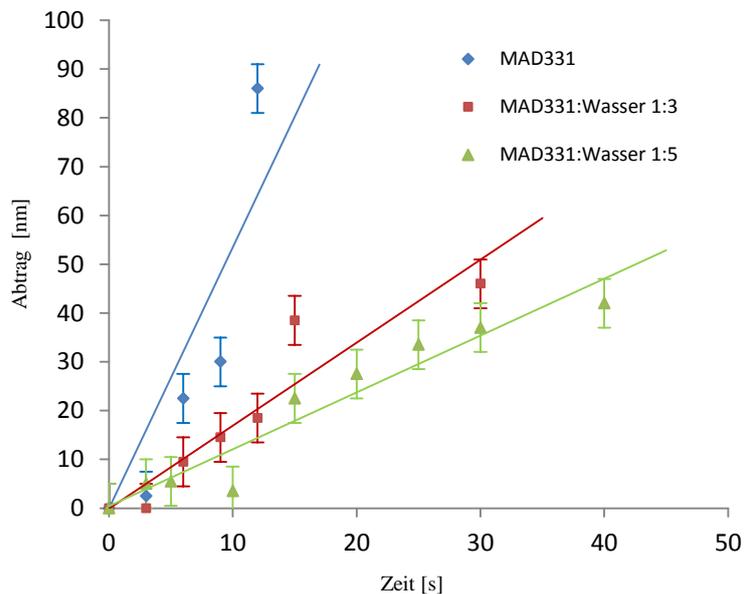


Abb. 7.15: Entwicklungsrate von ma-P bei unterschiedlich konzentrierten MAD-331-Lösungen. Ma-P 1215: MPA 1:5, 110 nm Dicke, UV-Belichtung 3s, Entwickeln in MAD-331.

Das optimierte Schema des Prozesses beinhaltet folgende Schritte:

1. Herstellung von Gold-Nanokegeln auf Glas-ITO- oder Si-Substrat.
2. Belacken:
 - a. Verdünnen von ma-P 1215 in MPA: ma-P 1215:MPA 1:5.
 - b. Aufschleudern des ma-P:MPA, 110 nm Dicke: 30 s bei 4000 U/min.
 - c. Bake, auf der Heizplatte, 120 °C, 1 min.
3. Ma-P Belichten:
 - a. UV-Belichtung, 175 W, 3 s.
4. Ma-P Entwickeln:
 - a. Verdünnen von MAD-331 im Wasser: MAD-331:H₂O 1:3.
 - b. MAD-331:H₂O, 25 s.
 - c. Sauerstoffplasmaverascher, 0,4 mbar, 100 W, 15 s.
5. Aufbringen von Nanoteilchen (CdSe/ZnS QDs):
 - a. Die Probe wurde in eine QD-Lösung (5 µg/ml QDs in Toluol, 20 ml) für 24 Stunden eingelegt.
 - b. Schließlich wurde die Probe mit Toluol abgespült und mit Stickstoffstrom trockengeblasen.

6. Lift-off:
 - a. Aceton.

7.8 Protokoll für partielle und vollständige Bedeckung von Gold-Nanokegeln mit 4-MBA

1. Herstellung von Gold-Nanokegeln auf Glas-ITO- oder Si-Substrat. Höhe der Nanostruktur beträgt 130 nm.
2. Belackern:
 - a. Aufschleudern des PMMA (2,5%), 140 nm Dicke (10 nm höher als die Strukturhöhe): 15 s bei 1600 U/min, 50 s bei 5500 U/min.
 - b. Bake, auf der Heizplatte, 80 °C, 5 min.
3. PMMA Aushärten:
 - a. UV-Belichtung, 100 W, 10 min.
4. PMMA Ätzen:
 - a. Sauerstoffplasmaverascher, 0,5 mbar, 50 W, 30 s.
5. Gold-Nanokegel mit freigelegten Spitzen.
6. Aufbringen von 4-MBA-Molekülen an Kegelspitzen:
 - a. Die Probe wird in eine 4-MBA-Lösung (20 mM 4-MBA in Ethanol, 20 ml) für 24 Stunden eingelegt.
 - b. Schließlich wird die Probe mit Ethanol ab gespült, in 20 ml Ethanol in Ultraschallbad 1 min gründlich gereinigt und mit Stickstoffstrom trockengeblasen.
7. Lift-off:
 - a. Aceton.
8. Aufbringen von 4-MBA-Molekülen an komplette Oberfläche der Gold-Nanokegel:
 - a. Die Probe wird in eine 4-MBA-Lösung (20 mM 4-MBA in Ethanol, 20 ml) für 24 Stunden eingelegt.
 - b. Schließlich wird die Probe mit Ethanol ab gespült, in 20 ml Ethanol in Ultraschallbad 1 min gründlich gereinigt und mit Stickstoffstrom trockengeblasen.

7.9 Protokoll für Anbinden von Quantenpunkten an die Spitze der individuellen Gold-Nanokegel

1. Herstellung von Gold-Nanokegeln auf Glas-ITO- oder Si-Substrat. Höhe der Nanostruktur beträgt 100 nm.
2. Belacken:
 - d. Verdünnen von ma-P 1215 in MPA: ma-P 1215:MPA 1:5.
 - e. Aufschleudern des ma-P:MPA, 110 nm Dicke (10 nm höher als die Strukturhöhe): 60 s bei 4000 U/min.
 - f. Bake, auf der Heizplatte, 120 °C, 1 min.
3. Ma-P Belichten:
 - a. UV-Belichtung, 175 W, 4 s.
4. Ma-P Entwickeln:
 - a. Verdünnen von MAD-331 im Wasser: MAD-331:H₂O 1:3.
 - b. MAD-331:H₂O, 45 s.
 - c. Sauerstoffplasmaverascher, 0,4 mbar, 100 W, 15 s.
5. Funktionalisierung der Kegelspitzen:
 - a. 3-MPA-Lösung (10 mM 3-MPA in H₂O; 20 ml) 30 min.
 - b. Spülen mit Wasser.
6. Aufbringen von Nanoteilchen (CdSe/ZnS QDs):
 - a. Die Probe wird in eine QD-Lösung (5 µg/ml QDs in Toluol, 20 ml) für 24 Stunden eingelegt.
 - b. Schließlich wird die Probe mit Toluol abgespült und mit Stickstoffstrom trockengeblasen.
7. Lift-off:
 - a. Aceton.

8 Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physik der Eberhard Karls Universität Tübingen angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei den vielen Menschen, die mich während der Entstehung dieser Arbeit unterstützt und zu ihrem Gelingen beigetragen haben, herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt **Prof. Dr. Monika Fleischer** für die Möglichkeit, diese spannende Arbeit in ihrem Institut unter exzellenten wissenschaftlichen und experimentellen Rahmenbedingungen anfertigen zu können. Ebenso bedanke ich mich für ihre Unterstützung, die ich von ihr in jeder Hinsicht bekommen habe, ihre vielen wertvollen Anregungen und ihr Blick für das Wesentliche. Aber vor allem für das entgegengebrachte Vertrauen möchte ich mich an dieser Stelle besonders bedanken.

Ich danke

Prof. Dr. Dieter P. Kern für die Unterstützung und die Freiheit, die er mir für die Anfertigung dieser Arbeit zukommen ließ. Seine fachlichen und persönlichen Ratschläge und Empfehlungen habe ich sehr zu schätzen gelernt.

Prof. Dr. Alfred J. Meixner und seinen Mitarbeitern insbesondere Regina Jäger und Sebastian Jäger für die gute Zusammenarbeit, hilfreiche Diskussionen und ihre Messungen, für die Unterstützung meiner Ideen mit Rat und tatkräftiger Hilfe.

Prof. Dr. Pierre M. Adam und seinen Mitarbeitern für die Unterstützung bei den Extinktions-Experimenten und für interessante Diskussionen.

Prof Dr. Frank Schreiber und seinen Mitarbeitern für die Möglichkeit Raman-Spektroskopie und AFM Messungen durchzuführen, für die gemeinsamen Raman-Untersuchungen und deren Auswertung.

German-Israeli Foundation, Eberhard Karls Universität Tübingen, Carl-Zeiss-Stiftung und **Deutsche Forschungsgemeinschaft** für finanzielle Unterstützung meiner Doktorarbeit.

Allen Kollegen/innen der Arbeitsgruppe Fleischer/Kern: Christian Schäfer, Dominik A. Gollmer, Andreas Horrer, Ronny Löffler, Omar Tanirah, Kerstin Schneider, Simon Dickreuter, Annika Bräuer, Emre Gürdal, Yagmur Ipek, Brian Paquelet Wütz, Peter Nill, Dharmraj Kotekar-Patil, Matthias Ruoff, Helmut Weigand, Felicitas Walter für die gute Zusammenarbeit und angenehme Arbeitsklima sowie dem **Sekretariat** für die fachliche und außerfachliche Unterstützung.

Ralf Stiefel und Bertram Herzog für Ihre unersetzliche Hilfe im Labor und viele alltägliche Gespräche.

Feinmechanik-Werkstatt und **Elektronik-Werkstatt** für die gute und schnelle Ausführung aller meinen Bestellungen.

Diese Liste kann immer weiter fortgesetzt werden. Abschließend möchte ich aber noch einige Personen ganz besonders erwähnen. Mein herzlicher Dank gilt

meinen Eltern für die Ermutigung, die sie mir gegeben haben, mein Leben in der neuen Heimat zu gestalten und für ihre Unterstützung während der letzten Jahre,

meinem Mann und meinen lieben Kindern, die in diese Jahre notwendigerweise viel auf mich verzichten mussten, die viel Geduld aufbrachten, viel Verständnis zeigten und mich sehr unterstützt haben. Für ihre unendliche Liebe bedanke ich mich von ganzem Herzen.

9 Literaturverzeichnis

- ¹ Kreibig, U.; Vollmer, M. Optical Properties of Metal Clusters. (Springer Series in Materials Science 25, Springer Verlag, Berlin, **1995**, 535 Seiten.
- ² Sönnichsen, C.; Franzl, T.; Wilk, T.; von Plessen, G.; Feldmann, J. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88 (7), 077402.
- ³ Faraday, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Phil. Trans. R. Soc.* **1857**, 147, 145-181.
- ⁴ Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377-445.
- ⁵ Halas, N. J. Plasmonics: An Emerging Field Fostered by Nano Letters. *Nano Lett.* **2010**, 10, 3816-3822.
- ⁶ Beermann, J.; Novikov, S. M.; Leosson, K.; Bozhevolnyi, S. I. Surface enhanced Raman imaging: periodic arrays and individual metal nanoparticles. *Opt. Express* **2009**, 17 (15), 12698-12705.
- ⁷ Aizpurua, J.; Hanarp, P.; Sutherland, D. S.; Käll, M.; Bryant, G. W.; García de Abajo, F. J. Optical Properties of Gold Nanorings. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 057401.
- ⁸ Stoerzinger, K.A.; Hasan, W.; Lin, J. Y.; Robles, A.; Odom, T. W. Screening Nanopyramid Assemblies to Optimize Surface Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1 (7), 1046-1050.
- ⁹ Kumar, P. S.; Pastoriza-Santos, I.; Rodríguez-González, B.; García de Abajo, f. J.; Liz-Marzán, L. M. High-yield synthesis and optical response of gold nanostars. *Nanotechnology* **2008**, 19, 015606 (6).
- ¹⁰ Cui, B.; Clime, L.; Li, K.; Veres, T. Fabrication of large area nanoprism arrays and their application for surface enhanced Raman spectroscopy. *Nanotechnology* **2008**, 19(14), 145302.
- ¹¹ Laurent, G.; Félidj, N.; Grand, J.; Aubard, J.; Lévi, G.; Hohenau, A.; Aussenegg, F. R.; Krenn, J. R. Raman scattering images and spectra of gold ring arrays. *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 245417.
- ¹² Wi, J.-S.; Barnard, E. S.; Wilson, R. J.; Zhang, M.; Tang, M.; Brongersma, M. L.; Wang, S. X. Sombrero-shaped plasmonic nanoparticles with molecular-level sensitivity and multifunctionality. *ACS Nano* **2011**, 5 (8), 6449-6457.
- ¹³ Girard, C. Near fields in nanostructures. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, 68, 1883.

-
- ¹⁴ Schuck, P. J.; Fromm, D. P.; Sundaramurthy, A.; Kino, G. S.; Moerner, W. E. Improving the Mismatch between Light and Nanoscale Objects with Gold Bowtie Nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 017402.
- ¹⁵ Raschke, G.; Kowarik, S.; Franzl, T.; Sönnichsen, C.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Nichtl, A.; Kürzinger, K. Biomolecular Recognition Based on Single Gold Nanoparticle Light Scattering. *Nano Lett.* **2003**, 3 (7), 935-938.
- ¹⁶ O'Neal, D. P.; Hirsch, L. R.; Halas, N. J.; Payne, J. D.; West, J. L. Photothermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles. *Cancer Lett.* **2004**, 209, 171-176.
- ¹⁷ Catchpole, K. R.; Polman, A. Plasmonic solar cells. *Opt. Express* **2008**, 16, 21793-21800.
- ¹⁸ Srituravanich, W.; Fang, N.; Sun, C.; Luo, Q.; Zhang, X. Plasmonic Nanolithography. *Nano Lett.* **2004**, 4 (6), 1085-1088.
- ¹⁹ Schade, M.; Moretto, A.; Donaldson, P. M.; Toniolo, C.; Hamm, P. Vibrational Energy Transport through a Capping Layer of Appropriately Designed Peptide Helices over Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* **2010**, 10, 3057-3061.
- ²⁰ Knight, M. W.; Grady, N. K.; Bardhan, R.; Hao, F.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Nanoparticle-Mediated Coupling of Light into a Nanowire. *Nano Lett.* **2007**, 7, 2346-2350.
- ²¹ Curto, A. G.; Taminiau, T. H.; Volpe, G.; Kreuzer, M. P.; Quidant, R.; van Hulst, N. F. Multipolar radiation of quantum emitters with nanowire optical antennas. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1750 (7).
- ²² Viste, P.; Plain, J.; Jaffiol, R.; Vial, A.; Adam, P. M.; Royer, P. Enhancement and Quenching Regimes in Metal-Semiconductor Hybrid Optical Nanosources. *ACS Nano* **2010**, 4 (2), 759-764.
- ²³ Pfeiffer, M.; Lindfors, K.; Wolpert, C.; Atkinson, P.; Benyoucef, M.; Rastelli, A.; Schmidt, O. G.; Giessen, H.; Lippitz, M. Enhancing the Optical Excitation Efficiency of a Single Self-Assembled Quantum Dot with a Plasmonic Nanoantenna. *Nano Lett.* **2010**, 10 (11), 4555-4558.
- ²⁴ Schietinger, S.; Barth, M.; Aichele, T.; Benson, O. Plasmon-Enhanced Single Photon Emission from a Nanoassembled Metal-Diamond Hybrid Structure at Room Temperature. *Nano Lett.* **2009**, 9 (4), 1694-1698.
- ²⁵ Muskens, O. L.; Giannini, V.; Sánchez-Gil, J. A.; Gómez Rivas, J. Strong Enhancement of the Radiative Decay Rate of Emitters by Single Plasmonic Nanoantennas. *Nano Lett.* **2007**, 7 (9), 2871-2875.

-
- ²⁶ Curto, A. G.; Volpe, G.; Taminiau, T. H.; Kreuzer, M. P.; Quidant, R.; van Hulst, N. F. Unidirectional Emission of a Quantum Dot Coupled to a Nanoantenna. *Science* **2010**, 329, 930.
- ²⁷ Lounis, B.; Orrit, M. Single-photon sources. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, 68, 1129.
- ²⁸ Ming, T.; Zhao, L.; Chen, H.; Woo, K. C.; Wang, J.; Lin, H.-Q. Experimental Evidence of Plasmon-Directed Polarized Emission from Gold Nanorod Fluorophore Hybrid Nanostructures. *Nano Lett.* **2011**, 11 (6), 2296-2303.
- ²⁹ Taminiau, T. H.; Stefani, F. D.; van Hulst, N. F. Single emitters coupled to plasmonic nanoantennas: angular emission and collection efficiency. *New J. Phys.* **2008**, 10, 105005.
- ³⁰ Van der Sar, T.; Heeres, E. C.; Dmochowski, G. M.; de Lange, G.; Robledo, L.; Oosterkamp, T. H.; Hanson, R. Nanopositioning of a diamond nanocrystal containing a single nitrogen-vacancy defect center. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 173104.
- ³¹ Piliarik, M.; Kvasnička, P.; Galler, N.; Krenn, J. R.; Homola, J. Local refractive index sensitivity of plasmonic nanoparticles. *Opt. Express* **2011**, 19 (10), 9213.
- ³² Zijlstra, P.; Paulo, P. M. R.; Yu, K.; Xu, Q.-H.; Orrit, M. Chemical Interface Damping in Single Gold Nanorods and Its Near Elimination by Tip-Specific Functionalization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8352-8355.
- ³³ Wolf, S.; Tauber, R.N. Silicon Processing for the VLSI Era, Band 1. *Lattice Press* **2000**, 922 Seiten.
- ³⁴ Rai-Choudhury, P. (Editor). Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication. *SPIE Press* **1997**, 768 Seiten.
- ³⁵ D. P. Kern. Electron beam based nanofabrication: materials and applications. *Graduiertenkolloquium, Vortrag* **2007**, Uni Tübingen.
- ³⁶ Reimer, L. Scanning Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis. *Springer Verlag* **1985**, 457 Seiten.
- ³⁷ Kotera, M., Murata, K.; Nagami, K. Monte-Carlo Studies of Energie Straggling of Electrons in Solid. *Phys. Stat. Sol. (b)* **1986**, 133, 203.
- ³⁸ Campbell, S. A. Fabrication Engineering at the Micro- and Nanoscale (Oxford Series in Electrical and Computer Engineering). *Oxford Univ. Pr.* **2007**, 647 Seiten.
- ³⁹ D. P. Kern. Nanotechnologie II. Physik und Technologie der Halbleiter. *Skript* **2009**, 122 Seiten, Uni Tübingen.
- ⁴⁰ Lindhard, J. Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles. *Mat-fys. Medd.* **1965**, 34, 1-64.

-
- ⁴¹ Fleischer, M.; Zhang, D.; Braun, K.; Jäger, S.; Ehlich, R.; Häffner, M.; Stanciu, C.; Hörber, J. K. H.; Meixner, A. J.; Kern, D. P. Tailoring gold nanostructures for near-field optical applications. *Nanotechnology* **2010**, 21, 065301 (7).
- ⁴² Wilson, I. H.; Kidd, M. W. A study of cones developed by ion-bombardment of gold. *J. Mater. Sci.* **1971**, 6 (11), 1362-1366.
- ⁴³ Roth & Rau AG, Ionenstrahlätzenlage UniLab P, T 23099, Bedienungsanleitung, Stand 22.11.2002.
- ⁴⁴ Yasin, S.; Hasko, D. G.; Ahmed, H. Comparison of MIBK/IPA and water/IPA as PMMA developers for electron beam nanolithography. *Microelectron. Eng.* **2002**, 61-62, 745-753.
- ⁴⁵ Namatsu, H.; Takahashi, Y.; Yamazaki, K.; Yamaguchi, T.; Nagase, M.; Kurihara, K. Three-dimensional siloxane resist for the formation of nanopatterns with minimum linewidth fluctuations. *J. Vac. Sci. & Technol.* **1998**, 16, 69-76.
- ⁴⁶ Georgiev, Y. M.; Henschel, W.; Fuchs, A.; Kurz, H. Surface roughness of hydrogen silsesquioxane as a negative tone electron beam resist. *Vacuum* **2005**, 77, 117-123.
- ⁴⁷ Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. Solid State Physics. *Saunders College Publishing, New York* **1976**.
- ⁴⁸ Jackson, J. D. Classical Electrodynamics. *John Wiley & Sons, Inc.* **1998**, 832 Seiten.
- ⁴⁹ Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B.* **1972**, 6 (12), 4370-4379.
- ⁵⁰ Born, M.; Wolf, E. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. *Cambridge University Press* **1999**, 985 Seiten.
- ⁵¹ Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **2003**, 424, 824-830.
- ⁵² Kretschmann, E. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. *Z. Physik* **1971**, 241, 313-324.
- ⁵³ Novotny, L.; Hecht, B. Principles of Nano-Optics, 1 ed. *Cambridge University Press* **2006**; 558 Seiten.
- ⁵⁴ Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 267-297.
- ⁵⁵ Schertz, F. Nahfeld-induzierte Elektronenemissions-Mikrospektroskopie an stark gekoppelten Plasmonen und metallischen Mikrostrukturen. *Dissertation am Fachbereich Physik der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz* **2013**, Mainz.

-
- ⁵⁶ Rechberger, W.; Hohenau, A.; Leitner, A.; Krenn, J. R.; Lamprecht, B.; Aussenegg, F. R. Optical properties of two interacting gold nanoparticles. *Opt. Commun.* **2003**, 220, 137-141.
- ⁵⁷ Prodan, E.; Radloff, C.; Halas, N. J.; Nordlander, P. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures. *Science* **2003**, 302 (5644), 419-422.
- ⁵⁸ Sala, F. D.; D'Agostino, S. Handbook of Molecular Plasmonics. *Pan Stanford* **2013**, ISBN 9789814303200 - CAT# N10587, 498 Seiten.
- ⁵⁹ Nordlander, P.; Oubre, C.; Prodan, E.; Li, K.; Stockman, M. I. Plasmon hybridization in nanoparticle dimers. *Nano Lett.* **2004**, 4, 899-903.
- ⁶⁰ Jain, P. K.; El-Sayed, M. A. Plasmonic coupling in noble metal nanostructures. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 487, 153-164.
- ⁶¹ Jain, P. K.; Eustis, S.; El-Sayed, M. A. Plasmon Coupling in Nanorod Assemblies: Optical Absorption, Discrete Dipole Approximation Simulation, and Exciton-Coupling Model. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 18243-18253.
- ⁶² Jain, P. K.; Huang, W.; El-Sayed, M. A. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation. *Nano Lett.* **2007**, 7 (7), 2080-2088.
- ⁶³ Zuloaga, J.; Prodan, E.; Nordlander, P. Quantum Description of the Plasmon Resonances of a Nanoparticle Dimer. *Nano Lett.* **2009**, 9, 887-891.
- ⁶⁴ Marinica, D. C.; Kazansky, A. K.; Nordlander, P.; Aizpurua, J.; Borisov, A. G. Quantum Plasmonics: Nonlinear Effects in the Field Enhancement of a Plasmonic Nanoparticle Dimer. *Nano Lett.* **2012**, 12, 1333-1339.
- ⁶⁵ Mühlischlegel, P.; Eisler, H.-J.; Martin, O. J. F.; Hecht, B.; Pohl, D. W. Resonant optical antennas, *Science* **2005**, 308, 1607-1609.
- ⁶⁶ Messinger, J. B.; Ulrich von Raben, K.; Chang, R. K.; Barber, P. W. Local fields at the surface of noble-metal microspheres. *Phys. Rev. B* **1981**, 24, 649.
- ⁶⁷ Alonso-González, P.; Albella, P.; Neubrech, F.; Huck, C.; Chen, J.; Golmar, F.; Casanova, F.; Hueso, L. E.; Pucci, A.; Aizpurua, J.; Hillenbrand, R. Experimental Verification of the Spectral Shift between Near- and Far-Field Peak Intensities of Plasmonic Infrared Nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, 110, 203902 (6).
- ⁶⁸ Rubahn, H.-G. Nanophysik und Nanotechnologie. *Vieweg+Teubner Verlag* **2004**, 184 Seiten.
- ⁶⁹ Clavero, C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. *Nature Photon.* **2014**, 8, 95-103.

-
- 70 Wang, C.; Astruc, D. Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and clean energy conversion. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7188-7216.
- 71 Mooradian, A. Photoluminescence of Metals. *Phys. Rev. Lett.* **1969**, 22, 185-187.
- 72 Dulkeith, E.; Niedereichholz, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; von Plessen, G.; Gittins, D. I.; Mayya, K. S.; Caruso, F. Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 205424.
- 73 Diaspro, A.; Bianchini, P.; Vicidomini, G.; Faretta, M.; Ramoino, P.; Usai, C. Multi-photon excitation microscopy. *Biomed. Eng. Online* **2006**, 5, 36.
- 74 Boyd, G. T.; Yu, Z. H.; Shen, Y. R. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces. *Phys. Rev. B* **1986**, 33 (12), 7923-7936.
- 75 Beversluis, M. R.; Bouhelier, A.; Novotny, L. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 115433.
- 76 Hu, H.; Duan, H.; Yang, J. K.; Shen, Z. X. Plasmon-modulated photoluminescence of individual gold nanostructures. *ACS Nano* **2012**, 6, 10147-10155.
- 77 Smekal, A. Zur Quantentheorie der Dispersion. *Die Naturwissenschaften* **1923**, 11 (43), 873-875.
- 78 Raman, C. V.; Krishnan, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature* **1928**, 121, 501.
- 79 Fleischmann, M.; Hendra, P.J.; McQuillan, A.J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 163-166.
- 80 Moskovits, M. Surface-enhanced spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 783-826.
- 81 Kneipp, K.; Kneipp, H.; Kneipp, J. Surface-enhanced Raman scattering in local optical fields of silver and gold nanoaggregates – from single-molecule Raman spectroscopy to ultrasensitive probing in live cells. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39(7), 443-450.
- 82 Demchenko, A. P. Introduction to Fluorescence Sensing: Edition 2. *Springer Verlag*, **2015**, 794 Seiten.
- 83 Resch-Genger, U.; Grabolle, M.; Cavaliere-Jaricot, S.; Nitschke, R.; Nann, T. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nat Methods* **2008**, 5, 763-775.
- 84 Hoogenboom, J. P.; van Dijk, E. M. H. P.; Hernando, J.; van Hulst, N. F.; García-Parajó, M. F. Power-law-distributed dark states are the main pathway for photobleaching of single organic molecules. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 097401.
- 85 Chizhik, A. M.; Chizhik, A. I.; Meixner, A.J.; Schmidt, T.; Huisken, F. Fluorescence imaging and spectroscopy of single Si and SiO₂ nanoparticles using confocal microscopy.

-
- In: BONSAI Project Symposium: Breakthroughs in Nanoparticles for Bio-Imaging, (Ed.) Borsella, E. *AIP Conference Proceedings 1275, American Inst. of Physics* **2010**, 63-70.
- ⁸⁶ Rosi, N. L.; Mirkin, C. A. Nanostructures in Biodiagnostics. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1547-1562.
- ⁸⁷ Geddes, C. D. (Ed.). Reviews in Plasmonics (Book 2010). *Springer Verlag, New York* **2012**, 334 Seiten.
- ⁸⁸ Coluccio, M. L.; Das, G.; Mecarini, F.; Gentile, F.; Pujia, A.; Bava, L.; Tallerico, R.; Candeloro, P.; Liberale, C.; De Angelis, F.; Di Fabrizio, E. Silver-based surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate fabrication using nanolithography and site selective electroless deposition. *Microelectron. Eng.* **2009**, 86, 1085-1088.
- ⁸⁹ Kulakovich, O.; Strekal, N.; Yaroshevich, A.; Maskevich, S.; Gaponenko, S.; Nabiev, I.; Woggon, U.; Artemyev, M. Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids. *Nano Lett.* **2002**, 2, 12, 1449-1452.
- ⁹⁰ Szunerits, S.; Boukherroub, R. Sensing using localised surface plasmon resonance sensors. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8999-9010.
- ⁹¹ Haes, A. J.; Zou, S.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. Nanoscale Optical Biosensor: Short Range Distance Dependence of the Localized Surface Plasmon Resonance of Noble Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 6961-6968.
- ⁹² Park, W. M.; Choi, B. G.; Huh, Y. S.; Hong, W. H.; Lee, S. Y.; Park, T. J. Facile functionalization of colloidal gold nanorods by the specific binding of an engineered protein that is preferred over CTAB bilayers. *Chem. Plus. Chem.* **2013**, 78(1), 48-51.
- ⁹³ Lereu, A. L.; Hoogenboom, J. P.; van Hulst, N. F. Gap nanoantennas toward molecular plasmonic devices. *Int. J. Opt.* **2012**, 502930 (19).
- ⁹⁴ Do, J.; Schreiber, R.; Lutich, A. A.; Liedl, T.; Rodríguez-Fernández, J.; Feldmann, J. Design and Optical Trapping of a Biocompatible Propeller-like Nanoscale Hybrid. *Nano Lett.* **2012**, 12, 5008-5013.
- ⁹⁵ Kasera, S.; Biedermann, F.; Baumberg, J. J.; Scherman, O. A.; Mahajan, S. Quantitative SERS Using the Sequestration of Small Molecules Inside Precise Plasmonic Nanoconstructs. *Nano Lett.* **2012**, 12, 5924-5928.
- ⁹⁶ Wang, Q.; Wang, H.; Lin, C.; Sharma, J.; Zou, S.; Liu, Y. Photonic interaction between quantum dots and gold nanoparticles in discrete nanostructures through DNA directed self-assembly. *Chem. Commun* **2010**, 46, 240-242.

-
- ⁹⁷ Seo, J.; Fudala, R.; Kim, W.-J.; Rich, R.; Tabibi, B.; Cho, H.; Gryczynski, Z.; Gryczynski, I.; Yu, W. Hybrid optical materials of plasmon-coupled CdSe/ZnS coreshells for photonic applications. *Opt Mater Express*. **2012**, 2(8), 1026-1039.
- ⁹⁸ Farahani, J. N.; Pohl, D. W.; Eisler, H.-J.; Hecht, B. Single Quantum Dot Coupled to a Scanning Optical Antenna: A Tunable Superemitter. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 017402(4).
- ⁹⁹ Hayazawa, N.; Inouye, Y.; Sekkat, Z.; Kawata, S. Near-field Raman scattering by a metalized tip. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 335, 369-374.
- ¹⁰⁰ Li, M.; Cushing, S. K.; Wang, Q.; Shi, X.; Hornak, L. A.; Hong, Z.; Wu, N. Size-Dependent Energy Transfer between CdSe/ZnS Quantum Dots and Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2125-2129.
- ¹⁰¹ Meixner, A. J.; Jäger, R.; Jäger, S.; Bräuer, A.; Scherzinger, K.; Fulmes, J.; zur Oven Krockhaus, S.; Gollmer, D. A.; Kern, D. P.; Fleischer, M. Coupling single quantum dots to plasmonic nanocones: optical properties. *Farad. Discuss.* **2015**, 184, 321-337.
- ¹⁰² Kern, A. M.; Zhang, D.; Brecht, M.; Chizhik, A. I.; Failla, A. V.; Wackenhut, F.; Meixner, A. J. Enhanced single-molecule spectroscopy in highly confined optical fields: from $\lambda/2$ -Fabry-Pérot resonators to plasmonic nano-antennas. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1263-1286.
- ¹⁰³ Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14-19.
- ¹⁰⁴ Kern, A. M.; Meixner A. J.; Martin, O. J. F. Molecule-Dependent Plasmonic Enhancement of Fluorescence and Raman Scattering near Realistic Nanostructures. *ACS Nano* **2012**, 6, 9828-9836.
- ¹⁰⁵ Otto, A., in Light Scattering in Solids IV. Electronic Scattering, Spin Effects, SERS and Morphic Effects, Cardona, M. and Guntherodt, G, (Eds.) *Springer Verlag, Berlin*, **1984**, 289-418.
- ¹⁰⁶ Agarwal, G. S. Vacuum-field Rabi oscillations of atoms in a cavity. *J. Opt. Soc. Am. B* **1985**, 2, 480-485.
- ¹⁰⁷ Katardjiev I. V.; Carter, G.; Nobes, M. J.; Smith, R. Precision modeling of the mask-substrate evolution during ion etching. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1988**, 6, 2443-2450.
- ¹⁰⁸ Halpern, A. R.; Corn, R. M. Lithographically Patterned Electrodeposition of Gold, Silver, and Nickel Nanoring Arrays with Widely Tunable Near-Infrared Plasmonic Resonances. *ACS Nano*, **2013**, 7(2), 1755-1762.
- ¹⁰⁹ Zhang, J.; Li, Y.; Zhang, X.; Yang, B. Colloidal Self-Assembly Meets Nanofabrication: From Two-Dimensional Colloidal Crystals to Nanostructure Arrays. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4249-4269.

-
- ¹¹⁰ Lerond, T.; Proust, J.; Yockell-Lelièvre, H.; Gérard, D.; Plain, J. Self-Assembly of Metallic Nanoparticles into Plasmonic Rings. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 123110.
- ¹¹¹ Kim, S.; Jung, J.-M.; Choi, D.-G.; Jung, H.-T.; Yang, S.-M. Patterned Arrays of Au Rings for Localized Surface Plasmon Resonance. *Langmuir* **2006**, *22*, 7109-7112.
- ¹¹² Yan, F.; Goedel, W. A. Preparation of Mesoscopic Gold Rings Using Particle Imprinted Templates. *Nano Lett.* **2004**, *4* (7), 1193-1196.
- ¹¹³ Zhou, L.; Fu, X.-F.; Yu, L.; Zhang, X.; Yu, X.-F.; Hao, Z.-H. Crystal Structure and Optical Properties of Silver Nanorings. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 153102(3).
- ¹¹⁴ Stern, J. Silver Nanorings: Nanofabrication and Optical Properties. *NNIN REU Research Accomplishments* **2006**, Optics, 106-107.
- ¹¹⁵ Jiang, H.; Sabarinathan, J. Effects of Coherent Interactions on the Sensing Characteristics of Near-Infrared Gold Nanorings. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15243-15250.
- ¹¹⁶ Ruffino, F.; Crupi, I.; Simone, F.; Grimaldi, M. G. Formation and Evolution of Self-Organized Au Nanorings on Indium-Tin-Oxide Surface. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 023101(3).
- ¹¹⁷ Cai, Y.; Li, Y.; Nordlander, P.; Cremer, P. S. Fabrication of Elliptical Nanorings with Highly Tunable and Multiple Plasmonic Resonances. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4881-4888.
- ¹¹⁸ Chang, Y.-T.; Tzuang, D.-C.; Wu, Y.-T.; Chan, C.-F.; Ye, Y.-H.; Hung, T.-H.; Chen, Y.-F.; Lee, S.-C. Surface Plasmon on Aluminum Concentric Rings Arranged in a Long-Range Periodic Structure. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 253111(3).
- ¹¹⁹ Singh, D. K.; Krotkov, R. V.; Xiang, H.; Xu, T.; Russell, T. P.; Tuominen, M. T. Arrays of Ultrasmall Metal Rings. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 245305(6).
- ¹²⁰ Escrig, J.; Landeros, P.; Altbir, D.; Bahiana, M.; d'Albuquerque e Castro, J. Magnetic Properties of Layered Nanorings. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 132501(3).
- ¹²¹ Chang, Y.-T.; Ye, Y.-H.; Tzuang, D.-C.; Wu, Y.-T.; Yang, C.-H.; Chan, C.-F.; Jiang, Y.-W.; Lee, S.-C. Localized Surface Plasmons in Al/Si Structure and Ag/SiO₂/Ag Emitter with Different Concentric Metal Rings. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 233109(3).
- ¹²² Jung, K.-Y.; Teixeira, F. L.; Reano, R. M. Au/SiO₂ Nanoring Plasmon Waveguides at Optical Communication Band. *J. Lightwave Technol.* **2007**, *25* (9), 2757-2765.
- ¹²³ Gong, H.-M.; Zhou, L.; Su, X.-R.; Xiao, S.; Liu, S.-D.; Wang, Q.-Q. Illuminating Dark Plasmons of Silver Nanoantenna Rings to Enhance Exciton-Plasmon Interactions. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 298-303.
- ¹²⁴ Tsai, C.-Y.; Lu, S.-P.; Lin, J.-W.; Lee, P.-T. High Sensitivity Plasmonic Index Sensor Using Slablike Gold Nanoring Arrays. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 153108(3).

-
- ¹²⁵ Gantzounis, G.; Stefanou, N.; Papanikolaou, N. Optical properties of periodic structures of metallic nanodisks. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 035101.
- ¹²⁶ Chen, H.; Shao, L.; Li, Q.; Wang, J. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2679-2724.
- ¹²⁷ Hanson, L.; Lin, Z. C.; Xie, C.; Cui, Y.; Cui, B. Characterization of the Cell–Nanopillar Interface by Transmission Electron Microscopy. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5815–5820.
- ¹²⁸ Gao, H.; Liu, C.; Jeong, H. E.; Yang, P. Plasmon-Enhanced Photocatalytic Activity of Iron Oxide on Gold Nanopillars. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1, 234-240.
- ¹²⁹ Shin, C.; Shin, W.; Hong, H-G. Electrochemical fabrication and electrocatalytic characteristics studies of gold nanopillar array electrode (AuNPE) for development of a novel electrochemical sensor. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 720-728.
- ¹³⁰ Nagel, P. M.; Robinson, J. S.; Harteneck, B. D.; Pfeifer, T.; Abel, M. J.; Prell, J.S.; Neumark, D. M.; Kaindl, R. A.; Leone, S. R. Surface plasmon assisted electron acceleration in photoemission from gold nanopillars. *Chem. Phys.* **2013**, *414*, 106-111.
- ¹³¹ Nakamoto, K.; Kurita, R.; Niwa, O. Arrays of Metallic Nanopillars in Holes For Plasmonic Devices. *15th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, USA* **2011**, 1786-1788.
- ¹³² Fredriksson, H.; Alaverdyan, Y.; Dmitriev, A.; Langhammer, C.; Sutherland, D. S.; Zäch, M.; Kasemo, B. Hole-Mask Colloidal Lithography. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4297-4302.
- ¹³³ Horrer, A.; Schäfer, C.; Broch, K.; Gollmer, D. A.; Rogalski, J.; Fulmes, J.; Zhang, D.; Meixner, A. J.; Schreiber, F.; Kern, D. P.; Fleischer, M. Parallel Fabrication of Plasmonic Nanocone Sensing Arrays. *Small* **2013**, *9* (23), 3987-3992.
- ¹³⁴ Kontio, J. M.; Simonen, J.; Tommila, J.; Pessa, M. Arrays of metallic nanocones fabricated by UV-nanoimprint lithography. *Microelectron. Eng.* **2010**, *87*, 1711-1715.
- ¹³⁵ Fleischer, M.; Stade, F.; Heeren, A.; Häffner, M.; Braun, K.; Stanciu, C.; Ehlich, R.; Hörber, J. K. H.; Meixner, A. J.; Kern, D. P. Nanocones on transparent substrates for investigations in scanning probe microscopes. *Microelectron. Eng.* **2009**, *86*, 1219-1221.
- ¹³⁶ Fleischer, M.; Weber-Bargioni, A.; Altoe, M. V. P.; Schwartzberg, A. M.; Schuck, P. J.; Cabrini, S.; Kern, D. P. Gold Nanocone Near-Field Scanning Optical Microscopy Probes. *ACS Nano* **2011**, *5*(4), 2570-2579.
- ¹³⁷ Gollmer, D. A.; Schäfer, C.; Fulmes, J.; Horrer, A.; Kern, D. P.; Fleischer, M. Surface passivation and dark field spectroscopy of metallic nanocones, Poster DPG **2012**, Berlin
- ¹³⁸ Zhan, Q. Cylindrical Vector Beams: from Mathematical Concepts to Applications. *Adv. Opt. Photon.* **2009**, *1*, 1-57.

-
- ¹³⁹ Youngworth K. S.; Brown T.G. Focusing of high numerical aperture cylindrical-vector beams. *Opt. Express* **2000**, 7 (2), 77-87.
- ¹⁴⁰ Fleischer, M.; Stanciu, C.; Stade, F.; Stadler, J.; Braun, K.; Heeren, A.; Haeffner, M.; Kern, D. P.; Meixner, A. J. Three-Dimensional Optical Antennas: Nanocones in an Apertureless Scanning Near-Field Microscope. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 111114(3).
- ¹⁴¹ Stadler, J.; Stanciu, C.; Stupperich, C.; Meixner, A. J. Tighter focusing with a parabolic mirror. *Opt. Lett.* **2008**, 33 (7), 681-683.
- ¹⁴² Jäger, S.; Kern, A. M.; Hentschel, M.; Jäger, R.; Braun, K.; Zhang, D.; Giessen, H.; Meixner, A. J., Au Nanotip as Luminescent Near-Field Probe. *Nano Lett.* **2013**, 13, 3566–3570.
- ¹⁴³ Jäger, S. Symmetry matching excitation of rotational symmetric plasmonic nanostructures. *Dissertation des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen* **2013**, Tübingen.
- ¹⁴⁴ Pelton, M.; Aizpurua, J.; Bryant, G. Metal-Nanoparticle Plasmonics. *Laser & Photon. Rev.* **2008**, 2 (3), 136-159.
- ¹⁴⁵ Anker, J. N.; Hall, W. P.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P. Biosensing with Plasmonic Nanosensors. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 442-453.
- ¹⁴⁶ Novotny, L.; Stranick, S. J. Near-Field Optical Microscopy and Spectroscopy with Pointed Probes. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, 57, 303-331.
- ¹⁴⁷ Consonni, M.; Hazart, J.; Léron del, G. Fabry–Pérot-Type Enhancement in Plasmonic Visible Nanosource. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 051105(3).
- ¹⁴⁸ Zheludev, N. I.; Prosvirnin, S. L.; Papasimakis, N.; Fedotov, V. A. Lasing Spaser. *Nat. Photonics* **2008**, 2, 351-354.
- ¹⁴⁹ Cao, L.; Panoiu, N. C.; Bhat, R. D. R.; Osgood, R.M. Surface Second-Harmonic Generation from Scattering of Surface Plasmon Polaritons from Radially Symmetric Nanostructures. *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 235416(13).
- ¹⁵⁰ Funston, A. M.; Novo, C.; Davis, T. J.; Mulvaney, P. Plasmon Coupling of Gold Nanorods at Short Distances and in Different Geometries. *Nano Lett.* **2009**, 9 (4), 1651-1658.
- ¹⁵¹ Chen, S.; Svedendahl, M.; Käll, M.; Gunnarsson, L.; Dmitriev, A. Ultrahigh Sensitivity Made Simple: Nanoplasmonic Label-Free Biosensing with an Extremely Low Limit-of-Detection for Bacterial and Cancer Diagnostics. *Nanotechnology* **2009**, 20, 434015(9).
- ¹⁵² Blaber, M. G.; Arnold, M. D.; Ford, M. J. Search for the Ideal Plasmonic Nanoshell: The Effects of Surface Scattering and Alternatives to Gold and Silver. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 3041-3045.

-
- ¹⁵³ Galarreta, B. C.; Harté, E.; Marquestaut, N.; Norton, P.R.; Lagugné-Labarthe, F. Plasmonic Properties of Fischer's Patterns: Polarization Effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 6810-6816.
- ¹⁵⁴ Fischer, H.; Martin, O. J. F. Engineering the Optical Response of Plasmonic Nanoantennas. *Opt. Express* **2008**, 16 (12), 9144-9154.
- ¹⁵⁵ Liu, S. D.; Zhang, Z. S.; Wang, Q. Q. High Sensitivity and Large Field Enhancement of Symmetry Broken Au Nanorings: Effect of Multipolar Plasmon Resonance and Propagation. *Opt. Express* **2009**, 17 (4), 2906-2917.
- ¹⁵⁶ Suarez, M. A.; Grosjean, T.; Charrat, D.; Courjon, D. Nanoring as a Magnetic or Electric Field Sensitive Nano-Antenna for Near-Field Optics Applications. *Opt. Commun.* **2007**, 270, 447-454.
- ¹⁵⁷ Babayan, Y.; McMahon, J. M.; Li, S.; Gray, S. K.; Schatz, G. C.; Odom, T. W. Confining Standing Waves in Optical Corrals. *ACS Nano* **2009**, 3 (3), 615-620.
- ¹⁵⁸ Hao, F.; Larsson, E. M.; Ali, T. A.; Sutherland, D. S.; Nordlander, P. Shedding light on dark plasmons in gold nanorings. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 458, 262-266.
- ¹⁵⁹ Castaño, F. J.; Ross, C. A.; Frandsen, C.; Eilez, A.; Gil, D.; Smith, H. I.; Redjda, M.; Humphrey, F. B. Metastable states in magnetic nanorings. *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 184425(5);
- ¹⁶⁰ Larsson, E. M.; Alegret, J.; Kaell, M.; Sutherland, D. S. Sensing Characteristics of NIR Localized Surface Plasmon Resonances in Gold Nanorings for Application as Ultrasensitive Biosensors. *Nano Lett.* **2007**, 7 (5), 1256-1263.;
- ¹⁶¹ Holmgaard, T.; Chen, Z.; Bozhevolnyi, S. I.; Markey, L.; Dereux, A. Dielectric-Loaded Plasmonic Waveguide-Ring Resonators. *Opt. Express* **2009**, 17 (4), 2968-2975.
- ¹⁶² Ye, J.; Van Dorpe, P.; Lagae, L.; Maes, G.; Borghs, G. Observation of Plasmonic Dipolar Anti-bonding Mode in Silver Nanoring Structures. *Nanotechnology* **2009**, 20, 465203(6).
- ¹⁶³ Near, R.; Tabor, C.; Duan, J.; Pachter, R.; El-Sayed, M. Pronounced Effects of Anisotropy on Plasmonic Properties of Nanorings Fabricated by Electron Beam Lithography. *Nano Lett.* **2012**, 12, 2158-2164.
- ¹⁶⁴ Fulmes, J.; Gollmer, D. A.; Jäger, S.; Schäfer, C.; Horrer, A.; Zhang, D.; Adam, P.-M.; Meixner, A. J.; Kern, D. P.; Fleischer, M. Mapping the electric field distribution of tightly focused cylindrical vector beams with gold nanorings. *Opt. Express* **2018**, Manuscript ID: 323412.
- ¹⁶⁵ Refractive Index Database, <<http://refractiveindex.info>>. Retrieved on Jan. 01, **2012**

-
- ¹⁶⁶ Long, N. N.; Vu, L. V.; Kiem, C. D.; Doanh, S. C.; Nguyet, C. T.; Hang, P. T.; Thien, N. D.; Quynh, L. M. Synthesis and optical properties of colloidal gold nanoparticles. *J Phys. Conf. Ser.* **2009**, 187, 012026.
- ¹⁶⁷ Sherry, L. J.; Jin, R.; Mirkin, C. A.; George C. Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Triangular Nanoprisms. *Nano Lett.* **2006**, 6, 9, 2060-2065.
- ¹⁶⁸ Yang, Y.; Dai, H. T.; Sun, X. W. Split ring aperture for optical magnetic field enhancement by radially polarized beam. *Opt. Express* **2013**, 21(6), 6845-6850.
- ¹⁶⁹ Scheuer, J. Ultra-high enhancement of the field concentration in Split Ring Resonators by azimuthally polarized excitation. *Opt. Express* **2011**, 19(25), 25454-25464.
- ¹⁷⁰ Clark, A. W.; Glidle, A.; Cumming, D. R. S.; Cooper, J. M. Plasmonic Split-Ring Resonators as Dichroic Nanophotonic DNA Biosensors. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(48), 17615-17619.
- ¹⁷¹ Luk'yanchuk, B.; Zheludev, N. I.; Maier, S. A.; Halas, N.J.; Nordlander, P.; Giessen, H.; Chong, C. T. The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials. *Nat. Mater.* **2010**, 9, 707-715.
- ¹⁷² Zhang, S.; Genov, D. A.; Wang, Y.; Liu, M.; Zhang, X. Plasmon-Induced Transparency in Metamaterials. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 047401.
- ¹⁷³ Verellen, N.; Sonnefraud, Y.; Sobhani, H.; Hao, F.; Moshchalkov, V. V.; Van Dorpe, P.; Nordlander, P.; Maier, S. A. Fano Resonances in Individual Coherent Plasmonic Nanocavities. *Nano Lett.* **2009**, 9, 4, 1663-1667.
- ¹⁷⁴ Chen, S.; Svedendahl, M.; Van Duyne, R. P.; Käll, M. Plasmon-Enhanced Colorimetric ELISA with Single Molecule Sensitivity. *Nano Lett.* **2011**, 11, 1826-1830.
- ¹⁷⁵ Lis, D.; Caudano, Y.; Henry, M.; Demoustier-Champagne, S.; Ferain, E.; Cecchet, F. Selective Plasmonic Platforms Based on Nanopillars to Enhance Vibrational Sum-Frequency Generation Spectroscopy. *Adv. Opt. Mater.* **2013**, 1, 244-255.
- ¹⁷⁶ Wurtz, G. A.; Dickson, W.; O'Connor, D.; Atkinson, R.; Hendren, W.; Evans, P.; Pollard, R.; Zayats, A. V. Guided plasmonic modes in nanorod assemblies: strong electromagnetic coupling regime. *Opt. Express* **2008**, 16, 10, 7460-7470.
- ¹⁷⁷ Huang, X.; Neretina, S.; El-Sayed, M. A. Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications. *Adv Mater.* **2009**, 21(48), 4880-4910.
- ¹⁷⁸ Liz-Marzan, L. M. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir* **2006**, 22, 32-41.

-
- ¹⁷⁹ Schäfer, C.; Gollmer, D. A.; Horrer, A.; Fulmes, J.; Weber-Bargioni, A.; Cabrini, S.; Schuck, P.J.; Kern, D. P.; Fleischer, M. A single particle plasmon resonance study of 3D conical nanoantennas. *Nanoscale* **2013**, 5, 7861.
- ¹⁸⁰ Fulmes, J.; Schäfer, C.; Kern, D. P.; Adam, P.-M.; Fleischer, M. Three-dimensional analysis of the plasmonic modes of nanocones. *in Bearbeitung*.
- ¹⁸¹ Hennessy, K.; Badolato, A.; Petroff, P. M.; Hu, E. Positioning photonic crystal cavities to single InAs quantum dots. *Photon. Nanostruct. - Fundam. Appl.* **2004**, 2 (2), 65-72.
- ¹⁸² Wang, C. J.; Huang, L.; Parviz, B. A.; Lin, L. Y. Subdiffraction photon guidance by quantum-dot cascades. *Nano Lett.* **2006**, 6 (11), 2549–2553.
- ¹⁸³ Huffaker, D. L.; Park, G.; Zou, Z.; Shchekin, O. B.; Deppe, D. G. 1.3 μm room-temperature GaAs-based quantum-dot laser. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2564.
- ¹⁸⁴ Fushman, I.; Englund, D.; Faraon, A.; Stoltz, N.; Petroff, P.; Vuckovic, J. Controlled Phase Shifts with a Single Quantum Dot. *Science* **2008**, 320, 769-772.
- ¹⁸⁵ Engheta, N. Circuits with Light at Nanoscales: Optical Nanocircuits Inspired by Metamaterials. *Science* **2007**, 317, 1698-1702.
- ¹⁸⁶ Yang, P.; Kawasaki, K.; Ando, M.; Murase, N. Au/SiO₂/QD core/shell/shell nanostructures with plasmonic-enhanced Photoluminescence. *J. Nanopart Res.* **2012**, 14, 1025.
- ¹⁸⁷ Heydari, E.; Greco, T.; Stumpe, J. Enhancement of QDs photoluminescence by localized surface plasmon effect of Au-NPs. *Proc. SPIE 8424, Nanophotonics IV, 842436* (April 30, **2012**); doi:10.1117/12.922778.
- ¹⁸⁸ Huisken, F.; Amans, D.; Ledoux, G.; Hofmeister, H.; Cichos, F.; Martin, J. Nanostructuring with visible-light-emitting silicon nanocrystals. *New J. Phys.* **2003**, 5, 10.1–10.10.
- ¹⁸⁹ Huang, B. X.; Kim, H.-Y.; Dass, C. Probing three-dimensional structure of bovine serum albumin by chemical cross-linking and mass spectrometry. *J. Amer. Soc. for Mass Spec.* **2004**, 15, 1237-1247.
- ¹⁹⁰ Wischke, C.; Borchert, H. H. Fluorescein isothiocyanate labelled bovine serum albumin (FITC-BSA) as a model protein drug: opportunities and drawbacks. *Pharmazie* **2006**, 61(9), 770-4.
- ¹⁹¹ Joshi, P.; Chakraborty, S.; Dey, S.; Shanker, V.; Ansari, Z. A.; Singh, S. P.; Chakrabarti, P. Binding of chloroquine–conjugated gold nanoparticles with bovine serum albumin. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 355, 402-409.

-
- ¹⁹² Jin, L.-H.; Li, S.-M.; Kwon, B.-J.; Cho, Y.-H. Quenching dynamics in CdSe/ZnS core/shell quantum dots-gold nanoparticle conjugates in aqueous solution. *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 124310.
- ¹⁹³ Song, J.-H.; Atay, T.; Shi, S.; Urabe, H.; Nurmikko, A. V. Large Enhancement of Fluorescence Efficiency from CdSe/ZnS Quantum Dots Induced by Resonant Coupling to Spatially Controlled Surface Plasmons. *Nano Lett.* **2005**, 5, 8.
- ¹⁹⁴ Chen, C.-W.; Wang, C.-H.; Cheng, C.-C.; Wei, C.-M.; Chen, Y.-F. Surface Plasmon Induced Optical Anisotropy of CdSe Quantum Dots on Well-Aligned Gold Nanorods Grating. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 1520.1523.
- ¹⁹⁵ Hasegawa, T.; Takeya, J. Organic field-effect transistors using single crystals. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, 10, 024314 (16).
- ¹⁹⁶ Anger, F.; Scholz, R.; Adamski, E.; Broch, K.; Gerlach, A.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Schreiber, F. Optical properties of fully and partially fluorinated rubrene in films and solution. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102, 013308.
- ¹⁹⁷ Weinberg-Wolf, J. R.; McNeil, L.E.; Liu, S.; Kloc, C. Evidence of low intermolecular coupling in rubrene single crystals by Raman scattering. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2007**, 19, 276204 (15).
- ¹⁹⁸ Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103-1169.
- ¹⁹⁹ Hrelescu, G.-A. Optische und mechanische Manipulation plasmonischer Heißpunkte an Goldnanopartikelspitzen. *Dissertation der Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München* **2011**, München.
- ²⁰⁰ Creager, S. E.; Steiger, C. M. Conformational Rigidity in a Self-Assembled Monolayer of 4-Mercaptobenzoic Acid on Gold. *Langmuir* **1995**, 11, 1852-1854.
- ²⁰¹ Orendorff, C. J.; Gole, A.; Sau, T. K.; Murphy, C. J. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Self-Assembled Monolayers: Sandwich Architecture and Nanoparticle Shape Dependence. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 3261-3266.
- ²⁰² Talley, C. E.; Jackson, J. B.; Oubre, C.; Grady, N. K.; Hollars, C. W.; Lane, S. M.; Huser, T. R.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Surface-Enhanced Raman Scattering from Individual Au Nanoparticles and Nanoparticle Dimer Substrates. *Nano Lett.* **2005**, 5, 1569-1574.
- ²⁰³ Tlili, A.; Abdelghani, A.; Hleli, S.; Maaref, M. A. Electrical Characterization of a Thiol SAM on Gold as a First Step for the Fabrication of Immunosensors based on a Quartz Crystal Microbalance. *Sensors* **2004**, 4, 105-114.

-
- ²⁰⁴ Michota, A.; Kudelski, A.; Bukowska, J. Chemisorption of Cysteamine on Silver Studied by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Langmuir* **2000**, *16*, 10236-10242.
- ²⁰⁵ Grabarek, Z.; Gergely, J. Zero-length crosslinking procedure with the use of active esters. *Anal. Biochem.* **1990**, *185*, 131-135.
- ²⁰⁶ Protocol - EDC and Sulfo-NHS <<http://www.piercenet.com/>>. Retrieved on Apr. 10, **2014**.
- ²⁰⁷ Sperling, R. A.; Parak, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, *368*, 1333-1383.
- ²⁰⁸ Daud, N.; Yusof, N.A.; Tee, T. W. Development of Electrochemical Sensor for Detection of Mercury by Exploiting His-Phe-His-Ala-His-Phe-Ala-Phe Modified Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2011**, *6*, 2798-2807.
- ²⁰⁹ Hugall, J. T.; Baumberg, J. J.; Mahajan, S. Surface-enhanced Raman spectroscopy of CdSe quantum dots on nanostructured plasmonic surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 141111.
- ²¹⁰ Loboda, M. J.; Toskey, G. A. Understanding hydrogen silsesquioxane-based dielectric film processing. *Solid State Technol.* **1998**, *41*, 99.
- ²¹¹ Yang, C.-C.; Chen, W.-C. The structures and properties of hydrogen silsesquioxane (HSQ) films produced by thermal curing. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1138-1141.
- ²¹² Nezhad, M. P.; Bondarenko, O.; Khajavikhan, M.; Simic, A.; Fainman, Y. Etch-free low loss silicon waveguides using hydrogen silsesquioxane oxidation masks. *Opt. Express* **2011**, *19* (20), 18827.
- ²¹³ Wensorra, J. Quantentransport in III-V-Halbleiternanosäulen. *Dissertation der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen Universität* **2009**, Aachen.
- ²¹⁴ http://www.cnf.cornell.edu/cnf_process_ebl_resists.html
- ²¹⁵ Johnstone, R. W. Self-sacrificial Surface-micromachining using Poly(methyl methacrylate). *Ph.D. Thesis, Simon Fraser University*, **2008**, Kanada.
- ²¹⁶ http://www.microresist.de/produkte/positiv_photoresiste/uebers_pos_de.htm
- ²¹⁷ Huffaker, D. L.; Park, G.; Zou, Z.; Shchekin, O. B.; Deppe, D. G. 1.3 μm room-temperature GaAs-based quantum-dot laser. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2564.
- ²¹⁸ Henry, A.-I.; Bingham, J. M.; Ringe, E.; Marks, L. D.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. Correlated Structure and Optical Property Studies of Plasmonic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (19), 9291-9305.
- ²¹⁹ Fulmes, J.; Jäger, R.; Bräuer, A.; Schäfer, C.; Jäger, S.; Gollmer, D. A.; Horrer, A.; Nadler, A.; Chassé, T.; Zhang, D.; Meixner, A. J.; Kern, D. P.; Fleischer, M. Self-aligned

-
- placement and detection of quantum dots on the tips of individual conical plasmonic nanostructures. *Nanoscale* **2015**, 7(35), 14691-14696.
- ²²⁰ Bera, D.; Qian, L.; Tseng, T.-K.; Holloway, P. H. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. *Materials* **2010**, 3, 2260-2345.
- ²²¹ Cohen-Hoshen, E.; Bryant, G. W.; Pinkas, I.; Sperling, J.; Bar-Joseph, I. Exciton-Plasmon Interactions in Quantum Dot-Gold Nanoparticle Structures. *Nano Lett.* **2012**, 12, 4260-4264.
- ²²² Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 113002.
- ²²³ Ratchford, D.; Shafiei, F.; Kim, S.; Gray, S. K.; Li, X. Manipulating Coupling between a Single Semiconductor Quantum Dot and Single Gold Nanoparticle. *Nano Lett.* **2011**, 11(3), 1049-1054.
- ²²⁴ Zhu, L.; Samudrala, S.; Stelmakh, N.; Vasilyev, M. Spontaneous decay of CdSe/ZnS core-shell quantum dots at the air-dielectric interface. *Opt. Express* **2012**, 20(3), 3144-3151.
- ²²⁵ Christen, H. R. Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. *Salle Verlag* **1996**, 756 Seiten.