

***Bow-tie*-Nanoantennen mit variablen Abständen im
sub-10 nm- und quantenmechanischen Regime**

Dissertation

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

vorgelegt von
Florian Jakob Laible
aus Bietigheim-Bissingen

Tübingen
2019

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

Tag der mündlichen Qualifikation:	03.02.2020
Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Monika Fleischer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Alfred J. Meixner

We choose to [...] do [...] things, not because they are easy, but because they are hard, because that goal will serve to organize and measure the best of our energies and skills, because that challenge is one that we are willing to accept, one we are unwilling to postpone, and one which we intend to win [1].

John F. Kennedy; September 12, 1962

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Elektromagnetische Wellen	7
2.1.1	Entstehung elektromagnetischer Strahlung durch Hertzsche Dipole	9
2.2	Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit elektrischen Leitern	11
2.2.1	Drude-Sommerfeld-Modell	11
2.3	Plasmonen	13
2.3.1	Oberflächenplasmonen	13
2.3.2	Lokalisierte Oberflächenplasmonen	14
2.4	Plasmonische Antennen	16
2.4.1	Plasmonische Eigenschaften von BTs	17
2.4.2	Tunneleffekt	20
2.4.3	Tunneleffekt einzelner Teilchen	22
2.5	Bestimmung des Abstandes zwischen zwei Goldkontakten mithilfe des Tunneleffekts	23
2.5.1	Mechanisch kontrollierbare Bruchkontakte	23
2.5.2	Lichtinduzierte Effekte auf Einzelatom- und Tunnelkontakte	26
2.5.3	Einfluss des Tunneleffekts auf die Dimer-Kopplung	27
3	Prozesse und Methoden	29
3.1	Materialien	29
3.1.1	Polydimethylsiloxan (PDMS)	29
3.1.2	„Schott AS 87 eco“ Glas	31
3.1.3	Polyimid (PI)	31
3.1.4	Gold	31
3.1.5	Indiumzinnoxid (ITO)	33
3.2	Lacke für Elektronenstrahlithografie	33
3.2.1	Polymethylmethacrylat (PMMA)	33
3.2.2	„SX AR-N 8200“	34
3.3	Prozesse	34
3.3.1	Rotationsbeschichtung (<i>Spin-coating</i>)	34
3.3.2	Der Elektronenstrahlithografie <i>Lift-off</i> Prozess	35
3.3.3	Fokussiertes Heliumionenstrahl-Ätzen	39
3.4	Methoden	42

3.4.1	Dunkelfeldspektroskopie	42
3.4.2	FEM-Simulationen der plasmonischen Eigenschaften optischer Antennen	45
4	Stufenlose und reversible Veränderung der Lücke von plasmonischen Bow-tie Nanoantennen auf flexiblen Substraten	53
4.1	Fabrikation von BT Nanoantennen auf PDMS	54
4.2	Dunkelfeldspektroskopie	57
4.2.1	Messablauf	57
4.2.2	Messungen an Typ-1-Proben	61
4.2.3	Messungen an Typ-2-Proben	62
4.2.4	Vergleich der Messergebnisse mit der <i>Plasmonic-ruler-equation</i>	69
4.3	Simulationen der plasmonischen Eigenschaften von BTs auf flexiblen Substraten	72
4.3.1	Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messungen	75
4.4	Diskussion	75
5	Zeiteffiziente Herstellung von Nanostrukturen durch fokussiertes Heliumionenstrahl-Ätzen	77
5.1	Fabrikation	78
5.1.1	Herstellung und Transfer der SCGF	78
5.2	Nachbehandlung der Vorstrukturen durch HeFIB-Ätzen	79
5.3	Hergestellte Strukturen	81
5.3.1	Strukturen aus polykristallinen Vorstrukturen	81
5.3.2	Nanostrukturen aus einkristallinen Vorstrukturen	84
5.3.3	Adaption des <i>Scotch-tape-strip</i> -Prozesses auf SCGF	84
5.4	Diskussion	89
6	Sierpinski-Bow-tie Nanoantennen	95
6.1	Simulationen von Sierpinski-BTs	97
6.2	Hergestellte Strukturen	101
6.3	Charakterisierung der Antennen mittels Dunkelfeldspektroskopie	103
6.4	Diskussion	109
7	Erzeugung von Bow-ties mit ultra-kleinen Lücken mittels mechanisch kontrollierbarer Bruchkontakte	111
7.1	Optische Entkopplung der Nanostrukturen von den Zuleitungen	114
7.1.1	Einschnürungen in den Leiterbahnen	114
7.1.2	Seitliche Kontaktierung	118
7.1.3	Entkopplung durch transparente Kontaktierung	120
7.2	Bruchkontakte auf Metall-Polyimid-Substraten	123
7.3	Elektrische und optische Messungen an Bruchkontakten auf Polyimid	131
7.3.1	Biegeapparatur auf einem konfokalen Mikroskop	132

7.3.2	Elektrische Messungen	135
7.3.3	Kombinierte optische und elektrische Messungen	141
7.3.4	Optische Messungen mit 785 nm Laser	144
7.4	Herstellung von Bruchkontakten auf flexiblem Glas	146
7.4.1	MCBJ mit ITO-Leiterbahnen auf flexiblem Glas durch HeFIB-Ätzen	149
7.5	Optische Messungen an MCBJs auf flexiblem Glas	151
7.6	Von der <i>Break junction</i> zur <i>Strain junction</i>	153
7.7	Diskussion	155
8	Fazit	157
A	Prozessparameter Lacke	161
A.1	Rotationsbeschichtung	161
A.2	UV-Belichtung	161
A.3	Entwicklung oder Entfernung der Lacke	161
B	Belichtungsmuster	163
B.1	Belichtungsmuster für <i>Bow-ties</i>	163
B.2	Belichtungsmuster für Vorstrukturen	164
B.3	Belichtungsmuster für <i>Break junctions</i>	165
C	Waferfunktionalisierung	169
D	Parameter zur Herstellung von PI-Schichten	171
E	Parameter für Polyimid RIE	173
F	Zerstörte MCBJs	175
G	Betreute Abschlussarbeiten und Praktika	177
	Literaturverzeichnis	195

Abkürzungsverzeichnis

- AuFIB** – Gold focused ion beam
- APD** – Avalanche photo diode
- BT** – Bow-tie
- CCD** – Charge-coupled device
- CTP** – Charge transfer plasmon
- CMOS** – Complementary metal–oxide–semiconductor
- CW** – Continuous wave
- EBL** – Electron beam lithography
- ECP** – Exposure Control Program
- EDX** – Energy dispersive X-ray spectroscopy
- EELS** – Electron energy loss spectroscopy
- EM** – Elektromagnetisch
- ET** – Elastisches Tunneln
- F13-TCS** – 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl-Trichlorosilan
- FEM** – Finite element method
- FWHM** – Full width half maximum
- GaFIB** – Gallium focused ion beam
- GFIS** – Gas field ion source
- HeFIB** – Helium focused ion beam
- HIM** – Helium ion microscope
- HSL** – Hue, Saturation, Lightness
- HSQ** – Wasserstoffsilsesquioxan
- IET** – Inelastisches Tunneln
- ITO** – Indium tin oxide
- KOH** – Kaliumhydroxid
- LSPP** – Localized surface plasmon polariton
- MCBJ** – Mechanically controllable break junction

Abkürzungsverzeichnis

- MCSJ** – Mechanically controllable strain junction
- MIBK** – Methylisobutylketon
- NA** – Numerische Apertur
- NPVE** – NanoPatterning and Visualization Engine
- NSL** – Nanosphere lithography
- PAG** – Photoacid generator
- PC** – Polycrystalline
- PDMS** – Polydimethylsiloxan
- PEDOT:PSS** – Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) Polystyrolsulfonat
- PI** – Polyimid
- PML** – Perfectly matched layer
- PMMA** – Polymethylmethacrylat
- PRE** – Plasmonic-ruler-equation
- RGB** – Rot, Grün, Blau
- REM** – Rasterelektronenmikroskop
- RIE** – Reactive ion etching
- SCGF** – Single crystalline gold flake
- SERS** – Surface enhanced Raman spectroscopy
- SPP** – Surface plasmon polariton
- STM** – Scanning tunneling microscope
- TDDFT** – Time dependent density functional theory
- TE** – Transversal elektrisch
- TEM** – Transmissionselektronenmikroskop
- TERS** – Tip enhanced Raman spectroscopy
- TM** – Transversal magnetisch
- UV** – Ultraviolett
- UVL** – Ultraviolettlithografie

1 Einleitung

Aufgrund ihrer einzigartigen optischen Eigenschaften stehen plasmonische Nanostrukturen im Fokus der zeitgenössischen Forschung [2–5]. Plasmonische Nanopartikel wurden schon vor mehreren hundert Jahren eingesetzt, um Gläser hauptsächlich für Kirchenfenster zu färben [6, 7]. Warum jedoch Edelmetalle, die in die Glasschmelze gegeben werden, ein farbiges Glas erzeugen, war zu dieser Zeit unbekannt. Die Hersteller der Kirchenfenster setzten den Gläsern Gold zu, um rote Fenster zu erhalten. Wurde Silber als Supplement verwendet, entstanden gelbliche Gläser [8, 9]. Zudem konnte mit der Variation der Schmelztemperatur der Farbton verändert werden.

Heute wissen wir, dass sich im Glas Metallnanopartikel ausbilden, deren Durchmesser kleiner ist als die Wellenlänge des Lichts im optischen Spektralbereich. Die freien Elektronen der Partikel werden durch einfallendes Licht zu kollektiven Elektronenschwingungen, Plasmonpolaritonen, angeregt. Je nach Größe des Partikels können sich stehende Wellen unterschiedlicher Frequenz ausbilden. Diese oszillierenden Ladungsträger emittieren Licht, vornehmlich mit der Resonanzwellenlänge der Plasmonpolaritonen. Dies sorgt für den Farbeindruck der Glasscheibe.

Das Phänomen, das den Kirchenfenstern ihre Farbe verleiht, findet in der aktuellen Forschung Anwendung. Auch hier werden Nanostrukturen eingesetzt, um einer Oberfläche einen Farbeindruck zu verleihen. Durch Variation der Strukturgröße und ihrer Anordnung können verschiedene Farben, sogenannte strukturelle Farben, erzeugt werden [10–12]. Mit diesen strukturellen Farben können zum Beispiel miniaturisierte Farbbilder erzeugt werden [13], die als Fälschungssicherung eingesetzt werden [14]. In jüngster Vergangenheit konnten Pixel mit strukturellen Farben hergestellt werden, die durch Anlegen einer Spannung ihre Farbe ändern [15].

Neben der Größe, Form [16] und dem Material hängt die Resonanzfrequenz plasmonischer Nanoantennen stark vom Brechungsindex ihrer direkten Umgebung ab [17]. Selbst minimale Veränderungen wie die Anwesenheit eines Moleküls oder Proteins, lösen eine Verschiebung der Resonanzfrequenz aus, die spektrometrisch nachweisbar ist [18–20]. So können plasmonische Nanostrukturen als Biosensoren [21] zum Nachweis von Krankheitserreger, Antikörpern [22, 23], Krebszellen [24, 25] oder zur Detektion von Schadstoffen im Trinkwasser eingesetzt werden [26]. Die Vorteile von Detektoren, die auf physikalischen Prozessen beruhen, gegenüber chemischen Detektoren ist typischerweise eine höhere Lebenszeit und eine kleinere Bauform [27].

Um plasmonische Nanopartikel perfekt einsetzen zu können ist es wichtig, deren Eigenschaften und die Wechselwirkungen zu kennen und zu verstehen. Eine dieser Eigenschaften, die erst in jüngerer Vergangenheit entdeckt wurde, ist die Nahfeldverstärkung, die auftritt, wenn eine plasmonische Nanostruktur resonant angeregt wird [28]. Das verstärkte

1 Einleitung

Nahfeld entsteht, da kollektive Ladungsträgeroszillationen auftreten, wenn die Struktur optisch angeregt wird. Diese kollektive Bewegung sorgt auf der Oberfläche der Nanostruktur für Ladungsanhäufungen mit unterschiedlichen Vorzeichen. Das überhöhte Nahfeld ist ein evaneszentes Feld und fällt exponentiell, mit einer Zerfallskonstante von wenigen nm, mit dem Abstand zur Nanostruktur ab. Die Ausdehnung der Nahfelder ist viel kleiner als die Wellenlängen des anregenden Lichts. Die plasmonischen Nanostrukturen fokussieren somit Licht auf Bereiche, die um Größenordnungen kleiner sind als die Beugungsbegrenzung erlaubt [29]. Diese extraordinary Eigenschaft plasmonischer Nanostrukturen wird in der *Superresolution*-Mikroskopie verwendet [30], in der Fotovoltaik zur Erhöhung des Wirkungsgrades von organischen [31–33] als auch konventionellen Solarzellen [34] oder zur Trennung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff [3, 35]. Außerdem wird das überhöhte Nahfeld zur Verstärkung des Signals der Ramanstreuung bei der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie, engl.: *surface enhanced Raman spectroscopy* (SERS), sowie bei der spitzenverstärkten Raman-Spektroskopie, engl.: *tip enhanced Raman spectroscopy* (TERS), eingesetzt.

Sowohl bei SERS [36–40], als auch bei TERS [41] werden die überhöhten Nahfelder plasmonischer Nanostrukturen genutzt, um den Wirkungsquerschnitt der Ramanstreuung um mehrere Größenordnungen zu erhöhen. Die Verstärkung des Ramansignals steigt mit der Höhe des Nahfeldes an. Für ortsauflösende Verfahren wie *Superresolution*-Mikroskopie und TERS ist neben der Feldstärke auch das Feldvolumen entscheidend. Je kleiner das Volumen der erhöhten Nahfelder ist, desto besser ist die Ortsauflösung bei diesen Prozessen. Daher sollte eine darauf optimierte plasmonische Antenne ein möglichst hohes Nahfeld auf kleinem Raum aufweisen.

Die Stärke des Nahfeldes kann durch die geeignete Wahl der Antennengeometrie erhöht werden. So zeigt eine dreieckige Nanostruktur, die entlang der Winkelhalbierenden einer Ecke angeregt wird, ein höheres absolutes Nahfeld als eine kreisförmige Antenne gleichen Volumens [42]. Der Grund hierfür ist der *Lightning-Rod*-Effekt [43]. Die Verjüngung der Geometrie des Dreiecks zu Spitze hin fokussiert die kollektiv oszillierenden Ladungsträger. Das führt zu einer zusätzlichen Erhöhung der Ladungsträgerdichte an dieser Ecke. Das resultierende Nahfeld ist dadurch zusätzlich verstärkt.

Eine weitere Möglichkeit die Nahfelder zu verstärken, besteht im Einsatz von Systemen von Nanostrukturen. Werden zum Beispiel zwei identische kreisförmige Nanoantennen mit einem Abstand kleiner als der Durchmesser einer Struktur nebeneinander platziert, wechselwirken die Plasmonen beider Antennen [44, 45]. Dies geschieht am effektivsten, wenn der elektrische Feldvektor des anregenden Feldes beide Mittelpunkte durchschneidet und der Abstand der Strukturen möglichst klein, jedoch größer als 0,5 nm ist. Das resultierende Nahfeld zwischen den Strukturen übersteigt die Addition der Felder der einzelnen Antennen.

Dimere aus Dreiecken nutzen den *Lightning-Rod*-Effekt und die Kopplung der Nanostrukturen aus. Diese Antennenkonfiguration wird *Bow-tie* (BT) genannt, da die Form an einen Querbinder (Krawattenfliege) erinnert. Diese Antennen zeichnen sich durch extrem hohe Nahfelder aus, die sie in sehr kleine Volumina zwischen den Strukturen bündeln [46]. Sie werden deshalb häufig eingesetzt [37, 47–51]. Eine Variation dieser Antennenkonfiguration

sind BT Antennen, bei denen die Nanostrukturen aus Sierpinski-Fraktalen bestehen. Verglichen mit einer klassischen BT, auf deren Eigenschaften in Kap. 2.4.1 näher eingegangen wird, verspricht eine fraktale Geometrie bei gleicher Grundfläche und gleicher Lückengröße ein höheres Nahfeld in der Lücke und eine Rotverschiebung der Kopplungsmode [52].

Wird in einem Gedankenexperiment die Lücke zwischen den zwei Strukturen unter konstanter Anregung kontinuierlich verringert, steigt die Nahfeldverstärkung und die Kopplung bis zu einem bestimmten Punkt exponentiell an. Ist der kritische Abstand erreicht, treten vermehrt quantenmechanische Effekte auf, die zunächst die Kopplungseffekte schwächen und schlussendlich zusammenbrechen lassen, noch bevor die Nanostrukturen einen klassischen physikalischen Kontakt aufweisen [53].

Bislang gibt es nur wenige Arbeiten, die plasmonische Nanostrukturen mit Lückengrößen in diesem Regime experimentell untersuchen. Herausragende Veröffentlichungen sind [54] und [55], die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Die Abschwächung der Kopplung wurde erstmals durch die Annäherung zweier Rasterkraftmikroskop-Nadeln nachgewiesen. An den Spitzen der Nadeln befinden sich Goldnanokugeln. Die Spitzen werden mit Laserlicht beleuchtet und das gestreute Licht wird spektral untersucht. Zur Bestimmung der Lückengröße zwischen den Nadeln liegen beide auf unterschiedlichen Potenzialen und der fließende Tunnelstrom wird gemessen [54]. In einem weiteren Experiment werden Silberpartikel mit einem Durchmesser von 10 nm mittels eines fokussierten Elektronenstrahls eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) so manipuliert, dass sub-1 nm Abstände zwischen zwei Partikeln entstehen. Währenddessen werden mittels *Electron energy loss spectroscopy* (EELS) die plasmonischen Eigenschaften der Dimere überwacht [55]. Beide Experimente sind elegant, jedoch schwer zu reproduzieren. Zudem können sie schwer parallelisiert werden.

Eine Alternative zur Lithografie, mit der ebenfalls sehr kleine Lücken zwischen zwei plasmonischen Nanopartikeln erzeugt werden können, ist es, die Partikel nasschemisch wachsen zu lassen [56], diese dann mit Molekülen zu ummanteln und in einer Lösung auf ein Substrat aufzubringen. In einem stochastischen Prozess lagern sich die Partikel auf der Oberfläche an. So werden in [57, 58] mit Molekülen funktionalisierte Nanostrukturen verwendet. Die Längen der Moleküle definieren dann die Untergrenze der Lückengröße. Je nach verwendeten Molekülen betragen die Abstände zwischen 0,4 nm und 1,3 nm. Eine lithografische Methode, ultra-kleine Lücken zwischen Nanostrukturen herzustellen, wird in [59] vorgestellt. In [59] werden Dimere durch eine EBL Doppelbelichtung hergestellt. Die zwei Belichtungsmuster der Doppelbelichtung sind so aufeinander abgestimmt, dass Dimere mit graduell unterschiedlichen Lücken entstehen. Die kleinsten Lücken weisen dabei lediglich 0,2 nm auf.

Das Thema dieser Arbeit ist die Herstellung und optische Charakterisierung von BT Nanostrukturen mit möglichst kleinen Lücken. Sie wurde teilweise im Rahmen des DFG-Projekts FL670/7-1 durchgeführt. Der Titel des Projektantrags lautet ‚Mechanically controllable strain junctions: targeting quantum effects and strong plasmonic coupling in ultra-narrow gaps‘. Der Antrag wurde in Kooperation von Prof. Monika Fleischer der Arbeitsgruppe Fleischer und Dr. Kai Braun, der eine Untergruppe in der Arbeitsgruppe von Prof. Alfred J. Meixner in Tübingen leitet, gestellt. Das übergeordnete Ziel des Antrags und dieser Ar-

1 Einleitung

beit ist die Minimierung der Lückengröße zwischen zwei Nanostrukturen in das sub-1 nm Regime, wobei die Lückengröße mechanisch variierbar und die momentane Lückengröße quantifizierbar sein soll.

Um die Zielsetzung dieser Arbeit und des Projektantrags zu erreichen, werden verschiedene Verfahren entwickelt und geprüft, um den Abstand zwischen zwei Nanostrukturen zu vermindern und mechanisch kontrollierbar zu gestalten. Im sub-1 nm Bereich wird der Abstand zwischen den Nanostrukturen in situ durch die Messung des Tunnelstroms quantifiziert. Hierzu werden kontaktierte Nanostrukturen auf flexiblen Substraten entworfen und hergestellt. Durch die Flexibilität des Substrats kann der Abstand zwischen den Nanostrukturen variiert werden. Dies macht die Untersuchung der Einflüsse quantenmechanischer Effekte auf die plasmonischen Eigenschaften der Antenne möglich. Da die Struktur fest mit dem Substrat verbunden ist und bleibt, sind ihre mechanischen Freiheitsgrade auf eine Achse eingeschränkt. Damit ist das in dieser Arbeit entwickelte Experiment einfacher in der Durchführung, als vergleichbare in der Literatur beschriebene Experimente.

Außerdem eröffnet die Kombination aus elektrischer Kontaktierung und optischen Messungen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten zur Charakterisierung von Molekülen und 2D-Materialien. Mögliche Messungen umfassen Leitwertmessung unter unterschiedlicher Beleuchtung, oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie und der Einfluss von mechanischem Stress auf Leitfähigkeit oder Raman-Spektrum. Sämtliche Experimente sollen bei Raumtemperatur und unter Normaldruck durchgeführt werden. Die über diese Arbeit hinausgehende Zielsetzung ist es, mechanisch kontrollierbare plasmonische Bruchkontakte in Anwendungen zu übertragen.

Kapitel 4 und Kapitel 7 sind direkt dem Projektantrag zugeordnet und wurden in Zusammenarbeit beider antragstellender Arbeitsgruppen bearbeitet. Aus den entwickelten Prozessen ergeben sich weitere Anwendungen, die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden.

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen elektromagnetischer Strahlung, plasmonischer Nanostrukturen, des Tunneleffekts und mechanisch kontrollierbarer Bruchkontakte gelegt. Das folgende Kapitel 3 behandelt Prozesse und Materialien, die in mehreren Kapiteln des experimentellen Teils der Arbeit Einsatz finden.

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die Verwendung der Flexibilität eines Substrats, um die Abstände zwischen Dimeren nach erfolgter Herstellung zu minimieren. Hierzu werden BT Nanoantennen mit Elektronenstrahlolithografie hergestellt und auf flexibles Polymer übertragen. Das entwickelte Vorgehen und die Messungen werden in Kapitel 4 vorgestellt. Eine Fabrikationsmethode, mit der ultra-kleine Lücken zwischen Nanostrukturen hergestellt werden können, wird in Kapitel 5 vorgestellt. Dabei wird der fokussierte Heliumionenstrahl eines Heliumionenmikroskops verwendet, um die Nanostrukturen herzustellen. Da Ätzen mit einem Heliumionenstrahl sehr zeitaufwendig ist, werden in Kapitel 5 zusätzlich Strategien vorgestellt, wie der Zeitaufwand verkleinert werden kann. Kapitel 6 befasst sich mit der Vergrößerung der Nahfeldverstärkung und der Modifizierung der Kopplungs-mode durch Einbringen einer Substruktur in die BT Antennen. Hierbei werden Prozesse aus Kapitel 5 verwendet, um BT Antennen herzustellen, die aus Sierpinski-Fraktalen verschiedener Ordnung bestehen. Die Effekte auf die plasmonischen Eigenschaften werden

spektroskopisch untersucht. Ein alternativer und vielversprechender Ansatz für die Erzeugung von ultra-kleinen Lücken in Dimeren besteht in der Modifizierung von mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakten. Mit einem herkömmlichen mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakt kann eine variable Lücke in einer Leiterbahn erzeugt werden, und im sub-1 nm Regime kann die Ausdehnung der Lücke durch die Messung des Tunnelstroms bestimmt werden. Damit mithilfe dieses Systems eine Lücke innerhalb einer Nanostruktur – die dadurch ein Dimer wird – erzeugt werden kann, muss es modifiziert werden. Diese Anpassung der mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakte sowie verschiedene Messungen werden in Kapitel 7 beschrieben. Eine abschließende Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in Kapitel 8.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen makroskopischer Effekte des Elektromagnetismus im Vakuum mithilfe der Maxwell-Gleichungen eingeführt und elektromagnetische (EM) Wellen als Lösung der Maxwell-Gleichungen vorgestellt. In einem zweiten Schritt werden diese Gleichungen auf den Elektromagnetismus in Metallen erweitert, denn durch die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Metallen können Plasmonpolaritonen induziert werden. Nach einer kurzen Einführung in die Oberflächenplasmonpolaritonen (engl.: *surface plasmon polaritons* (SPP)) werden lokalisierte Oberflächenplasmonpolaritonen (engl.: *localized surface plasmon polaritons* (LSPP)) in größerer Tiefe besprochen. Hierbei liegt das Augenmerk vor allem auf binären Nanopartikelsystemen mit kleinen Abständen. Zum Abschluss der theoretischen Grundlagen werden mechanisch kontrollierbare Bruchkontakte und deren mechanische und elektrische Eigenschaften besprochen. Dieses Kapitel orientiert sich an den Fachbüchern *Classical electrodynamics* [60], *Principles of Nano-Optics* [61] und *Elektrodynamik Lehrbuch zur Theoretischen Physik* [62].

2.1 Elektromagnetische Wellen

Die Maxwell-Gleichungen liefern eine phänomenologische Beschreibung des makroskopischen Effekts des Elektromagnetismus im Vakuum. Da es sich um eine makroskopische Betrachtung handelt, findet die Ladungsträgerdichte ρ und die Stromdichte \vec{j} Berücksichtigung und nicht die einzelnen Ladungsträger. Die Maxwell-Gleichungen lauten:

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1.1)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{j}(\vec{r}, t), \quad (2.1.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) \quad \text{und} \quad (2.1.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0. \quad (2.1.4)$$

\vec{E} ist das elektrische Feld, \vec{D} beschreibt die elektrische Flussdichte, \vec{H} ist das magnetische Feld und \vec{B} die magnetische Induktion. Aus den Maxwell-Gleichungen lassen sich die Eigenschaften elektromagnetischer Systeme ableiten. Unter der Bedingung eines ladungsfreien Vakuums, d. h. $\vec{j} = 0$ und $\rho = 0$, kann die Wellengleichung elektromagnetischer Wellen

2 Theoretische Grundlagen

hergeleitet werden. Mit $\vec{H} = \mu_0^{-1}\vec{B}$ und $\vec{D} = \epsilon_0\vec{E}$ ergibt sich für die Maxwell-Gleichungen:

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1.5)$$

$$\nabla \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \epsilon_0\mu_0 \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1.6)$$

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad \text{und} \quad (2.1.7)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0. \quad (2.1.8)$$

Diese Form wird Heaviside-Maxwell-Gleichung genannt. Zur Lösung der Maxwell-Gleichungen werden Gleichung 2.1.5 und 2.1.6 abermals rotiert:

$$\nabla \times \left(\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) \right) = -\frac{\partial \left(\nabla \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right)}{\partial t} \quad \text{und} \quad (2.1.9)$$

$$\nabla \times \left(\nabla \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right) = \epsilon_0\mu_0 \frac{\partial \left(\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) \right)}{\partial t}. \quad (2.1.10)$$

Dann werden 2.1.5 und 2.1.6 in 2.1.10 und 2.1.9 eingesetzt:

$$\nabla \times \left(\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) \right) = -\epsilon_0\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad \text{und} \quad (2.1.11)$$

$$\nabla \times \left(\nabla \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right) = -\epsilon_0\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}. \quad (2.1.12)$$

Mithilfe der Identität $\nabla \times \left(\nabla \times \vec{X} \right) = \nabla \left(\nabla \cdot \vec{X} \right) - \Delta \vec{X}$, wobei Δ der Laplace-Operator ist, und unter Einbeziehung von 2.1.7 und 2.1.8 ergibt sich somit:

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) = \epsilon_0\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad \text{und} \quad (2.1.13)$$

$$\Delta \vec{B}(\vec{r}, t) = \epsilon_0\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}. \quad (2.1.14)$$

Mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit $c = \sqrt{\epsilon_0\mu_0}^{-1}$ können die Gleichungen in ihre allgemein bekannte Form gebracht werden:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = c^2 \Delta \vec{E}(\vec{r}, t) \quad \text{und} \quad (2.1.15)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = c^2 \Delta \vec{B}(\vec{r}, t). \quad (2.1.16)$$

Nicht triviale Lösungen dieser Gleichungen sind ebene elektromagnetische Wellen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit durch das Vakuum bewegen. Der Ansatz zur Lösung von Gleichung 2.1.15 lautet:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \quad (2.1.17)$$

wobei \vec{E}_0 die Amplitude der Welle ist, ω die Kreisfrequenz der Welle beschreibt und $\omega = 2\pi\nu$, mit ν als Frequenz. \vec{k} ist ein Vektor, der in die Ausbreitungsrichtung der Welle zeigt. Die Gleichungen können mit $c = \sqrt{\epsilon\epsilon_0\mu\mu_0}^{-1}$ für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Medien verallgemeinert werden.

Bei elektromagnetischen Wellen stehen die Feldvektoren von \vec{E} und \vec{B} rechtwinklig zueinander und beide bilden einen rechten Winkel mit dem Richtungsvektor \vec{k} . Die Wellenlänge λ und Kreisfrequenz ω einer elektromagnetischen Welle ist über

$$\omega = \frac{c}{\lambda} \cdot 2\pi \quad (2.1.18)$$

verknüpft. Die Polarisation einer EM-Welle beschreibt die Ausrichtung des E- oder B-Feldes. Ist die Richtung des E-Feldes zeitunabhängig, ist die Welle linear polarisiert. Bei zirkulärer Polarisation umkreist sie \vec{k} mit gleichförmiger Winkelgeschwindigkeit. Unpolarisiertes Licht beschreibt ein Wellenpaket, in dem die Polarisationsrichtungen statistisch verteilt sind.

Betrachtet man die Maxwell-Gleichungen in einem Medium, müssen die Polarisierbarkeit \vec{P} und die Magnetisierbarkeit \vec{M} des Mediums berücksichtigt werden. Die elektrische Flussdichte wird dann durch

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (2.1.19)$$

beschrieben und das magnetische Feld mit

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \mu_0^{-1} \vec{B}(\vec{r}, t) - \vec{M}(\vec{r}, t). \quad (2.1.20)$$

Dabei ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante oder Permittivität des Vakuums und μ_0 die magnetische Feldkonstante oder magnetische Permeabilität des Vakuums. In einem von Vakuum verschiedenen Medium wird die Permittivität mit $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ berechnet. Die Permeabilität ist dann $\mu = \mu_r \mu_0$. μ_r und ϵ_r sind jeweils Konstanten des Mediums. Die Suszeptibilität ξ des Mediums ist über $\mu_r = 1 + \xi$ mit der relativen Permeabilität verknüpft.

2.1.1 Entstehung elektromagnetischer Strahlung durch Hertzsche Dipole

Es gibt viele Prozesse bei denen elektromagnetische (EM) Strahlung entsteht. Für diese Arbeit ist ein Prozess von besonderer Bedeutung, und zwar der des Hertzschen Dipols. Davon wird gesprochen, wenn geladene Teilchen sich harmonisch oszillierend bewegen. Als Stromdichte \vec{j} ausgedrückt bedeutet dies:

$$\vec{j}(\vec{r}', t) = \vec{j}(\vec{r}') \cdot e^{-i\omega t}, \quad (2.1.21)$$

wobei \vec{r}' die Auslenkung des geladenen Teilchens ist. Ein Hertzscher Dipol emittiert elektromagnetische Strahlung mit der Frequenz ω der Ladungsträgerszillation. Die Wellenlänge der abgestrahlten EM-Welle entspricht nach (2.1.18) $\lambda = c/\omega \cdot 2\pi$. Die Abstrahlcharakteristik wird in Kugelkoordinaten (r , ϕ und ψ) betrachtet, wobei der oszillierende Ladungsträger

2 Theoretische Grundlagen

sich im Ursprung des Koordinatensystems befindet. Bei der Abstrahlung wird zwischen Nahfeld $r < \lambda$, Übergangsfeld $\lambda < r < 2\lambda$ und Fernfeld $r > 2\lambda$ unterschieden. Das aus der oszillierenden Ladungsdichte resultierende Feld wird mithilfe einer Greenschen Funktion und mit $k = \omega/c$ berechnet, siehe [60]. In [61] wird die Position des Dipols in das Zentrum des Koordinatensystems gesetzt und die Dipolachse entlang der z-Achse ausgerichtet. Die elektrischen und magnetischen Felder und Feldvektoren werden in Kugelkoordinaten ausgedrückt. In dieser Darstellung sind E_ϕ , H_r und $H_\theta = 0$. Die Feldelemente, die nicht gleich null sind, sind:

$$E_r = \frac{|\vec{\mu}| \cos(\theta) e^{ikr}}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{ikr}}{r} k^2 \left(\frac{2}{k^2 r^2} - \frac{2i}{kr} \right), \quad (2.1.22)$$

$$E_\theta = \frac{|\vec{\mu}| \sin(\theta) e^{ikr}}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{ikr}}{r} k^2 \left(\frac{1}{k^2 r^2} - \frac{i}{kr} - 1 \right) \quad \text{und} \quad (2.1.23)$$

$$H_\phi = \frac{|\vec{\mu}| \sin(\theta) e^{ikr}}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{ikr}}{r} k^2 \left(-\frac{i}{kr} - 1 \right) \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon}{\mu_0\mu}}. \quad (2.1.24)$$

Für $r \rightarrow \infty$ strebt E_r schneller gegen Null als E_θ . Damit besteht das Fernfeld nur aus transversalen Komponenten. Da das magnetische Feld keine $1/r^3$ -Komponente besitzt, ist das Nahfeld vom elektrischen Feld bestimmt.

Um den Energietransport der Dipolstrahlung im Fernfeld zu beschreiben, wird der Poyntingvektor $\vec{S}(t) = \vec{E}(t) \times \vec{H}(t)$ herangezogen. Für das Fernfeld werden lediglich die $1/r$ -Terme der obigen Felder betrachtet:

$$\vec{S}(t) = \frac{1}{16\pi^2\epsilon_0\epsilon} \frac{\sin^2(\theta) n^3}{r^2} \frac{1}{c^3} \left(\frac{d^2}{dt^2} \left| \vec{\mu} \left(t - \frac{t - nr}{c} \right) \right| \right)^2 \vec{n}_r. \quad (2.1.25)$$

Durch das Volumenintegral über eine Kugel, die den Dipol umschließt, kann die emittierte Leistung $P(t)$ bestimmt werden. n ist hierbei der Brechungsindex des Mediums das den Dipol umschließt. Wird zusätzlich über die Zeit integriert, erhält man

$$\bar{P} = \frac{|\mu|^2 n^3 \omega^4}{4\pi\epsilon_0\epsilon 3c^3}. \quad (2.1.26)$$

Um die Abstrahlcharakteristik des Dipols zu berechnen, wird die abgestrahlte Leistung in einem infinitesimalen Kugelsegment $d\Theta = \sin(\theta)d\theta d\phi$ bestimmt und auf die gesamte abgestrahlte Leistung normiert:

$$\frac{\bar{P}(\theta, \phi)}{\bar{P}} = \frac{3}{8\pi} \sin^2(\theta). \quad (2.1.27)$$

Die abgestrahlte Leistung ist auf der Dipolachse minimal und im rechten Winkel zur Dipolachse maximal. In zwei Dimensionen ist die Abstrahlcharakteristik hantelförmig, siehe Abb. 2.1 a) und in 3D folglich wie ein Donut geformt, siehe Abb. 2.1 b).

2.2 Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit elektrischen Leitern

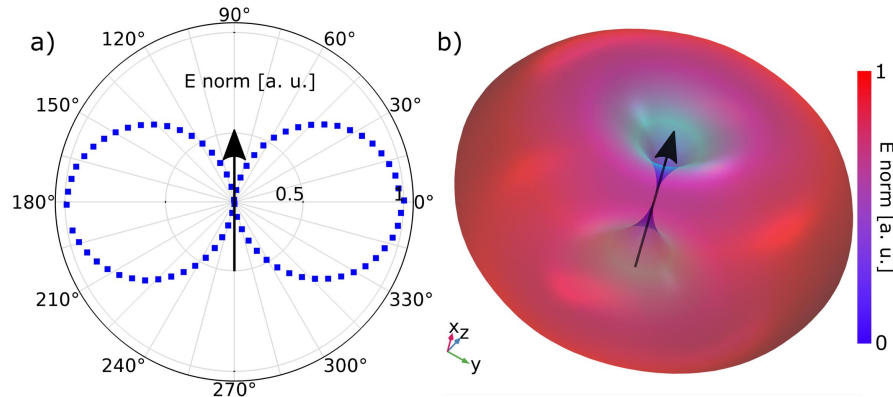


Abbildung 2.1: a) Simulierte (COMSOL) normierte Abstrahlcharakteristik eines Punktdipols in der x-z-Ebene. Die Dipolachse ist entlang des Pfeils ausgerichtet. b) Simulierte normierte Abstrahlcharakteristik eines Punktdipols in drei Dimensionen. Die Dipolachse ist entlang des Pfeils ausgerichtet.

2.2 Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit elektrischen Leitern

Für die Beschreibung der Wechselwirkung von elektrischen Leitern mit elektromagnetischer Strahlung muss die lokale Polarisierbarkeit \vec{P} und Magnetisierbarkeit \vec{M} der Materie in Betracht gezogen werden. Die Quellen der Felder \vec{D} und \vec{H} sind die Dichte der freien Ladungsträger ρ_f und deren Stromdichte \vec{j}_f . Wird ein externes \vec{E} -Feld angelegt, bewegen sich die freien Elektronen um eine gewisse Strecke \vec{r} und induzieren somit einen Dipol \vec{p} . Die Größe des Dipols ist $\vec{p} = e \cdot \vec{r}$. Addiert man die Dipole aller beteiligten Elektronen n auf, erhält man die makroskopische Polarisation des Mediums $\vec{P} = n \cdot \vec{p}$.

2.2.1 Drude-Sommerfeld-Modell

Das Drude-Sommerfeld-Modell beschreibt das Verhalten eines freien Elektronengases in einem Leiter [63, 64]. Die Elektronen werden als punktförmig angenommen. Zwischen zwei Stößen (mit anderen Elektronen, Atomrümpfen, Fehlstellen, Oberfläche des Leiters, o. a.) bewegen sich diese geradlinig. Zudem sei die mittlere Zeit zwischen Stößen unabhängig von der Position und dem Impuls des Elektrons. Eine weitere Annahme ist, dass Elektronen, die an der Grenzfläche des Leiters reflektiert werden, in eine zufällige Richtung abgelenkt werden. Ihre Geschwindigkeit nach dem Stoß mit der Oberfläche wird von der Temperatur am Wechselwirkungspunkt bestimmt. Trotz der starken Vereinfachungen sagt das Drude-Sommerfeld-Modell die meisten optischen Eigenschaften von Metallen mit guter Genauigkeit voraus. Das schließt die dielektrische Funktion mit ein, die für die Beschreibung plasmonischer Effekte wichtig ist. Zur Bestimmung der dielektrischen Funktion wird

2 Theoretische Grundlagen

die Bewegung der Elektronen im Innern des Metalls (keine Grenzflächen) durch einen getriebenen gedämpften harmonischen Oszillator betrachtet. Der Dämpfungsfaktor ist Γ und wird durch die mittlere freie Weglänge l der Elektronen und ihre Geschwindigkeit \vec{v}_e bestimmt: $\vec{\Gamma} = \frac{\vec{v}_e}{l}$. Der Oszillator wird durch ein harmonisch schwingendes E-Feld \vec{E}_0 mit der Frequenz ω getrieben:

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.2.1)$$

e ist hierbei die Elementarladung und m_e die Elektronenmasse. Der Ansatz $\vec{r}(t) = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$ löst die Differentialgleichung. Unter Verwendung dieser Formel und der Plasmafrequenz $\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{m_e \epsilon_0}}$ folgt für die frequenzabhängige dielektrische Funktion:

$$\epsilon_{DSM}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma}. \quad (2.2.2)$$

Diese Formel liefert sehr gute Vorhersagen für den nah-infraroten Spektralbereich.

Interbandübergänge

Unter 650 nm weicht die dielektrische Funktion, (vor allem beim Imaginärteil, der aus dem Drude-Sommerfeld-Modell entwickelt wird) von den gemessenen Werten ab. Diese Abweichung tritt auf, da auch gebundene Elektronen von den mit abnehmender Wellenlänge höherenergetischen Photonen angeregt werden können. Die Bewegungsgleichung der gebundenen Elektronen wird im Vergleich zu den freien Elektronen um einen linearen Term erweitert. Dieser Term repräsentiert die Rückstellkraft, die der Atomrumpf auf ein gebundenes, aber angeregtes Elektron auswirkt. Die Federkonstante wird mit α bezeichnet. Die verwendete Masse ist im Falle der gebundenen Elektronen die effektive Masse m^* der Elektronen. Diese hängt unter anderem von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur ab. Der Dämpfungsmechanismus der gebundenen Elektronen ist nicht von Stößen dominiert, sondern von der Emission von Photonen. Dieser Prozess wird auch Photolumineszenz genannt. Die Dämpfungskonstante lautet γ . Die Bewegungsgleichung lautet nun:

$$m^* \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m^* \gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \alpha \vec{r} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.2.3)$$

Mit demselben Ansatz wie oben ergibt sich für die dielektrische Funktion:

$$\epsilon_{IB}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}. \quad (2.2.4)$$

Dabei ist $\tilde{\omega}_p$ das Äquivalent zur Plasmafrequenz, jedoch bezieht sich diese auf die Anzahl gebundener Elektronen. Die Dämpfung ist in $\omega_0 = \sqrt{\alpha/m}$ implementiert. Die dielektrische Funktion wird nun bis zu einer Wellenlänge von 450 nm gut abgebildet. Dies bedeutet, dass über 650 nm vor allem freie Elektronen angeregt werden und unter diesem Grenzwert die Anregung gebundener Elektronen berücksichtigt werden muss.

2.3 Plasmonen

Wenn elektromagnetische Wellen mit Metallen wechselwirken, regen sie Oszillationen der freien Elektronen im Leitungsband an. Unter bestimmten Voraussetzungen, auf die im Folgenden eingegangen wird, können sich stehende Wellen in der Dichteverteilung der freien Elektronen ausbilden. Diese stehenden Wellen werden Plasmonen oder Plasmonpolaritonen genannt. Die kollektive Oszillation von Ladungsträgern führt zu einer periodisch fluktuierenden Ladungsverschiebung. Plasmonen werden in drei Gruppen eingeteilt: Volumenplasmonen, Oberflächenplasmonen und lokalisierte Oberflächenplasmonen. Die letzten beiden Gruppen sind für diese Arbeit relevant und werden beschrieben.

2.3.1 Oberflächenplasmonen

SPPs sind Ladungsdichteoszillationen, die an der Grenzschicht von leitenden zu dielektrischen Medien auftreten und entlang der Oberfläche propagieren. Die dielektrische Funktion des Leiters sei $\epsilon_1 = \epsilon'_1 + i\epsilon''_1$ und die dielektrische Funktion des Dielektrikums sei $\epsilon_2 = \epsilon'_2 + i\epsilon''_2$. Der Wellenvektor einer SPP entlang der Ausbreitungsrichtung x an der Oberfläche lautet $k_x = k'_x + ik''_x$, wobei k'_x die Wellenlänge und k''_x die Dämpfung der SPP beschreibt. Die Dispersionsrelation ist der Zusammenhang zwischen Wellenvektor entlang der Ausbreitungsrichtung und ω , der Kreisfrequenz der treibenden elektromagnetischen Strahlung. Diese lautet:

$$k_x^2 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (2.3.1)$$

Unter der Annahme, dass $|\epsilon'_1| \gg |\epsilon''_1|$ und $\epsilon''_2 = 0$, kann der Realteil von k_x durch

$$k'_x \approx \sqrt{\frac{\epsilon'_1 \epsilon_2}{\epsilon'_1 + \epsilon_2}} \frac{\omega}{c} \quad (2.3.2)$$

beschrieben werden. Für die Wellenlänge λ_{SPP} der SPP im Bezug auf die Wellenlänge des treibenden elektromagnetischen Feldes λ ergibt sich

$$\lambda_{SPP} \approx \sqrt{\frac{\epsilon'_1 + \epsilon_2}{\epsilon'_1 \epsilon_2}} \lambda. \quad (2.3.3)$$

Um Oberflächenplasmonen mit Photonen anzuregen, müssen die Energie und der Impuls erhalten sein. Aus Gleichung 2.3.2 folgt jedoch, dass der Impuls der Lichtquanten kleiner ist als der der SPPs. Es ist also nicht ohne Weiteres möglich, SPPs anzuregen. Um sie dennoch zu realisieren, werden die Komponenten des Wellenvektors, die parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind, verstärkt. Dies kann durch das Ausnutzen des evaneszenten Feldes geschehen, das bei Totalreflexion an der Oberfläche auftritt, an der das Licht reflektiert wird.

Sowohl die Otto- als auch die Kretschmann-Anordnung nutzen diesen Effekt aus. In beiden Fällen wird ein Prisma mit $n > 1$ benutzt. Bei der Otto-Anordnung wird das Prisma an

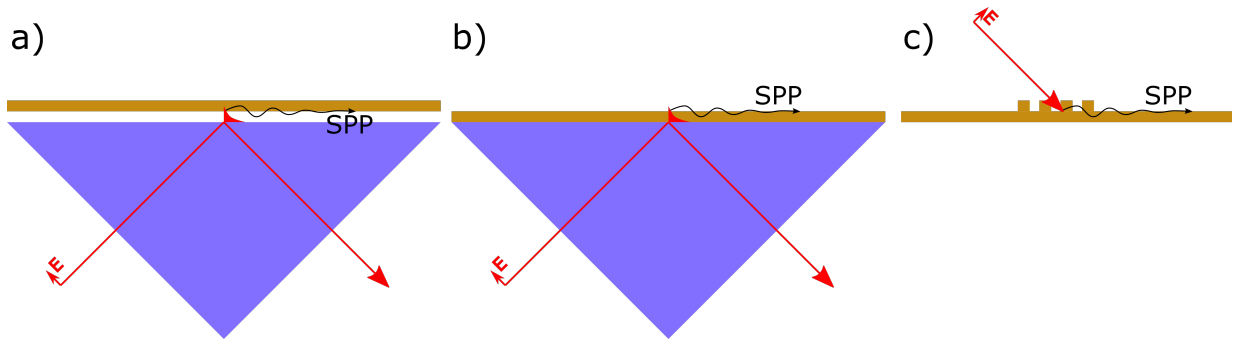


Abbildung 2.2: a) Schema der Otto-Konfiguration. b) Schematische Darstellung der Kretschmann-Konfiguration. c) Schematische Darstellung der Anregung von SPPs durch ein Gitter auf dem Goldfilm. Abgewandelt nach [61].

einen Metallfilm angenähert, wobei ein kleiner Spalt gelassen wird [65]. Ein Laserstrahl wird unter einem Winkel in das Prisma eingekoppelt, sodass er an der Ebene nahe der Metalloberfläche totalreflektiert wird. Das resultierende evaneszente Feld dringt in den Metallfilm ein und regt in der Metalloberfläche, die dem Prisma zugewandt ist, SPPs an. Bei der Kretschmann-Anordnung wird ein dünner Metallfilm direkt auf das Prisma aufgebracht [66]. Der Laser wird auch hier an der Oberfläche totalreflektiert, das evaneszente Feld regt an der Oberfläche des Metallfilms, die dem Prisma abgewandt ist, SPPs an. Sowohl die Otto- als auch die Kretschmann-Anordnung sind in Abb. 2.2 dargestellt. Eine weitere Möglichkeit propagierende Oberflächenplasmonen zu generieren besteht darin, ein Gitter auf oder in den Metallfilm aufzusetzen oder einzubringen, siehe Abb. 2.2 c). Der Metallfilm ist mit einem Gitter mit der Gitterkonstante a strukturiert. Der Wellenvektor k_x der einfallenden Welle wird durch das Gitter zu $k'_x = k_x + 2\pi \cdot n/a$, wobei $2\pi \cdot n/a$ der reziproke Gittervektor und n eine ganze positive Zahl ist [67]. Oberflächenplasmonen propagieren an der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum. Ihre Wellenlänge ist von den dielektrischen Funktionen des Metalls ϵ_1 und dem Dielektrikum ϵ_2 abhängig. Ihre Intensität fällt in Ausbreitungsrichtung, entlang der Oberfläche, exponentiell ab.

2.3.2 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Wie SPPs sind auch lokalisierte Oberflächenplasmonpolaritonen getriebene und gedämpfte Oszillationen von freien Elektronen in leitenden Materialien. Im Unterschied zu SPPs ist das Medium, in dem das Plasmon angeregt wird, räumlich begrenzt. Unterschreitet die Ausdehnung des Mediums die Wellenlänge des anregenden Lichts, können lokalisierte Oberflächenplasmonen angeregt werden. Die Ausführungen dieses Abschnitts folgen [61]. Um die Resonanzfrequenz der LSPPs zu berechnen, wird zunächst die quasi-statische Näherung herangezogen. Diese Näherung besagt, dass eine Änderung des äußeren Feldes an jeder Stelle des Modells instantan auftritt. Diese Näherung ist nur anwendbar für Objekte, die wesentlich kleiner sind als die anregende Wellenlänge. Dies vereinfacht die Rechnung erheblich. Mit der quasi-statischen Näherung kann der Wirkungsquerschnitt für Streuung und

die Nahfeldstärke $\vec{E} = -\nabla\Phi$ in Abhängigkeit zur Anregungswellenlänge berechnet werden. Die Laplace-Gleichung $\nabla^2\Phi = 0$ in Kugelkoordinaten lautet für eine Kugel mit dem Radius a :

$$\frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \cdot \Phi(r, \theta, \phi) = 0. \quad (2.3.4)$$

Die Lösung dieser Gleichung lautet:

$$\Phi(r, \theta, \phi) = \sum_{l,m} b_{l,m} \Phi_{l,m}(r, \theta, \phi), \quad (2.3.5)$$

wobei $b_{l,m}$ Konstanten sind, die von den Randbedingungen vorgegeben werden und $\Phi_{l,m}(r, \theta, \phi)$ sind durch die assoziierten Kugelwellenfunktionen P_l^m und die Legendre-Funktionen zweiter Art Q_l^m definiert. Hierbei gibt $l \in \mathbb{N}$ die Ordnung der Funktionen an und definiert den Wertebereich von m als $m \in [-l, l]$

$$\Phi_{l,m} = \begin{cases} r^l P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\phi} & \text{wenn } l \text{ gerade} \\ r^{-l-1} Q_l^m(\cos(\theta)) e^{-im\phi} & \text{wenn } l \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (2.3.6)$$

Die Randbedingung ist, dass die Felder (Φ_1 in der Kugel und Φ_2 außerhalb der Kugel) an der Oberfläche der Kugel kontinuierlich sind. Dies bedeutet bei $r = a$:

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} = \frac{\partial \Phi_2}{\partial \theta} \quad \text{und} \quad (2.3.7)$$

$$\epsilon_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} = \epsilon_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial r}. \quad (2.3.8)$$

Dabei ist ϵ_1 die Dielektrizitätskonstante der Kugel und ϵ_2 die Dielektrizitätskonstante des äußeren Mediums. Das Feld außerhalb der Kugel besteht aus dem an der Kugel gestreuten Feld Φ_{scat} und dem anregenden Hintergrundfeld Φ_0 .

Das anregende Feld wird nun homogen und entlang der x-Achse definiert. Mit 2.3.6 ergibt sich dann für Φ_0 :

$$\Phi_0 = -E_0 x = -E_0 r P_1^0(\cos(\theta)). \quad (2.3.9)$$

Mit den Randbedingungen Gl. 2.3.7, Gl. 2.3.8 und Gl. 2.3.9 ergibt sich für Φ_1 und Φ_2 :

$$\Phi_1 = -E_0 \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} r \cos(\theta) \quad \text{und} \quad (2.3.10)$$

$$\Phi_2 = -E_0 r \cos(\theta) + E_0 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} a^3 \frac{\cos(\theta)}{r^2}. \quad (2.3.11)$$

Dabei fällt auf, dass das gestreute Potenzial mit $1/r^2$ abfällt, also an der Oberfläche des Partikels lokalisiert ist. Mittels $\vec{E} = -\nabla\Phi$ können die E-Felder berechnet werden.

$$\vec{E}_1 = E_0 \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} (\cos(\theta)\vec{n}_r - \sin(\theta)\vec{n}_\theta) \quad \text{und} \quad (2.3.12)$$

$$\vec{E}_2 = E_0 (\cos(\theta)\vec{n}_r - \sin(\theta)\vec{n}_\theta) + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \frac{a^3}{r^3} E_0 (2\cos(\theta)\vec{n}_r + \sin(\theta)\vec{n}_\theta). \quad (2.3.13)$$

2 Theoretische Grundlagen

Der zweite Summand von \vec{E}_2 , also das gestreute Feld, ist identisch mit dem Feld eines Punktdipols im Zentrum der Kugel. Der Dipol ist in diesem Fall vom externen Feld induziert. Die Polarisierbarkeit dieses Dipols ist:

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2}. \quad (2.3.14)$$

Die Polarisierbarkeit erreicht ein Maximum, wenn der Nenner $\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2$ minimal wird. Bei der Frequenz, die dies erfüllt, ist die Fröhlich-Bedingung erfüllt und sie entspricht der Plasmonresonanz [68].

Der Streuquerschnitt wird durch die Division der abgestrahlten Leistung durch die Intensität bestimmt:

$$\sigma_{scat} = \frac{k^4}{6\pi\epsilon_0^2} |\alpha(\omega)|^2. \quad (2.3.15)$$

k ist dabei der Wellenvektor im Medium außerhalb der Partikel. Neben der Streuung tritt Absorption auf. Um die absorbierte Leistung zu berechnen, wird das Poynting-Theorem benutzt:

$$\sigma_{abs} = \left(\frac{\omega}{2}\right) \text{Im}(\mu E_0). \quad (2.3.16)$$

Das Dipolmoment ist $\mu = \epsilon_2 \alpha E_0$. Mit einem rein realen ϵ_2 ergibt sich für die absorbierte Leistung:

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\epsilon_0} \text{Im}(\alpha(\omega)). \quad (2.3.17)$$

Werden Streuung und Absorption addiert, erhält man die Extinktion. Aus diesen Formeln lassen sich verschiedene Schlüsse ziehen. Zum einen, dass die Plasmonresonanzfrequenz sensitiv auf Veränderungen der Brechungsindizes ϵ_1 und ϵ_2 reagiert. Und zum anderen, dass bei großen Nanostrukturen die Absorption und bei kleinen Nanostrukturen die Streuung dominiert.

2.4 Plasmonische Antennen

Plasmonische Nanoantennen funktionieren grundsätzlich nach den Prinzipien, die in den vorigen Kapiteln vorgestellt wurden. Für Kugeln und Ellipsoide, die sich in einem homogenen dielektrischen Medium befinden, sind die plasmonischen Eigenschaften analytisch bestimmbar. Für kompliziertere Geometrien oder inhomogene Medien ist dies nicht mehr möglich. Zur Ermittlung der plasmonischen Eigenschaften wird dann auf Simulationen und Experimente zurückgegriffen. Plasmonische Nanoantennen mit von der Kugel abweichenden Geometrien können je nach Anregung verschiedene Resonanzfrequenzen aufweisen. Diese können durch eine Hybridisierung einzelner fundamentaler Resonanzen aufgefasst werden [69].

Wird eine plasmonische Nanoantenne resonant angeregt, kommt es zu einer kollektiven Oszillation der freien und unter Umständen auch der gebundenen Elektronen. Die kollektive Schwingung sorgt für eine Ladungsträgerdichteanhäufung an der Oberfläche der

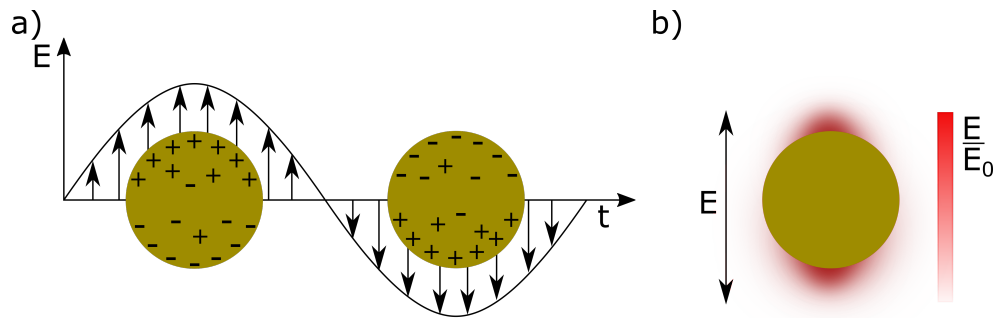


Abbildung 2.3: a) Schema der Entstehung von LSPPs. b) Skizze der Nahfelderhöhung einer kugelförmigen plasmonischen Nanoantenne. Abgewandelt aus [71].

Nanostruktur. Dies verursacht ein elektrisches Nahfeld, das das anregende Feld um mehrere Größenordnungen übersteigen kann [70]. In Abb. 2.3 a) ist die Ladungsträgeranhäufung, die aus der kollektiven Oszillation der Ladungsträger resultiert, schematisch dargestellt. In Abb. 2.3 b) ist eine Skizze des überhöhten Nahfeldes einer kugelförmigen Nanoantenne dargestellt.

In den meisten Fällen werden plasmonische Nanostrukturen entsprechend den Anforderungen gestaltet, die an sie gestellt werden. Die Anwendungen sind, wie in der Einleitung gezeigt, vielfältig und somit auch die Anforderungen an die Antennen. Im Entwicklungsprozess kann durch die Wahl des Materials und der Geometrie die Resonanzfrequenz modifiziert werden. Es ist ebenfalls möglich, Antennen mit mehreren Resonanzfrequenzen herzustellen. Diese Moden können dann mit verschieden polarisiertem Licht selektiv angeregt werden. Ein Beispiel hierfür sind planare Strukturen, die in verschiedenen Raumrichtungen verschiedene Ausdehnungen aufweisen. Durch die Drehung der Polarisationsrichtung eines linear polarisierten Strahls werden unterschiedliche Resonanzen angeregt.

Neben der Resonanzfrequenz ist die Nahfeldverstärkung eine weitere gefragte Eigenschaft plasmonischer Nanostrukturen. Die Nahfeldverstärkung tritt vor allem an Spitzen, Ecken und in Kavitäten der Antennen auf. Die Verstärkung an einer Spitze lässt sich erhöhen, wenn die Struktur auf diese konisch zuläuft. Dies wird *Lightning-rod* Effekt genannt. Hierbei werden die Plasmonen durch die Verjüngung der Geometrie komprimiert. Dies führt zu einer höheren Oberflächenladungsdichte an dieser Spitze.

2.4.1 Plasmonische Eigenschaften von BTs

Ist der Abstand zwischen zwei Nanostrukturen kleiner als der Durchmesser einer dieser Nanostrukturen, können die Moden der einzelnen Antennen miteinander wechselwirken. In diesem Fall kommt es zu einer Hybridisierung der Moden [69, 72, 73]. Die Hybridisierung zeigt sich durch eine Aufspaltung der fundamentalen Moden der einzelnen Strukturen in zwei Kopplungsmoden. Ein schematisches Energiediagramm, das die Hybridisierung zeigt, ist in Abb. 2.4 dargestellt. Die niederenergetische Mode ist die *Bonding*-Mode und die bei höherer Energie ist die *Anti-bonding*-Mode. Neben ihrer Energie unterscheiden sich die

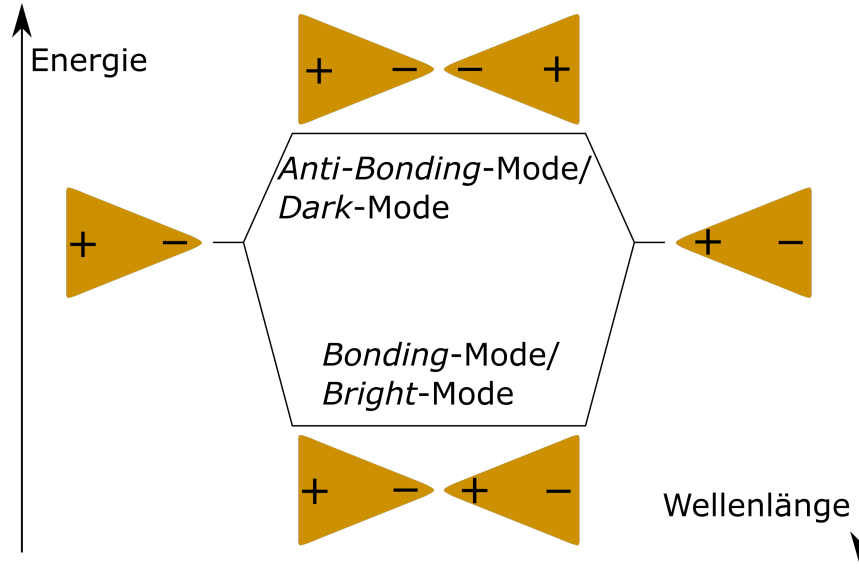


Abbildung 2.4: Schema der Hybridisierung der Moden, die bei der Anregung entlang der BT Hauptachse auftreten. Diese Abbildung ist von [74] und [72] inspiriert.

Moden in ihrer Oberflächenladungsverteilung und ihrer Kopplung ins Fernfeld. Die Oberflächen an der Lücke zwischen den Strukturen sind bei der *Bonding-Mode* heteropolar und bei der *Anti-bonding-Mode* homopolar. Die Dipole, die in den einzelnen Antennen erzeugt werden, löschen sich bei der *Anti-bonding-Mode* gegenseitig aus. Die Kopplung dieser Mode ins Fernfeld ist schlecht, sie kann nur selten beobachtet werden, die Mode wird auch *Dark-Mode* genannt. Bei der *Bonding-Mode* ist das Gegenteil der Fall. Die Dipole zeigen in dieselbe Richtung und verstärken sich. Die Kopplung ins Fernfeld ist effektiv, diese Mode wird deshalb oft *Bright-Mode* genannt. Je kleiner die Lücke zwischen den Nanostrukturen wird, desto größer wird die Aufspaltung der *Bonding-* und *Anti-bonding-Mode*. Die *Bonding-Mode* wird zu höheren und die *Anti-bonding-Mode* zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Die Aufspaltung ist unsymmetrisch, die Verschiebung der *Bonding-Mode* ist größer als die der *Anti-bonding-Mode* [47, 51, 72, 75]. Die unsymmetrische Aufspaltung der Kopplungsmoden eines Dimers ist in Abb. 2.5 dargestellt. Wird die Verschiebung der *Bonding-Mode* über den Abstand der Strukturen aufgetragen, wird ein exponentieller Zusammenhang sichtbar. Dieser Zusammenhang wird für Dimere, die aus zwei gleich großen Discs bestehen, phänomenologisch durch die *Plasmon-Ruler-Equation* (PRE) beschrieben [76]. Diese lautet:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = a \cdot e^{-\frac{s/D}{\tau}}. \quad (2.4.1)$$

Hierbei ist $\Delta\lambda$ die Verschiebung der *Bonding-Mode* zur Resonanzfrequenz λ_0 einer einzelnen Disc. s ist der Abstand (Kante zu Kante) zwischen den Discs und D ist der Durchmesser der Discs. a entspricht der Amplitude und gibt den Betrag der maximalen Verschiebung an, τ ist die Zerfallskonstante der Exponentialfunktion. In der Lücke zwischen den einzelnen Nanoantennen tritt bei der Anregung der *Bonding-Mode* eine hohe Nahfeldverstärkung

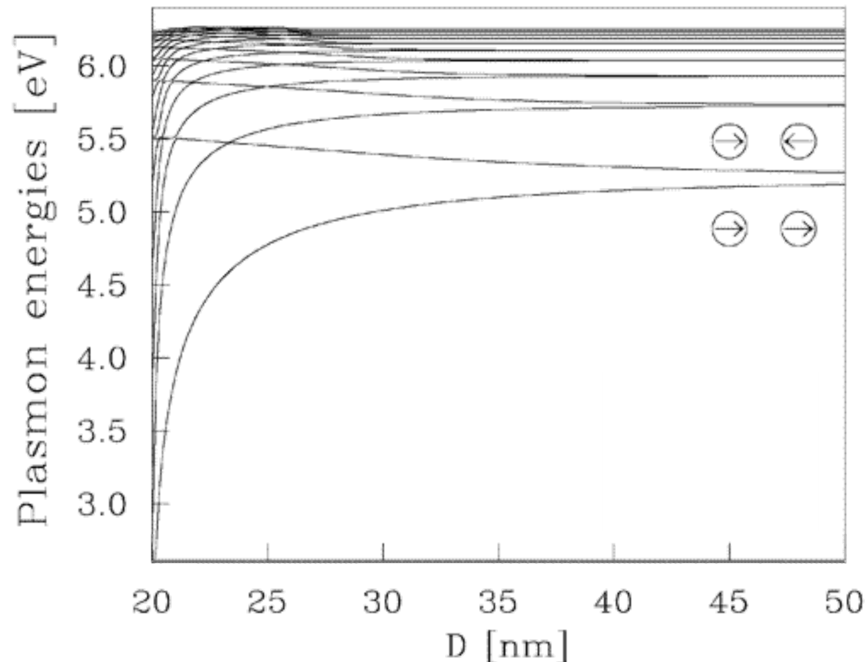


Abbildung 2.5: Berechnete Energien der Plasmonen eines Nanokugel-Dimers für verschiedene Abstände (Mittelpunkt zu Mittelpunkt) D der Kugeln. Der Durchmesser der Kugeln beträgt 10 nm. Die zwei Kurven, die bei großen Abständen die kleinsten Energien aufweisen, sind die Kopplungsmoden erster Ordnung. Die jeweils herrschenden Dipolmomente sind in den skizzierten Dimeren über bzw. unter diesen Kurven dargestellt. Die weiteren Kurven entsprechen Kopplungsmoden höherer Ordnung. Für kleiner werdende Abstände ist die unsymmetrische Aufspaltung der Moden deutlich zu erkennen. Diese Abbildung ist modifiziert aus [72] entnommen.

2 Theoretische Grundlagen

auf. Bei der *Anti-bonding*-Mode ist dies wegen der Homopolarität der Spitzen nicht der Fall.

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, kann auch bei gekoppelten Dimeren der *Lightning-rod*-Effekt ausgenutzt werden, um das Nahfeld in der Lücke weiter zu verstärken. Eine Antennenkonfiguration, die zusätzlich zur Kopplung diesen Effekt ausnutzt, sind zwei Dreiecke, die jeweils mit einer Ecke aufeinander zeigen. Diese Antennen werden *Bow-tie* genannt. BT Antennen zeichnen sich durch eine hervorragende Impedanzanpassung im Nahfeld aus [42]. Dies bedeutet, dass BTs verlustarm Leistung zwischen Fern- und Nahfeld ein- und auskoppeln können.

BTs bestehen meist aus zwei gleichschenkligen Dreiecken gleicher Abmessung. Der Abstand zwischen den aufeinander zeigenden Spitzen wird als Lücke bezeichnet. Die Kante der Dreiecke, die gegenüber der Lücke liegt, wird als Basis bezeichnet. Die Strecke von der Mitte der Basis zur Spitze wird als Höhe bezeichnet. Die Ausdehnung in die dritte Dimension wird Dicke genannt. Die Hauptachse der BT verläuft mittig durch die beiden Dreiecke und die Lücke. Diese Terminologie wird im Zusammenhang von BT Antennen von nun ab verwendet. Besitzt eine *Bow-tie*-förmige Antenne (noch) keine Lücke, wird diese Form als sanduhrförmig bezeichnet.

Die Lückenabmessungen werden in der Literatur in verschiedene Größenordnungen aufgeteilt. Bei einem Wert unter 10 nm wird von kleinen Lücken gesprochen. Unter ca. 5 nm werden die Lücken ultra-klein genannt und unter etwa 1 nm werden die Lücken als im quantenmechanischen Regime bezeichnet. Das Verhalten der Kopplung kann bei Lücken, die größer sind als 1 nm, mit der klassischen Physik beschrieben werden. Bei Lückengrößen unter 1 nm müssen quantenmechanische Effekte wie der Tunneleffekt, mit in Betracht gezogen werden. Durch diesen Effekt ist es Elektronen möglich, durch die Lücke zwischen den Strukturen zu tunneln. Die Elektronen sind dann nicht mehr einem einzelnen der Dreiecke zurechenbar. Im Folgenden wird auf den Tunneleffekt und seinen Einfluss auf die plasmonischen Eigenschaften von Dimer-Antennen näher eingegangen.

2.4.2 Tunneleffekt

Dieses Kapitel orientiert sich zunächst an [77]. Die Formeln sind zum Teil umformatiert um die Lesbarkeit zu verbessern. Die zweite Hälfte des Kapitels folgt [78]. Gegeben sind zwei ideale elektrische Kontakte, die durch einen Potenzialwall getrennt sind. Die Barriere beginne bei $x = 0$ und habe die Breite a . In diesem Bereich sei das Potenzial $V = V_0$ und außerhalb gelte $V = 0$. Ein Wellenpaket $\Psi(x) = \Phi(x)e^{-i\omega t}$ läuft von links auf die Potenzialbarriere zu. Das Wellenpaket wird an der Barriere teilweise reflektiert und teilweise transmittiert. Die stationäre Schrödingergleichung für dieses Problem lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) + V(x)\Phi(x) = E\Phi(x), \quad (2.4.2)$$

wobei die Energie der Welle $E < V_0$ und m die Masse des Wellenpakets ist. Der Ansatz für den Bereich vor der Barriere $x < 0$, in der Barriere $0 < x < a$ und hinter der Barriere

$x > a$ lautet:

$$\begin{cases} \Phi_1(x) = Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x} & x < 0 \\ \Phi_2(x) = Be^{ik_2x} + B'e^{-ik_2x} & 0 < x < a \\ \Phi_3(x) = Ce^{ik_3x} + C'e^{-ik_3x} & x > a. \end{cases} \quad \text{und} \quad (2.4.3)$$

A , B und C sind die Amplituden der Wellen, die nach rechts laufen, und A' , B' und C' sind die Amplituden, die nach der Reflexion an den Grenzflächen nach links laufen. Daraus folgt, dass $C' = 0$ ist. k sind die Wellenvektoren. Für diese gilt im Bereich vor und hinter des Potenzialwalls: $k_1 = k_3 = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ und im Potenzialwall gilt: $k_2 = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$. Die Randbedingungen für die Aufstellung eines Gleichungssystems werden aus den Grenzbedingungen an den Grenzflächen des Potenzialwalls gewonnen. Die Grenzbedingungen sind bei $x = 0$:

$$\Phi_1 = \Phi_2 \quad \text{und} \quad (2.4.4)$$

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = \frac{\partial \Phi_2}{\partial x}. \quad (2.4.5)$$

Und bei $x = a$:

$$\Phi_2 = \Phi_3 \quad \text{und} \quad (2.4.6)$$

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = \frac{\partial \Phi_3}{\partial x}. \quad (2.4.7)$$

Durch die Randbedingungen und dank $k_1 = k_3$ kann ein lösbares Gleichungssystem aufgestellt werden. Da in beiden Bereichen $V = 0$, gilt:

$$A + A' = B + B' \quad \text{mit } x = 0, \quad (2.4.8)$$

$$k_1 [A - A'] = k_2 [B - B'] \quad \text{mit } x = 0, \quad (2.4.9)$$

$$Be^{ik_2a} + B'e^{-ik_2a} = Ce^{ik_1a} \quad \text{mit } x = a \quad \text{und} \quad (2.4.10)$$

$$k_2 [Be^{ik_2a} - B'e^{ik_2a}] = k_1 Ce^{ik_1a} \quad \text{mit } x = a. \quad (2.4.11)$$

Aus der Lösung dieser Gleichungen kann der Transmissionskoeffizient $T = |C/A|^2$ bestimmt werden. Nach [78] ist dieser:

$$T = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2\left(\sqrt{2m(V_0 - E)}\frac{a}{\hbar}\right)}. \quad (2.4.12)$$

Unter der Voraussetzung, dass $k_2 \cdot a \gg 1$, kann Gleichung 2.4.12 zu:

$$T \sim \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2k_2a} \quad (2.4.13)$$

vereinfacht werden. Ist a also kleiner als $1/2k_2$, wird ein nicht zu vernachlässigender Teil des Wellenpakets durch die Barriere transmittiert. Für die Beschreibung des effektiven, von a

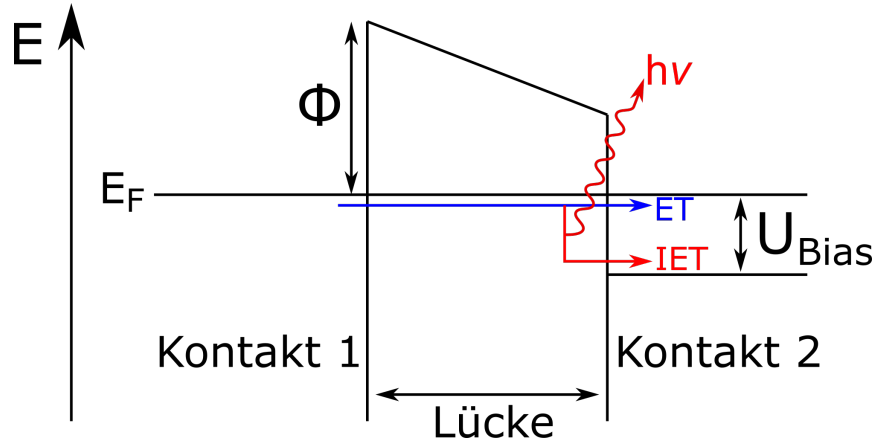


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des elastischen und inelastischen Tunneleffekts von Elektronen zwischen zwei durch eine Potenzialbarriere getrennten Kontakten mit angelegter Bias-Spannung, abgewandelt nach [79].

abhängigen, Transmissionskoeffizienten kann der Vorfaktor $16E(V_0-E)/V_0^2$ ignoriert werden, da er nicht von a abhängt. Werden dann in k_2 übliche Werte für $(V_0 - E) \sim 5 \times 10^{-19}$ J, für m die Elektronenmasse und für \hbar der Zahlenwert des reduzierten Planckschen Wirkungsquantums eingesetzt, ergibt sich für $k_2 \sim 9,05 \text{ nm}^{-1} = 0,91 \text{ \AA}^{-1}$. Wird a in Angstrom ausgedrückt, gilt näherungsweise:

$$T^*(E) \propto e^{-1,8 \cdot a}. \quad (2.4.14)$$

Daraus wird ersichtlich, dass mit zunehmender Breite der Potenzialbarriere a die Transmission exponentiell abnimmt. Steigt a um 1 \AA , so fällt der Transmissionskoeffizient um eine Größenordnung. Dieser Zusammenhang zeigt, dass der Tunneleffekt ein sehr empfindliches Maß zur Abstandsmessung darstellt.

2.4.3 Tunneleffekt einzelner Teilchen

Es werden zwei Kontakte betrachtet, die durch eine Potenzialbarriere der Höhe Φ getrennt sind und zwischen denen eine Bias-Spannung U_{bias} anliegt, siehe Abb. 2.6. Elektronen können elastisch oder inelastisch durch die Barriere tunneln, siehe Abb. 2.6. Im Fall elastischen Tunnelns (ET) bleibt die Energie des Elektrons gleich [80]. Beim inelastischen Tunneln (IET) nimmt die Energie des Elektrons ab, die Energiedifferenz wird beispielsweise durch ein Photon abgegeben [79]. Auf der Betrachtungsebene einzelner Elektronen beschreibt der Transmissionskoeffizient die Wahrscheinlichkeit, ob ein Elektron die Barriere durchdringt oder an ihr reflektiert wird. Ob ein Elektron tunnelt, ist rein zufällig. Die zeitliche Verteilung tunnelnder Elektronen wird als *quantum shot noise* bezeichnet. Der Schwerpunkt der Frequenzverteilung des *quantum shot noise* ist proportional zu dem Potenzialunterschied und damit zur angelegten Spannung. Beträgt der Potenzialunterschied zwischen 2 eV und 3 eV , gibt es im *shot noise* Frequenzen, die der Frequenz von Photonen im optischen Bereich entsprechen [81]. In diesem Energiebereich ist es möglich, dass

2.5 Bestimmung des Abstandes zwischen zwei Goldkontakten mithilfe des Tunneleffekts

inelastisches Tunneln auftritt, bei dem die überschüssige Energie als Photon im optischen Spektrum abgegeben wird. Alternativ kann die Energiedifferenz ein Plasmon im Kontakt anregen. Dieses kann dann wiederum strahlend zerfallen [82].

Wie in [82] gezeigt ist es damit möglich, plasmonische Nanoantennen elektrisch zu treiben. Weitere Anwendungen dieses Effekts sind in [81] beschrieben.

2.5 Bestimmung des Abstandes zwischen zwei Goldkontakten mithilfe des Tunneleffekts

Die Bestimmung des Abstands von Antennen mit Lücken unter 1 nm ist herausfordernd. Das einzige bildgebende Verfahren, das diese Lücken auflösen kann, ist die Transmissions-elektronenmikroskopie. Eine weitere Möglichkeit, den Abstand zwischen Strukturen zu ermitteln, ist durch die Ausnutzung des Tunneleffekts. Hierzu werden die Nanostrukturen eines Dimers elektrisch kontaktiert. Eine konstante Spannung wird angelegt und die Stromstärke gemessen. Bei Abständen von unter 1 nm tunnelt ein Teil der Elektronen durch die Lücke, was als Tunnelstrom gemessen werden kann. Aus angelegter Spannung und gemessenem Strom wird der Leitwert berechnet. Wie in Gleichung 2.4.14 nimmt der Leitwert mit steigender Lückengröße exponentiell ab. Der Leitwert G_t einer realen Tunnelbarriere hängt neben der Ausdehnung der Lücke d auch von dem Dämpfungsfaktor β ab:

$$G_t(d) = G_0 \cdot \exp(-\beta \cdot d). \quad (2.5.1)$$

Der Dämpfungsfaktor für Gold ist $\beta = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ [83]. Einige exemplarische Leitwerte für Lückenabmessungen sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Wenn sich die Orbitale zweier Atome der unterschiedlichen Strukturen überlappen, wird die Lücke als geschlossen angesehen. Durch diese Verbindung kann ein Ladungsträger pro Zeiteinheit und Spin-Zustand passieren. Dieser Effekt wird Leitwertquantisierung genannt. Der Leitwert eines Spin-entarteten Kanals beträgt $G_0 = 2e^2/h = 7,748 \cdot 10^{-5} S$, dies entspricht einem Widerstand von 12,91 k Ω [84, 85]. Der Faktor 2 in der Formel für G_0 steht für die 2-fache Entartung des Transportkanals, die aus den Spin-Zuständen der Elektronen (Fermionen Spin: $1/2$ oder $-1/2$) entspringt. In Experimenten an 1D Elektronengasen wurde gezeigt, dass die Spin-Entartung durch das Anlegen großer externer Magnetfelder (~ 13 T) aufgehoben werden kann [86]. Das Leitwertquant eines Kanals bei dem die Spin-Entartung aufgehoben ist, ist $G'_0 = e^2/h = 3,874 \cdot 10^{-5} S$. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Bruchkontakten wird angenommen, dass die Spin-Entartung erhalten bleibt. Als Leitwertquant wird $G_0 = 2e^2/h$ verwendet.

2.5.1 Mechanisch kontrollierbare Bruchkontakte

Wie bereits beschrieben, kann der Tunneleffekt als Maß für Lücken zwischen Metallkontakten mit Abständen unter 1 nm verwendet werden. Im Rastertunnelmikroskop wird dieser Effekt benutzt, um die Oberfläche leitender Proben zu erfassen. Dabei wird eine ebenfalls

2 Theoretische Grundlagen

Tabelle 2.1: Leitwert bei verschiedenen Lücken zwischen zwei Goldkontakten, berechnet mit Gleichung 2.5.1.

Leitwert [G_0]	Lücke [nm]
1	0
10^{-1}	0,13
10^{-2}	0,25
10^{-3}	0,38
10^{-4}	0,51
10^{-5}	0,64
$1,5 \cdot 10^{-8}$	1

leitfähige Spitze an die Oberfläche angenähert und eine Spannung angelegt. Wird die Spitze über die Oberfläche der Probe bewegt, verändert sich der Tunnelstrom abhängig vom Abstand zwischen Spitze und Probe. Aus den Tunnelströmen kann dann die Topografie der Probe bestimmt werden [87].

Um ultra-kleine Lücken zwischen zwei Kontakten auf der Oberfläche eines Substrates zu erzeugen, wird meist einer von zwei Prozessen eingesetzt. Zum einen werden Kontakte mit einer Lücke definiert. Die Lücke wird dann mittels Elektromigration verkleinert, bis eine sub-1 nm Lücke bestehen bleibt. Dabei wachsen die Kontakte kontrolliert aufeinander zu. Die Lückenbreite wird durch die Messung des Tunnelstroms bestimmt [88, 89]. Zum anderen wird eine Leiterbahn auf einem flexiblen Substrat erzeugt. Diese Leiterbahn hat eine vordefinierte Sollbruchstelle, die nur wenige 10 nm breit ist. Beide Enden des Kontaktes werden elektrisch kontaktiert. Durch mechanisches Biegen des Substrats wird der Kontakt an der Sollbruchstelle entzwei gebrochen. Die Lückenabmessungen werden wiederum durch die Messung der Tunnelstromstärke bestimmt. Durch Vergrößerung oder Verkleinerung der Biegung kann die Lücke manipuliert werden. So ist es möglich, den Tunnelstrom und damit die Lücke konstant zu halten oder die Lücke mehrmals zu öffnen und zu schließen. Diese Proben werden mechanisch kontrollierbare Bruchkontakte, engl.: *mechanically controllable break junction* (MCBJ), genannt [90–92]. Eine Kombination von Elektrophorese und MCBJs ist ebenfalls möglich [93].

Im Rahmen dieser Arbeit werden lithografisch hergestellte MCBJs verwendet. Der grundsätzliche Aufbau einer MCBJ-Probe ist in Abb. 2.7 dargestellt. Die biegsame Probe, auf der sich die MCBJ befindet, wird in eine 3-Punkt Biegeeinrichtung eingelegt. Das Substrat besteht aus einer Metallfolie, die mit einem isolierenden Polymer beschichtet ist. Das Metall sorgt für die Stabilität des Substrates und die Rückstellkraft, wenn die Biegung verringert wird. Auf dem Polymer befindet sich die MCBJ. Ihre Länge ist l_{CP} . Das Polymer wird teilweise geätzt. Die MCBJ fungiert für das Ätzen des Polymers als Maske. Die Tiefe der Ätzung ist $t_{ätz}$. Der Ätzprozess unterätzt die Leiterbahn teilweise. An der Sollbruchstelle wird sie vollständig unterätzt und ist dann freistehend, siehe Abb. 2.7. Die freistehende Strecke ist $l_{ätz}$ lang. Die Gegenlager drücken an den Enden des Substrats auf die Oberseite, von unten drückt ein Stempel gegen die Unterseite des Substrats. Durch die Bewegung des

2.5 Bestimmung des Abstandes zwischen zwei Goldkontakten mithilfe des Tunneleffekts

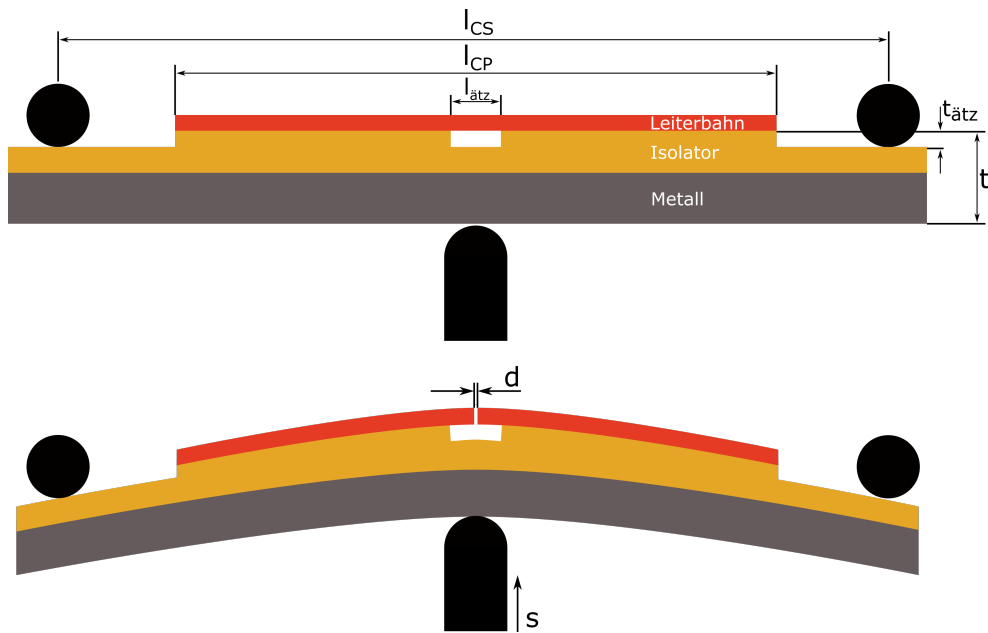


Abbildung 2.7: Schematische Zeichnung einer MCBJ-Probe in einer Dreipunkt-Biegeeinrichtung mit Messgrößen, die zur Bestimmung des Übersetzungsverhältnisses der Stempelbewegung s zur Lückenbreite d benötigt werden. Oben: Die Probe ist nicht gebogen. Unten: Die Probe ist gebogen und die Leiterbahn gebrochen. Diese Abbildung ist einer Grafik aus [94] nachempfunden.

Stempels um die Strecke s wird das Substrat gebogen. Mit dem Abstand der Gegenlager l_{CS} und der Dicke des Substrats t kann nach [95] das Übersetzungsverhältnis r zwischen Stempelbewegung s und Lückenbreite d berechnet werden:

$$r = \frac{\Delta d}{s} = 6t \frac{l_{\text{ätz}}}{l_{CS}^2}. \quad (2.5.2)$$

Diese Gleichung gilt, wenn der Kontakt gebrochen ist. Diese Formel lässt Größen außer Acht, die r ebenfalls beeinflussen. Deshalb wird ein Korrekturfaktor ξ eingeführt, in den die Ätztiefe $t_{\text{ätz}}$, die Länge der Kontakte l_{CP} und das Verhältnis der Poissonzahlen des Substratmetalls und des Polymers eingehen [94]:

$$r = \xi \cdot \frac{\Delta d}{s}. \quad (2.5.3)$$

Für die Probenkonfiguration, die in dieser Arbeit eingesetzt wird, ergibt sich nach [94] ein Korrekturfaktor von $\xi = 2$.

2.5.2 Lichtinduzierte Effekte auf Einzelatom- und Tunnelkontakte

In der Literatur wird eine durch Beleuchtung induzierte Erhöhung der Leitfähigkeit von Einzelatomen als auch von Tunnelkontakten beschrieben: In [96] wird dies an einer MCBJ, die im unbeleuchteten Zustand einen Leitwert von G_0 besitzt, gezeigt. Wird diese MCBJ mit einem Laser beleuchtet, steigt der fließende Strom an. An diesem Experiment wurde auch nachgewiesen, dass propagierende Plasmonen durch eine solche Engstelle hindurch propagieren können [97]. Des Weiteren wurde gezeigt, dass propagierende Plasmonen in einer Goldleiterbahn durch μm -große Lücken transmittiert werden können [98].

Lichtinduziertes Tunneln ist ein Effekt, bei dem die Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen durch den Energieeintrag von Photonen erhöht wird. Der Einfluss von Laserbeleuchtung auf Tunnelkontakte wurde zunächst im Rahmen von *Scanning tunneling microscope* (STM)-Experimenten untersucht. Hierbei wird die Spitze eines STMs mit ultra-kurzem Laserpuls (einige fs) beleuchtet. Der Tunnelstrom steigt durch die Beleuchtung an [99]. Drei Mechanismen sind laut [99] dafür verantwortlich: erstens die thermische Ausdehnung der STM-Spitze, zweitens die kurzzeitige Aufladung der Probenoberflächen und der Spitze und drittens Multiphoton-induzierte Photoemission, d. h. multiphotoninduziertes inelastisches Tunneln. Weitere Untersuchungen zeigen den Einfluss von kollektiven Elektronenschwingungen in STM-Spitzen auf den fließenden Tunnelstrom [100]. In [101] wird ein vergleichbares Experiment mit einer gebrochenen MCBJ durchgeführt. Der Bruchkontakt wird mit gepulster Laserstrahlung beleuchtet. Es wird eine Veränderung des Tunnelstroms bei direkter Beleuchtung der Lücke festgestellt. In [83] werden Tunnelkontakte, die durch Elektromigration hergestellt werden, mit einem *continuous wave* (CW)-Laser beleuchtet und ein Anstieg des Tunnelstroms nachgewiesen.

2.5.3 Einfluss des Tunneleffekts auf die Dimer-Kopplung

Das Tunneln der Elektronen zwischen zwei Nanostrukturen hat Auswirkungen auf deren Kopplung. Zudem werden zusätzliche Moden angeregt. Die Effekte werden durch die *time dependent density functional theory* (TDDFT) beschrieben. Laut dieser Theorie ist der Grenzabstand, unter dem die quantenmechanischen Effekte bemerkbar werden, bei einer Lückengröße von $d_{QR} = 0,42$ nm erreicht [53]. Wird diese Lücke nochmals halbiert, dominieren die quantenmechanischen Effekte. Der Ladungsaustausch führt zum Zusammenbruch der Dimer-Kopplung und damit auch der Nahfeldverstärkung.

Durch den Transfer von Elektronen können Plasmonen in den Antennen angeregt werden, diese werden in [102] vorgestellt. Diese zusätzlichen Moden werden *Charge transfer plasmons* (CTP) genannt [103]. Der Leitwert zwischen den Partikeln beträgt im resonanten Fall einer dieser Moden genau ein Leitwertquant G_0 .

Experimentell wird das Auftreten von CTPs und das Abschwächen der Kopplung zwischen zwei Nanostrukturen mit ultra-kleinen Lücken in [54] und [55] gezeigt. Hierbei werden zwei Rastertunnelmikroskopnadeln mit jeweils einer Goldkugel an der Spitze einander angenähert, bis sie sich berühren.

Die Spitzen sind jeweils kontaktiert. Während der Annäherung wird der Tunnelstrom zwischen den Nadeln gemessen und Spektren aufgezeichnet. Laut diesem Experiment ist $d_{QR} = 0,31$ nm. Die Abschwächung der Kopplung der Nanopartikel zeigt sich durch einen Richtungswechsel von einer Rotverschiebung zu einer Blauverschiebung des Kopplungspeaks. In [55] werden Silberpartikel mit einem Durchmesser von 10 nm mit einem fokussierten Elektronenstrahl eines Transmissionselektronenmikroskops so manipuliert, dass sub-1 nm Abstände zwischen zwei Partikeln entstehen. Währenddessen werden mittels *Electron energy loss spectroscopy* (EELS) die plasmonischen Eigenschaften der Dimere überwacht. Auch in dieser Arbeit konnten CTPs nachgewiesen werden, sowie eine Abschwächung der Kopplungsmode, siehe Kap. 2.4.1. Die Grenzlücke wird auf $d_{QR} = 0,5$ nm geschätzt.

3 Prozesse und Methoden

Das Kapitel stellt zunächst die wichtigsten Materialien und Lacke vor, die in dieser Arbeit verwendet werden. Darauf folgt die Einführung von Prozessen und Methoden, die in mehr als einem Kapitel angewendet werden. Im Besonderen der Elektronenstrahl *Lift-off* Prozess, der in jedem der vier Ergebniskapitel Anwendung findet, wird vorgestellt.

3.1 Materialien

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Materialien dieser Arbeit vorgestellt und ihre relevanten Größen diskutiert. Für die plasmonischen Eigenschaften ist der Brechungsindex der Materialien ausschlaggebend. Für optische Messungen ist der Transmissionskoeffizient interessant. Werden die Materialien mechanisch beansprucht, ist das Youngsche Modul (Nichtmetalle) oder das E-Modul (Metalle) die wichtigste Kenngröße. Sowohl das E-Modul als auch das Youngsche Modul geben das Verhältnis zwischen mechanischer Spannung und relativer Verformung im elastischen Bereich des Werkstoffes an. Die elektrische Leitfähigkeit der Materialien ist sowohl für die verwendeten Lithografie-Methoden als auch für elektrische Messungen von Interesse.

3.1.1 Polydimethylsiloxan (PDMS)

Bei Polydimethylsiloxan (PDMS) handelt es sich um ein Polymer auf Silikonbasis. Das Polymer wird von ‚Sigma Aldrich‘ bezogen. Die Produktbezeichnung ist ‚Sylgard 184‘. Die Summenformel lautet $(C_2H_6OSi)_n$. Die Valenzstrichform des Polymers ist in Abb. 3.1 abgebildet. PDMS wird unter anderem als elastisches Substrat für am Körper tragbare Elektronik eingesetzt [105]. In der Medizintechnik findet es als strukturgebendes Material von Implantaten wie bei Chochlea-Implantaten Verwendung [106]. PDMS hat im optischen Bereich einen Brechungsindex von $n_{PDMS} = 1,4$ und ist ab 260 nm transparent für elektromagnetische Strahlung [107]. Der Transmissionskoeffizient hängt stark von der Dicke der

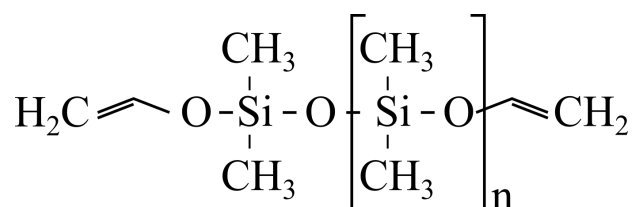


Abbildung 3.1: Summenformel von ‚Sylgard 184‘ in der Valenzstrichform nach [104].

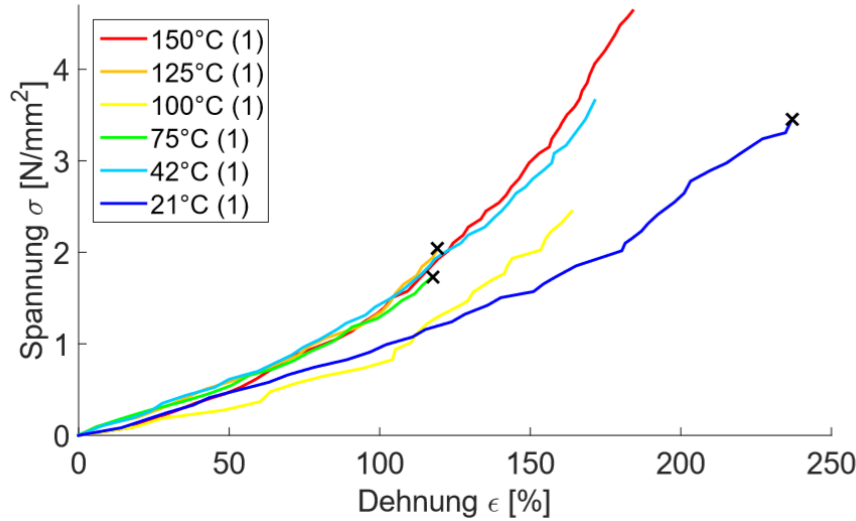


Abbildung 3.2: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PDMS-Substraten. Die Substrate wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgehärtet. Die Kreuze symbolisieren mechanisches Versagen der Substrate. Diese Grafik ist abgewandelt aus [110] entnommen.

verwendeten Substrate ab. PDMS ist ein elektrischer Isolator, sein spezifischer Widerstand beträgt $4 \times 10^{13} \Omega \text{ m}$. Die Durchbruchspannung liegt bei $2 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ [108]. Mechanisch zeichnet sich PDMS durch eine hohe reversible Dehnbarkeit aus. Einen Überblick über die mechanischen Eigenschaften von PDMS gibt [109]. Das Youngsche Modul und die maximale elastische Verformung hängen von der Temperatur ab, unter welcher das PDMS ausgehärtet wird. Für die Aushärtetemperatur von 150°C , die in dieser Arbeit verwendet wird, wird von [109] ein Youngsches Modul von $E = 2,57 \pm 0,08 \text{ MPa}$ bestimmt. Die maximale Dehnung wird mit 100 % angegeben. Die Dehnung ist bis zu 40 % elastisch und linear. In diesem Bereich wird das Youngsche Modul bestimmt. Von 40 % bis zum Versagen des Materials ist die Dehnung elastisch, aber nicht linear. Eine inelastische Verformung tritt nicht auf. Experimente, die von Lars Lüder im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt wurden, zeigen, dass die in dieser Arbeit verwendeten PDMS-Substrate eine höhere Verformbarkeit aufweisen als in der Literatur beschrieben [110]. Substrate, die mit 150°C ausgehärtet werden, versagen erst ab 150 % Dehnung. Eine plastische Verformung konnte nicht festgestellt werden. Der lineare elastische Bereich der Dehnung endet bei 50 %. Das Youngsche Modul in den ersten 50 % beträgt $E = 2,2 \text{ MPa}$. Die Abweichung zu den Werten in [109] kann auf eine unterschiedliche Präparation der Proben, Unterschiede im Messaufbau und der Probengeometrie zurückgeführt werden. Eine von Lars Lüder durchgeführte Messung des Zugverhaltens der in dieser Arbeit verwendeten Substrate ist in Abb. 3.2 dargestellt [110].

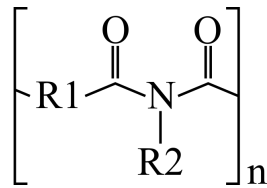


Abbildung 3.3: Summenformel von Polyimid in der Valenzstrichform nach [112].

3.1.2 ‚Schott AS 87 eco‘ Glas

Das ‚AS 87 eco‘ Glas von ‚Schott‘ besteht aus Aluminiumsilikat. Das Glas wird durch einen Ionenaustausch behandelt. Dadurch wird es biegsam und resistent gegen Beschädigungen der Oberfläche. Diese Gläser werden für Displayabdeckungen von Mobiltelefonen und als Abdeckungen für Fingerabdrucksensoren verwendet. Das ‚AS 87 eco‘ Glas hat einen Brechungsindex von $n = 1,5$. Es zeigt einen Transmissionskoeffizienten von $> 90\%$ von 380 nm bis 2600 nm für Gläser mit einer Dicke von 175 μm . Das Youngsche Modul des Glases liegt bei $E = 73,3 \text{ MPa}$. Der spezifische Widerstand ist höher als beim PDMS. Er liegt bei $1,79 \times 10^9 \Omega \text{ m}$. Es handelt sich immer noch um einen elektrischen Isolator [111].

3.1.3 Polyimid (PI)

Polyimid (PI) ist der Überbegriff für Polymere, deren Rückgrat aus Imid-Gruppen besteht. An diese Gruppen schließen jeweils zwei Seitengruppen an. Die Summenformel ist in Abb. 3.3 dargestellt. PI wird als Isolationsmaterial, als Wärmeleitmaterial oder auch als Detektorfenster für weiche radioaktive Strahlung eingesetzt. Es behält seine Form und mechanische Stabilität auch bei hohen Temperaturen und hält kurzfristig bis zu 400 °C stand. PI kann somit in heißeren Umgebungen als die meisten anderen Kunststoffe eingesetzt werden.

Das in dieser Arbeit verwendete Polyimid wurde in flüssiger Form von ‚HD Microsystems‘ bezogen. Die Produktbezeichnung lautet ‚PI2611‘. Die PI Moleküle mit Biphenyldianhydrid-1,4-Phenylenediamin sind in n-Methyl-2-Pyrrolidon gelöst. Das gelöste PI wird auf eine Oberfläche aufgebracht und durch Ausheizen in einer Inertgasatmosphäre ausgehärtet. Im festen Zustand besitzt es einen Brechungsindex von $n = 1,7$. Das Youngsche Modul beträgt $E = 2,5 \text{ GPa}$. Es handelt sich um einen exzellenten Isolator mit einem spezifischen Widerstand von $1,5 \times 10^{17} \Omega \text{ m}$ [113].

3.1.4 Gold

Das Edelmetall Gold (Au), Ordnungszahl 79, wird zur Schmuckproduktion, als Kontaktierungsmaterial oder als Zahnersatz verwendet. Neben diesen Anwendungsbereichen wird Gold als Material für plasmonische Antennen eingesetzt. Gold zeichnet sich durch den niedrigen spezifischen Widerstand von $2,2 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ und chemische Inaktivität aus. Die daraus resultierende hohe Leitfähigkeit bedeutet, dass die innere Dämpfung in Goldstrukturen

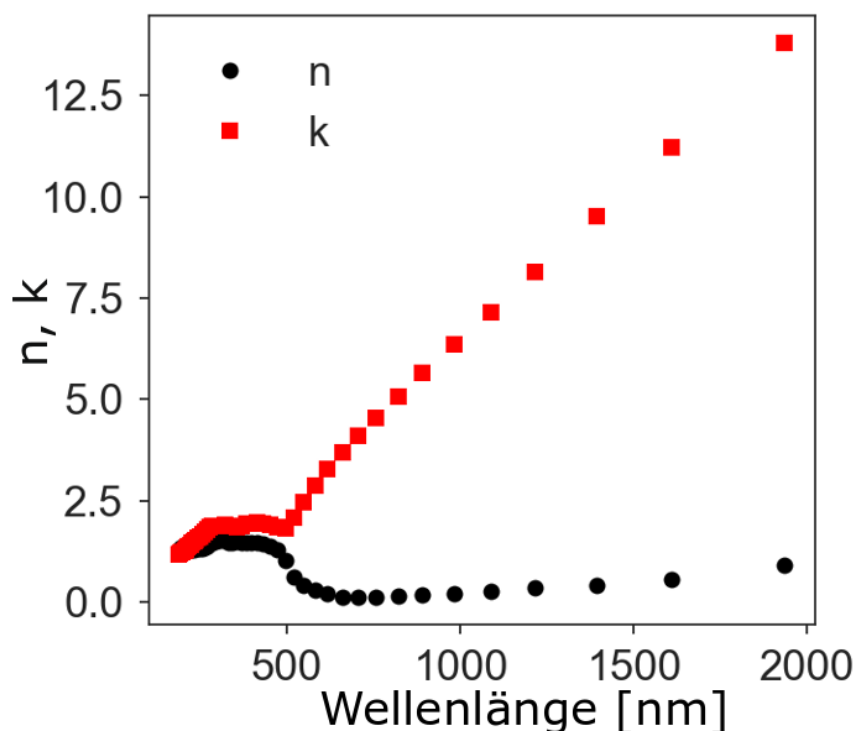


Abbildung 3.4: Realer n - und imaginärer k -Anteil des Brechungsindex von Gold für ultraviolette, optische und infrarote Wellenlängen [114].

gering ist und die chemische Inaktivität bedeutet, dass die Strukturen unter Standardbedingungen stabil bleiben. Die optischen Eigenschaften von Gold sind wellenlängenabhängig. Diese Abhängigkeit des realen und imaginären Anteils des Brechungsindex ist in Abb. 3.4 für Gold dargestellt [114]. Vom Beginn des sichtbaren Spektrums bei 400 nm bis 540 nm können im Gold Interbandübergänge angeregt werden. Dies ist in Abb. 3.4 durch den großen realen Brechungsindex von 400 nm bis 500 nm erkennbar. Ab dieser Wellenlänge sinkt der reale Brechungsindex signifikant ab und ist bei ca. 640 nm minimal. Gold absorbiert den blauen Anteil des Spektrums durch Interbandübergänge und reflektiert Licht mit größeren Wellenlängen. Dadurch kommt die gelblich Farbe von Gold zustande [115]. Eine weitere Schlussfolgerung ist, dass sich Gold für Nanoantennen deren Resonanzwellenlänge größer als 540 nm ist, sehr gut eignet. Die innere Dämpfung (imaginärer Anteil des Brechungsindex) ist im Vergleich zu anderen Metallen gering. Die Plasmonresonanzfrequenzen von Gold-Nanostrukturen mit Durchmessern von 20 nm bis 200 nm liegen im sichtbaren bis nah-infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Gold zeigt Lumineszenz [116]. Das E-Modul von Gold beträgt 78 GPa.

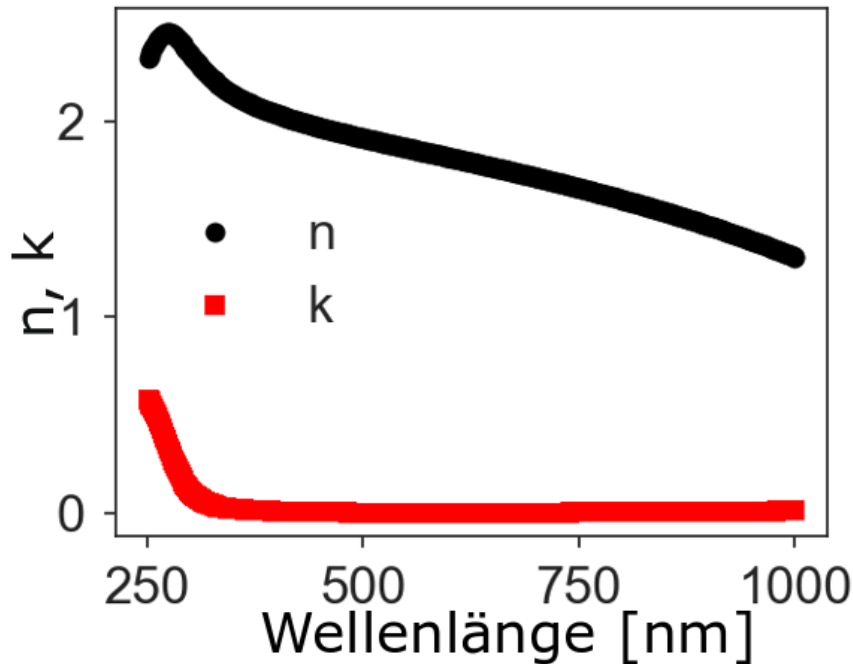


Abbildung 3.5: Realer n - und imaginärer k -Anteil des Brechungsindex von ITO für ultraviolette, optische und infrarote Wellenlängen [119].

3.1.5 Indiumzinnoxid (ITO)

Indiumzinnoxid, engl. *Indium tin oxide* (ITO), ist ein Mischoxid aus Indiumoxid In_2O_3 und Zinnoxid SnO_2 . Das Verhältnis der Oxide des in dieser Arbeit verwendeten ITOs beträgt 90 % Indiumoxid und 10 % Zinnoxid. ITO ist ein Halbleiter (n-Typ) mit einer Bandlücke von ca. 3,75 eV und einer Plasmafrequenz im nahen Infrarotbereich. Die Leitfähigkeit eines 50 nm dicken ITO-Films beträgt zwischen 1000 S cm^{-1} und 2000 S cm^{-1} . Der Transmissionskoeffizient im Bereich von 400 nm bis 1000 nm beträgt 99 % [117, 118]. Der Brechungsindex von ITO ist in Abb. 3.5 dargestellt.

3.2 Lacke für Elektronenstrahlithografie

Im Folgenden werden die zwei Lacke vorgestellt, die bei der Elektronenstrahlithografie verwendet werden. Außerdem werden leitfähige Polymere und ein optischer Lack eingesetzt. Ihre Verwendung wird in Anhang A vorgestellt.

3.2.1 Polymethylmethacrylat (PMMA)

Polymethylmethacrylat wird als elektronensensitiver Positivlack verwendet. Das PMMA (Hersteller: ‚Lucite international‘) ist in Methylisobutylketon (MIBK) gelöst. Der Lack wird in der Arbeitsgruppe von Bertram Herzog hergestellt. Die PMMA-Konzentration

3 Prozesse und Methoden

beträgt 2,5%. Die mittlere Kettenlänge des verwendeten PMMA ist 2441. Wird dieser Lack mit den Standardparametern aus Anhang A aufgebracht, bildet sich eine ca. 120 nm dicke PMMA-Schicht auf den Proben. Die benötigte Flächendosis, um diesen Lack mit dieser Dicke zu belichten, ist $300 \mu\text{C cm}^{-2}$.

3.2.2 ‚SX AR-N 8200‘

‚SX AR-N 8200‘, Produktname ‚Medusa 82‘, ist ein Negativlack der Firma ‚Allresist‘. Er ist zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht kommerziell erhältlich. Eine Testprobe wurde von ‚Allresist‘ zur Verfügung gestellt. Bei diesem Lack handelt es sich um ein Silsesquioxan. Im Vergleich zu dem weitverbreiteten Wasserstoffsilsesquioxan (HSQ), wie ‚Dow Corning XR-1541‘, sind bei der ‚SX AR-N 8200‘-Serie die Wasserstoffatome mit gesättigten Alkylestern ersetzt. Der Lack ist laut Hersteller dadurch länger haltbar. Die Auflösung ist um etwa 10% geringer als bei klassischen HSQ-Lacken. Bei dem verwendeten ‚SX AR-N 8200/4‘ ist ein *Photoacid generator* (PAG) beigemischt, der die zur Belichtung nötige Dosis erheblich senkt.

In Dosistests am ‚FEI XL30 REM‘ mit 30 kV zeigen sich für eine Flächendosis von $200 \mu\text{C cm}^{-2}$ die besten Ergebnisse.

3.3 Prozesse

3.3.1 Rotationsbeschichtung (Spin-coating)

Die verwendeten Lacke werden durch Rotationsbeschichtung (engl. *Spin-coating*) auf die Substrate aufgebracht. Für das *Spin-coating* wird die Probe auf einem Drehteller befestigt. Steife Substrate wie Wafer oder Metallbleche werden in der Mitte des Drehtellers auf einem Dichtungsring platziert. Eine in den *Spin-coater* integrierte Vakuumpumpe erzeugt einen Unterdruck, um die Probe zu fixieren. Dünnere und elastische Proben verbiegen sich bei dieser Art der Befestigung. Dies führt zu uneinheitlichen Beschichtungen. Für diese dünneren Substrate wird der Drehteller mit ‚Parafilm‘ bespannt und die Probe wird darauf gelegt und angedrückt. Wenn die Probe auf dem Drehteller befestigt ist, wird der Lack auf die Oberfläche des Substrats pipettiert, sodass die gesamte Oberfläche benetzt ist. Die Rotationsparameter richten sich nach der gewünschten Lackdicke. Bei dem Rotationsbeschichter können mehrere Prozessschritte hintereinander durchgeführt werden. Für jeden Schritt ist die Zieldrehzahl, die Beschleunigung und die Rotationszeit definiert. Die verwendeten Parameter für die verschiedenen Lacke sind in Anhang A aufgeführt. Nach dem Beschichten werden die Proben auf einer Heizplatte oder im Ofen getrocknet. Die Dicke des Lacks wird mit einem Profilometer bestimmt. Dazu wird der Lack partiell mechanisch entfernt und die Höhendifferenz zwischen Lack und Substratoberfläche gemessen.

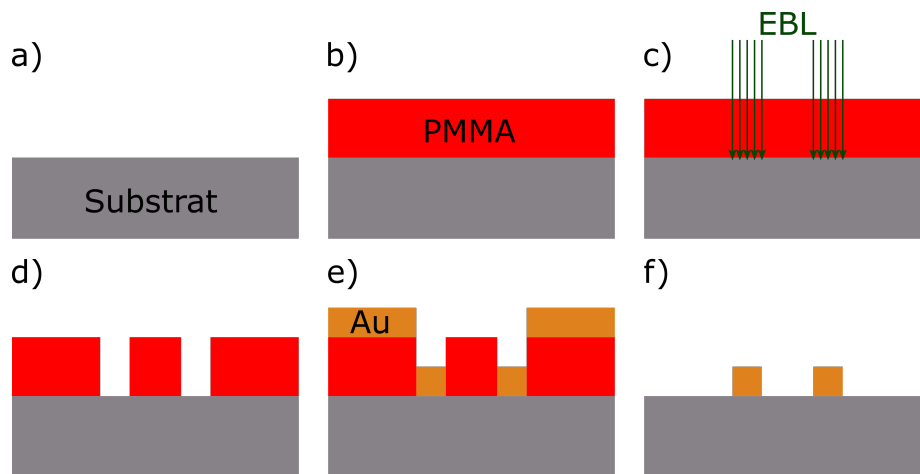


Abbildung 3.6: Schema des Elektronenstrahlolithografie *Lift-off* Prozesses. a) Leitfähiges Substrat. b) Rotationsbeschichtung (*Spin-coating*) mit PMMA als Lack. c) Elektronenstrahlolithografie. d) Entwicklung des Lacks. e) Thermisches Aufdampfen von Gold. f) *Lift-off*.

3.3.2 Der Elektronenstrahlolithografie *Lift-off* Prozess

In diesem universell einsetzbaren Prozess werden Nanostrukturen durch Elektronenstrahlolithografie hergestellt [120]. Elektronenstrahlolithografie, engl.: *electron beam lithography* (EBL), wird benutzt, um in einen auf die Probe aufgebrachtten Positivlack Strukturen zu schreiben. Der Lack wird anschließend entwickelt. Nach der Entwicklung wird ein Metall auf die Probe aufgedampft. Danach wird ein *Lift-off* durchgeführt, bei dem der verbleibende Lack gelöst und das überflüssige Metall von der Probe entfernt wird. Wird im Folgenden vom EBL *Lift-off* Prozess gesprochen, bezieht sich dies auf den gesamten Prozess vom Aufbringen des Lacks bis zum *Lift-off*. Die Prozessschritte sind in Abb. 3.6 schematisch dargestellt. Die Lackschicht wird, wie im vorigen Absatz erläutert, durch Rotationsbeschichtung aufgebracht. Im Folgenden wird auf den Belichtungsvorgang und auf den auftretenden *Proximity*-Effekt und dessen Korrektur eingegangen.

Elektronenstrahlolithografie Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Rasterelektronenmikroskop ‚FEI XL30‘ und ein ‚Xenos XPA 2‘ *Patterngenerator* zur Elektronenstrahlbelichtung eingesetzt. Die zu belichtenden Geometrien, Nanostrukturen und Erkennungsstrukturen werden in der Software ‚ECP‘ des *Patterngenerators* programmiert. Diese Protokolle werden vom *Patterngenerator* in ein Belichtungsmuster übersetzt. Durch Strahlableitung sowie Auf- und Abblenden wird das gewünschte Muster in den Lack geschrieben.

In der ‚ECP‘-Software können quadratische Belichtungsfelder definiert werden. Jedes dieser Felder besteht aus 50.000 mal 50.000 Pixeln. Die Abmessung der Felder beträgt 25 μm auf 25 μm . Der Abstand zweier Pixel beträgt 0,5 nm. Zum Definieren der Erkennungsstrukturen oder Strukturen über einer Größe von 500 nm werden die in der Software implementierten Geometriebefehle verwendet. Für Strukturen mit Abmessungen unter 500 nm werden die

Geometrien aus Belichtungspunkten erstellt. Zur Herstellung von BT Antennen werden zwei gleichschenklige Dreiecke mit einer Basis und Höhe von 105 nm belichtet. Die Dreiecke zeigen aufeinander. Der Abstand der Dreiecke wird variiert, um unterschiedlich große Lücken zu erzeugen. Die Dreiecke sind aus Punkten aufgebaut. In Anhang B ist das Punktmuster einer BT dargestellt. Die Anordnung der Punkte übernimmt ein ‚Python‘-Script. In der ‚ECP‘-Software werden die Punkte mit dem Befehl RDOT erzeugt. Dies steht für *repetition dot* welcher drei Eigenschaften besitzt: eine x- und y-Koordinate und eine Wiederholungszahl. Für jedes Belichtungsfeld wird eine Belichtungszeit C angegeben. Diese Belichtungszeit bezieht sich auf eine Repetition. Durch die Veränderung der Repetitionen kann eine Dosisvariation zwischen den Punkten innerhalb einer Nanostruktur erzeugt werden. Dies ist notwendig, da bei der EBL der *Proximity*-Effekt auftritt. Dieser Effekt und dessen Korrektur wird im nächsten Absatz besprochen.

Proximity-Effekt und dessen Korrektur Bei der Elektronenstrahlithografie wird ein Strahl von primären Elektronen erzeugt. Diese werden beschleunigt und auf die Probe fokussiert. Die primären Elektronen wechselwirken mit der Probe und generieren sekundäre Elektronen. Die primären Elektronen dringen aufgrund ihrer hohen Energie mehrere μm in die Probe ein. Die sekundären Elektronen entstehen durch Stöße zwischen den hochenergetischen primären Elektronen und den schwach gebundenen Elektronen im Probenmaterial. Der Energietransfer liegt dabei meist im einstelligen eV-Bereich, ein Primärelektron kann eine Vielzahl an Sekundärelektronen erzeugen. Die Winkelverteilung der sekundären Elektronen ist relativ isotrop. Ein nicht zu vernachlässigender Teil der sekundären Elektronen bewegt sich in Richtung Substratoberfläche. Dieser Effekt wird *Proximity*-Effekt genannt. Die Verteilung der Dosis an der Substratoberfläche kann in erster Näherung durch zwei Gaußfunktionen angenähert werden. Diese *Point spread function* lautet nach [121]:

$$f(r) = \frac{1}{\pi(1+\eta)} \left[\frac{1}{\alpha^2} \exp\left(\frac{-r^2}{\alpha^2}\right) + \frac{\eta}{\beta^2} \exp\left(\frac{-r^2}{\beta^2}\right) \right]. \quad (3.3.1)$$

Die erste Gaußfunktion weist eine Halbwertsbreite α , engl.: *full width half maximum* (FWHM), in der Größenordnung des Durchmessers des primären Strahls (ca. 3,5 nm) auf. Die zweite Gaußkurve ist wesentlich breiter, sie beschreibt die zurückgestreuten sekundären Elektronen. Die FWHM der zweiten Gaußkurve β variiert mit den Materialparametern und der Energie der primären Elektronen, liegt aber im einstelligen μm -Bereich. η beschreibt das Verhältnis zwischen vor- und zurückgestreuten Elektronen [121]. Da der Strahl nicht perfekt gaußförmig ist und aufgrund von Vorwärtsstreuung im Lack beschreibt diese Formel die Dosisverteilung in dem Übergangsbereich zwischen erster und zweiter Gaußkurve nur unzureichend. Um diese Abweichungen zu korrigieren, wird die folgende *Point spread function* verwendet. Diese besteht aus zwei Gaußkurven, einer Exponentialfunktion und hat mit η_2 und γ zwei zusätzliche Freiheitsgrade [121]:

$$f(r) = \frac{1}{\pi(1+\eta_1+\eta_2)} \left[\frac{1}{\alpha^2} \exp\left(\frac{-r^2}{\alpha^2}\right) + \frac{\eta_1}{\beta^2} \exp\left(\frac{-r^2}{\beta^2}\right) + \frac{\eta_2}{2\gamma^2} \exp\left(\frac{-r}{\gamma}\right) \right]. \quad (3.3.2)$$

Tabelle 3.1: Parameter der modifizierten *Point spread function*: 3.3.2.

α [nm]	β [nm]	γ [nm]	η_1	η_2
32,9	2610	4,1	1,66	1,27

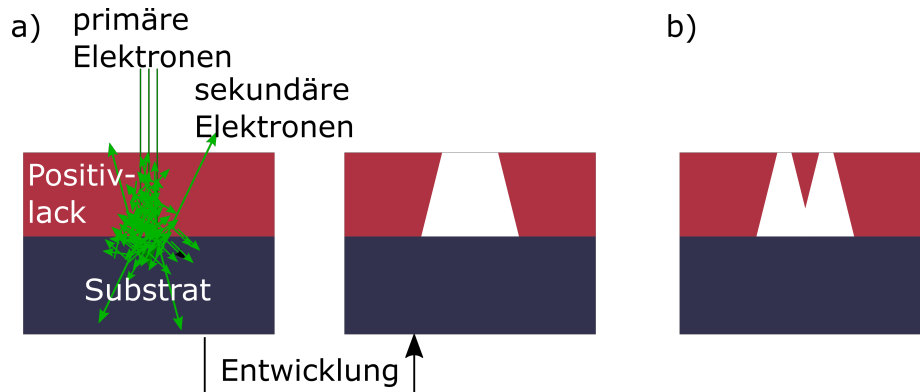


Abbildung 3.7: a) Schematische Darstellung der primären und sekundären Elektronen bei der EBL und der resultierende Überhang der Lackkante nach der Entwicklung des Lackes. b) Schematische Darstellung zweier belichteter Flächen mit kleinem Abstand nach der Entwicklung. Eine freistehende Lackbrücke entsteht zwischen den belichteten Flächen.

Sowohl α , β , γ als auch η_1 und η_2 wurden experimentell für Siliziumsubstrate von Christoph Dreser bestimmt und sind in Tab 3.1 aufgeführt. Diese Werte werden im Rahmen dieser Arbeit für alle Substrate verwendet. Die Belichtung des Lackes wird von den sekundären Elektronen dominiert. Die Sekundärelektronen werden sowohl im Lack als auch im Substrat erzeugt und ein nicht zu vernachlässigender Anteil von ihnen wird zurückgestreut. Die Anzahl der Sekundärelektronen ist somit an der Substratseite des Lackes höher als an der Vakuumseite. Deshalb wird im Substrat stärker belichtet als auf der Luftseite. Nach dem Entwickeln des Lackes bildet sich deshalb eine schräg überhängende Lackkante, siehe Abb. 3.7 a). Dies ist für den *Lift-off* hilfreich. Es beschränkt jedoch auch den minimalen Abstand zwischen zwei Strukturen. Werden zwei Strukturen mit kleinem Abstand belichtet, sind sie auf der Substratseite bereits vereint, während an der Luftseite Lack zurückbleibt. Dieser Lack ist dann freistehend. Wird diese Lackbrücke zu dünn, bricht sie ab. Die hergestellten Nanostrukturen sind dann verbunden, siehe Abb. 3.7 b). Bei den BT Antennen beträgt der Abstand der Belichtungspunkte 7 nm. Die Sekundärelektronenverteilungen der einzelnen Belichtungspunkte überlappen sich. Um eine homogene Dosisverteilung über die gesamte Fläche der BT zu erreichen, muss die individuelle Dosis der einzelnen Belichtungspunkte korrigiert werden. Dies wird mittels eines ‚Python‘-Skripts durchgeführt, das in Zusammenarbeit mit Simon Dickreuter entwickelt wurde. Hierbei wird die Superposition der Dosisverteilungskurven berechnet und in einer Matrix D abgespeichert. Die Zieldosis jedes Belichtungspunkts wird als 1 definiert. Dies entspricht einem Einheitsvektor $\mathbb{1}$. Das

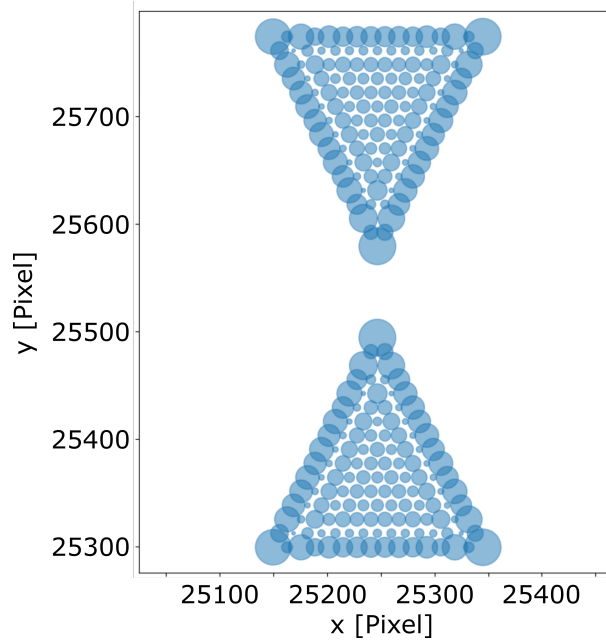


Abbildung 3.8: Ergebnis der Software zum *Proximity*-Effekt. Jeder Kreis steht für einen Belichtungspunkt. Der Radius der Kreise entspricht der relativen Dosis pro Punkt. Im Inneren der Struktur wird pro Punkt eine kleinere Dosis benötigt, als an den Kanten und Ecken.

lineare Gleichungssystem lautet:

$$\vec{E} \cdot D = \mathbb{1}. \quad (3.3.3)$$

Nach der Lösung des Gleichungssystems gibt \vec{E} die relative Dosis für alle Belichtungspunkte an. Das Resultat der Berechnung für eine BT ist in Abb. 3.8 dargestellt. Die relative Dosisverteilung wird mit einem Faktor multipliziert, sodass die Flächendosis der BT Dreiecke zwischen $280 \mu\text{C cm}^{-2}$ und $350 \mu\text{C cm}^{-2}$ liegt. Die Korrektur des *Proximity*-Effekts sorgt für geringere Radien der Ecken der BT Antennen.

Thermische Dünnschichten-Abscheidung Das thermische Abscheiden von dünnen Schichten wird benutzt, um Substrate flächendeckend mit einer homogenen Materialschicht zu bedecken. Hierzu wird die Probe in einer Vakuumkammer über einem Tiegel platziert. In diesem Tiegel befindet sich das Material, mit dem die Probe beschichtet werden soll. Die Kammer wird evakuiert, der Restdruck in der Kammer sollte 10×10^{-5} mbar nicht übersteigen. Das zu verdampfende Material wird erhitzt. Dies geschieht entweder indem Gleichstrom durch den Tiegel geleitet wird (thermisches Verdampfen) oder indem das Material von einem fokussierten Elektronenstrahl beschossen wird (Elektronenstrahl-Verdampfen). In beiden Fällen verdampft das Material und kondensiert auf der Probe. Die Dicke des aufgedampften Films wird mit einem Schwingquarz gemessen. Um den folgenden *Lift-off* zu ermöglichen, sollte die Winkelverteilung der an der Probe ankommenden Atome klein

sein. Ist dies der Fall, werden nur Oberflächen bedampft, die in Richtung der Quelle zeigen. Die Flanken des Lacks bleiben unbeschichtet. Ist der Lack mindestens doppelt so dick wie die aufgedampfte Schicht, gibt es dank des Überhangs der Lackkanten keinen Kontakt zwischen Lack und aufgedampftem Film. Eine kleine Winkelverteilung wird durch eine kleine Quelle, in der das Material isotrop verdampft wird, einen großen Abstand zwischen Quelle und Probe und einen kleinen Kammerdruck erreicht.

Lift-off Der *Lift-off* ist der letzte Schritt des EBL *Lift-off* Prozesses. Hierbei wird die Probe in Aceton eingelegt. Das Aceton löst das nach dem Entwickeln verbleibende PMMA. Mit einer Pipette wird im Aceton eine Strömung erzeugt, die die Goldschicht, die sich auf dem PMMA befand, wegspült. Nach erfolgtem *Lift-off* wird die Probe aus dem Aceton herausgenommen, mit Isopropanol gespült und mit Stickstoff getrocknet.

3.3.3 Fokussiertes Heliumionenstrahl-Ätzen

Das Heliumionenmikroskop (HIM) ist, als Teil der *gas field ion source* (GFIS)-Mikroskope, ein relativ neuer Bestandteil der Geräte, die mittels geladener Teilchen zur Bildgebung und Probenbearbeitung eingesetzt werden. Das Buch *Helium Ion Microscopy* liefert einen exzellenten Überblick über die Funktionsweise und einige Anwendungen des HIM. Dieses Kapitel orientiert sich zu großen Teilen daran [122].

Die GFIS-Quelle ist der Schlüssel zu einem funktionierenden HIM. 1956 wurde ein Mikroskop, das mit ionisierten Gasen arbeitet, vorgeschlagen [123]. Die Realisierung stellte sich allerdings als äußerst komplex heraus. Das erste kommerziell erhältliche HIM wurde 2007, nach 50 Jahren ununterbrochener Entwicklungszeit, auf den Markt gebracht.

Die GFIS-Quelle besteht aus einem angespitzten einkristallinen Wolfram (111)-Draht. Der Draht wird chemisch geätzt. Seine Spitze besteht aus drei Atomen, die Trimer genannt werden. Die Trimer-Konfiguration liefert im Vergleich zu anderen Konfigurationen (z. B. ein einzelnes Atom an der Spitze) einen zeitlich stabileren Ionenstrahl. Im Trimer bildet sich meist ein Atom heraus, an dem mehr Heliumatome ionisiert werden als an den anderen zwei Atomen des Trimers. Dieses Atom wird mechanisch über die Apertur des Extraktors gebracht und dient als Quelle für den Ionenstrahl. Die effektive Größe der Quelle des Heliumionenstrahls ist $< 0,25$ nm. Eine Abbildung eines Trimers findet sich in Abb. 3.9. Der Helligkeitsunterschied zwischen den drei Atomen ist erkennbar, das hellste befindet sich im Zentrum des Bildes. Der Draht und die Spitze werden auf < 90 K kryostatisch gekühlt. Der Druck in der Quellenkammer liegt im *Stand-by*-Modus im Ultrahochvakuum-Bereich (um 10^{-9} Torr). Beim Betrieb wird in diese Kammer hochreines Helium eingeleitet, bis der Kammerdruck bei 10^{-6} Torr liegt. Eine Skizze der GFIS ist in Abb. 3.9 dargestellt. Durch die geringe Temperatur der Spitze kondensiert das Helium an ihr. Zwischen Spitze und Extraktor liegt die Extraktorspannung an. Diese ist so gewählt, dass das Helium hauptsächlich im Bereich des Trimers ionisiert wird. Die Spannung liegt zwischen 25 kV und 35 kV. Die ionisierten Gasatome werden dann Richtung Extraktor beschleunigt. Daraufhin rücken Heliumatome in die Spitzenregion nach und werden wiederum ionisiert. Die Kühlung der Spitze sorgt ebenfalls dafür, dass die Trimer-Anordnung länger erhalten bleibt.

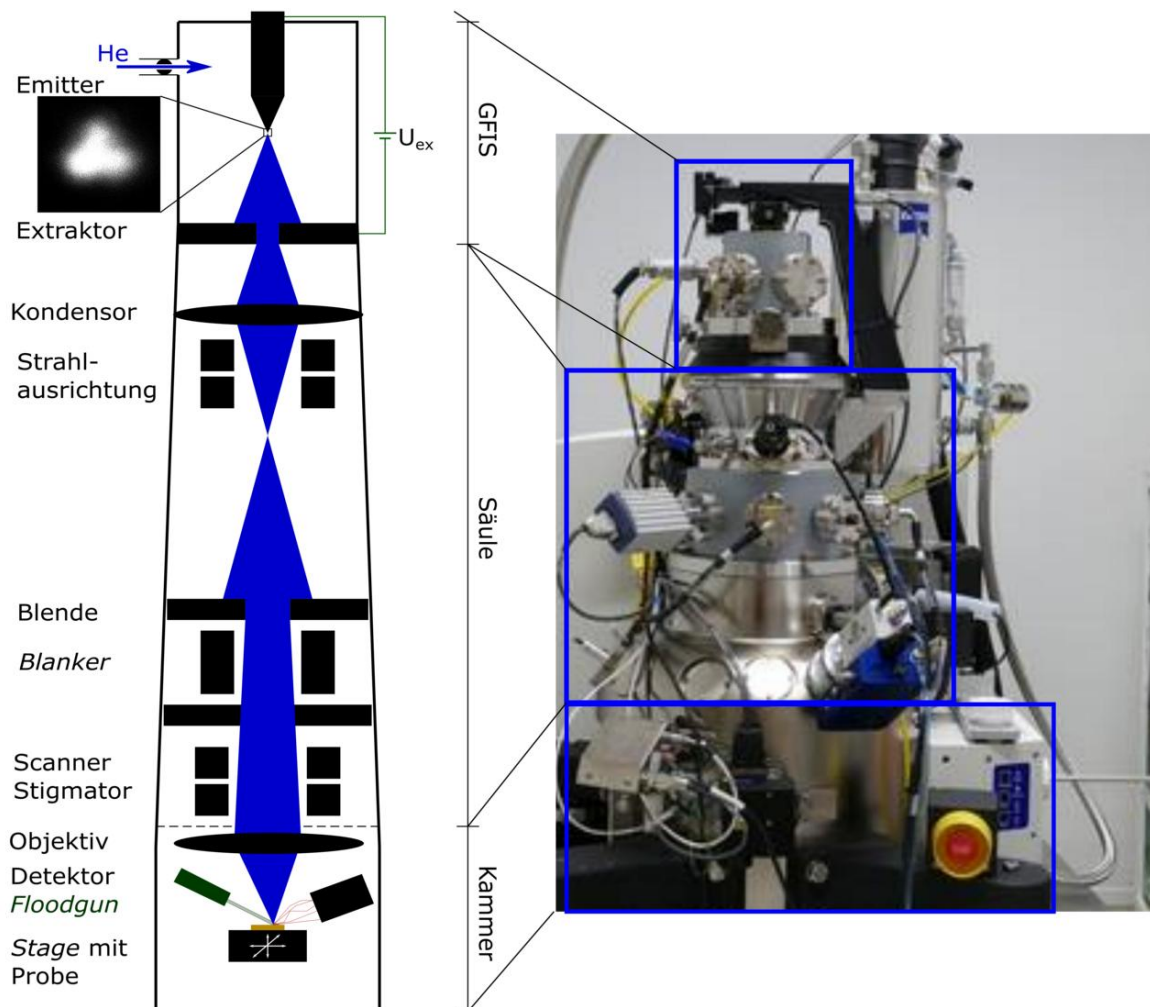


Abbildung 3.9: Links: Schemazeichnung eines HIM. Die GFIS ist in der Abbildung oben dargestellt. Neben der Quelle ist ein Bild eines Trimmers abgebildet. An die GFIS-Einheit schließt die Säule an, in der der Ionenstrahl modifiziert wird. Nach der Säule folgt die Kammer. In der Kammer befindet sich die Stage, ein Detektor für sekundäre Elektronen und die *Floodgun*. Diese Grafik orientiert sich an einer Abbildung aus [122]. Rechts: Fotografie des ‚Zeiss NanoFab‘ der Universität Tübingen.

Sie darf jedoch nicht zu weit abgekühlt werden, da ab 60 K die Ionisierungseffizienz sinkt. Der Grund hierfür ist, dass die an der Spitze kondensierten Atome weniger mobil sind, was den Nachrückprozess verlangsamt.

GFIS-Quellen sind äußerst anfällig für mechanische Schwingungen. Zur Kühlung der Spitze muss deshalb ein innovatives System eingesetzt werden, das im Folgenden beschrieben wird. Die Spitze wird mit einem Kühlfinger gekühlt. Dieser wird von einem *Dewar* gekühlt, der mit festem Stickstoff gefüllt ist. Im *Dewar*, über dem festen Stickstoff, herrscht ein Druck von 3 Torr. Unter diesem Druck sublimiert der feste Stickstoff in die gasförmige Phase. Bei dieser Art der Kühlung gibt es keine bewegten Teile und keine Übergänge von der flüssigen in die gasförmige Phase, bei der es durch Bläschenbildung beim Sieden zu Vibrationen kommt. Diese Innovation überwand eine der letzten Hürden, die der Realisierung des HIM im Weg stand.

Nachdem der Ionenstrahl erzeugt ist, funktioniert das Mikroskop im Grund wie ein Rasterelektronenmikroskop oder ein Ionenmikroskop mit einer Flüssigmetallquelle (Gallium (Ga-FIB), Gold (AuFIB), etc.). Der Strahl wird mittels elektrostatischer Linsen und Blenden kollimiert und auf die Probe fokussiert. Ein Sekundärelektronendetektor wird zur Bildgebung eingesetzt.

Vergleicht man Elektronen und einfach ionisierte Heliumionen, so unterscheiden diese sich im Vorzeichen der Ladung und in der Masse. Die unterschiedliche Masse schlägt sich in der deBroglie-Wellenlänge nieder. Heliumionen, die durch 30 kV beschleunigt werden, haben eine deBroglie-Wellenlänge von $\sim 0,08$ pm. Elektronen, die ebenfalls 30 kV durchlaufen, weisen eine deBroglie-Wellenlänge von $\sim 7,00$ pm auf. Deshalb können bei einem Heliumionenstrahl Blenden mit geringerem Durchmesser benutzt werden, ohne dass der Strahl durch Beugungseffekte beeinträchtigt wird. Die sphärische Aberration ist somit kleiner. Dies führt zu einer besseren Fokussierbarkeit. Die minimale Fokusgröße eines HIM beträgt 0,35 nm. Damit ist eine Auflösung von 0,5 nm möglich. In Abb. 3.9 ist der Strahlengang des Heliumionenstrahls eines HIM dargestellt. Der Öffnungswinkel des fokussierten Heliumionenstrahls ist im Vergleich zu dem eines fokussierten Elektronenstrahls kleiner. Dies bedeutet, dass die Fokustiefe einer HIM größer ist als die eines REM. Daraus resultiert eine höhere Tiefenschärfe, und es können hohe Auflösungen auch bei großen Arbeitsabständen (10 mm) erreicht werden.

Die maximale Auflösung eines modernen REM beträgt ebenfalls 0,5 nm. Diese Auflösung kann in einem REM nur bei kleinen Arbeitsabständen (< 1 mm) erreicht werden. Die Tiefenschärfe ist dann sehr gering [124].

Im Vergleich zum REM ist das HIM sehr oberflächensensitiv, da die schwereren Heliumionen weniger tief in das Substrat eindringen. Die meisten Sekundärelektronen werden an oder nahe der Oberfläche erzeugt. Mit einem REM bekommt man jedoch mehr Informationen aus dem Inneren einer Probe, was zum Beispiel für energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) benutzt werden kann. Ein weiterer Vorteil des HIM gegenüber eines REM ist die positive Ladung der Ionen. Mit dem HIM können auch nicht-leitende Proben ohne Präparation abgebildet werden. Dazu wird ein kollimierter Elektronenstrahl auf die Probe gerichtet, der die eingebrachte positive Ladung des Ionenstrahls neutralisiert. Ein Nachteil des HIM gegenüber einem REM ist die potenzielle Beschädigung der Probe durch den Io-

nenbeschuss. Die Ionen besitzen mit 30 keV einen ausreichenden Impuls, um Atome aus der Probe zu schlagen. Ein weiterer Nachteil ist der geringere Richtstrahlwert der Ionenquelle gegenüber den gängigen Elektronenquellen. Eine ‚Schottky‘-Elektronenquelle hat einen Richtstrahlwert von $\sim 5 \times 10^{10} \text{ A sr m}^{-2}$, der Richtstrahlwert einer GFIS-Quelle liegt bei $\sim 5 \times 10^5 \text{ A sr m}^{-2}$. Dieser Unterschied macht das Arbeiten an der HIM zeitintensiv. Im Bereich der Bildgebung gibt es im Vergleich REM zu HIM kein eindeutig besseres oder schlechteres Gerät. Die Wahl des Mikroskops muss der Fragestellung angepasst werden. Mit einem HIM ist es jedoch möglich, die Substrate mit dem fokussierten Ionenstrahl zu bearbeiten und zu ätzen. So können gezielt Defekte in Oberflächen eingebracht oder Oberflächen strukturiert werden [125–127]. Minimale Strukturgrößen von unter 10 nm und Gräben zwischen Strukturen von unter 5 nm mit Aspektverhältnissen von > 6 können erreicht werden [128]. Weiterhin können Spitzen mit $\sim 6 \text{ nm}$ Spitzenradien hergestellt werden [129], sowie Poren mit Durchmessern in dieser Größenordnung [130, 131]. Die Auflösung und Präzision ist anderen Fabrikationsmethoden wie EBL *Lift-off* oder GaFIB-Ätzen überlegen. Allerdings ist die Ätzrate des HIM um mehrere Größenordnungen geringer als die eines GaFIB und erheblich langsamer als ein EBL *Lift-off* Prozess, vor allem in Bezug auf die Maschinenzeiten. Herangehensweisen, wie dieses Problem gelöst oder gemindert werden kann, werden in Kap. 5 vorgestellt.

3.4 Methoden

Im Folgenden werden zwei Methoden zur Charakterisierung der plasmonischen Eigenschaften vorgestellt. Zunächst wird auf die Dunkelfeldspektroskopie eingegangen, die zur Messung der Streuspektren einzelner Nanostrukturen eingesetzt wird. Danach wird ein Simulationsverfahren vorgestellt, mit dem die plasmonischen Eigenschaften einzelner Strukturen berechnet werden können.

3.4.1 Dunkelfeldspektroskopie

Bei der Dunkelfeldspektroskopie wird ein Dunkelfeldmikroskop benutzt, an das ein Spektrometer angeschlossen ist. Der Aufbau eines Dunkelfeldspektrometers ist in Abb. 3.10 dargestellt. Eine 100 W Halogenlampe ist die Lichtquelle. In einem Dunkelfeldmikroskop wird die Probe mittels eines Dunkelfeldkondensors beleuchtet. Dieser blockt den zentralen Anteil des Beleuchtungslichtes. Der äußere Ring der Beleuchtung wird vom Kondensator umgelenkt, sodass das Licht schräg auf die Probe fällt. Der Beleuchtungswinkel ist größer als die numerische Apertur des Objektivs. Wenn das einfallende Licht nicht auf der Probe gestreut wird, fällt kein Licht in das Objektiv, und das Bild im Okular des Mikroskops bleibt schwarz. Wird das Licht von einem Objekt auf dem Substrat gestreut, fällt ein Teil des gestreuten Lichts in die Apertur des Objektivs.

Zur Untersuchung des Lichts wird es über Spiegel zum Spektrometer ‚Lot 303b‘ geleitet. Das Licht wird durch eine externe Linse parallelisiert, da es das Mikroskop leicht divergent verlässt. Das Spektrometer besitzt einen einstellbaren Eingangsschlitz. Dieser selektiert

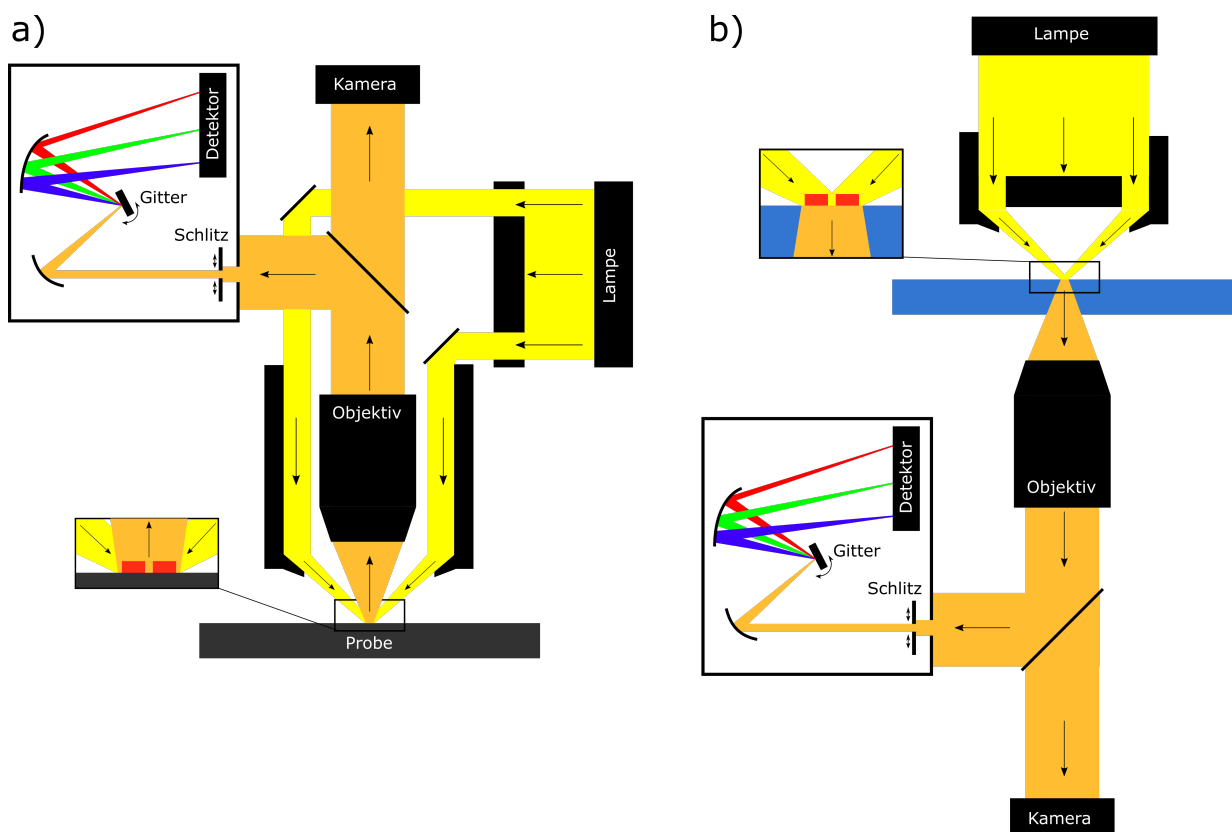


Abbildung 3.10: a) Schemazeichnung eines Reflexionsdunkelfeldmikroskops mit Spektrometer. b) Schemazeichnung eines inversen Transmissionsdunkelfeldmikroskops mit Spektrometer.

3 Prozesse und Methoden

den Teil des Lichts, der in das Spektrometer fällt. Die Breite des Schlitzes bestimmt zusammen mit der Vergrößerung des Objektivs die Detektionsfläche, also die Fläche auf der Probenebene, von der gestreutes Licht mit dem Spektrometer untersucht wird. Typische Schlitzbreiten sind 100 μm bis 200 μm . Je schmaler der Schlitz, desto höher ist die spektrale Auflösung des Spektrometers. Die Intensität des einfallenden Lichts nimmt jedoch ab. Hinter dem Schlitz wird das Licht von einem sphärischen Spiegel auf das Gitter reflektiert. Die Krümmung des Spiegels sorgt dafür, dass die Lichtstrahlen parallel auf das Gitter treffen. Das verwendete Gitter ist ein Reflexions-Echeletgitter mit 150 Linien/mm. Durch die Rotation des Gitters wird die Wellenlänge optimaler Reflexion, die *central wavelength*, angepasst. Als *central wavelength* wird 700 nm gewählt. Vom Gitter werden die Lichtstrahlen je nach Wellenlänge mit unterschiedlichen Winkeln reflektiert. Das spektral aufgespaltene Licht trifft auf einen zweiten sphärischen Spiegel, der sie auf den Detektor fokussiert. Als Detektor wird eine CCD Kamera ‚Andor iDus 416‘ verwendet, die elektrisch auf -39°C gekühlt ist. Die Chip der Kamera hat 256 x 2000 Pixel und die Pixel sind 15 μm x 15 μm groß.

Es werden zwei unterschiedliche Dunkelfeldmikroskope verwendet. Das aufrechte ‚Zeiss Axio Scope A1‘ arbeitet in Reflexion oder Transmission und das inverse ‚Nikon Eclipse 80i‘ in Transmission. Das Prinzip der Bilderzeugung ist bei beiden Mikroskopen dasselbe. Beim Reflexionsdunkelfeldmikroskop ist der Dunkelfeldkondensator in das Objektiv integriert. Das Objektiv ist über der Probe angebracht. Die Probe wird von oben beleuchtet und das zurückgestreute Licht wird gesammelt. Bei der Transmissionsdunkelfeldmikroskopie befindet sich das Objektiv unter der Probe (inverses Mikroskop) und der Dunkelfeldkondensator ist über der Probe angebracht.

Der Vorteil des Reflexionsdunkelfelds ist, dass es möglich ist, Nanostrukturen auf undurchsichtigen Substraten (wie Siliziumwafern oder Metalloberflächen) zu untersuchen. Für PDMS-Substrate liefert das Reflexionsdunkelfeld bessere Ergebnisse als das Transmissionsdunkelfeld; vor allem bei der Untersuchung einzelner Antennen. Hierbei ist das Hintergrundsignal im Reflexionsdunkelfeld geringer, da weniger Streulicht aus dem Substrat oder der Probenrückseite ins Objektiv zurückgestreut wird. Das Transmissionsdunkelfeldmikroskop eignet sich zur Untersuchung von Strukturen auf dünnen transparenten Substraten, wie Glas-ITO-Substrate.

Messungen mit dem Reflexionsdunkelfeldmikroskop werden mit einem 100x ‚Epi-plan Achromat‘- oder ‚Epi-plan Apochromat‘-Objektiv mit jeweils einer numerischen Apertur (NA) von 0,95 durchgeführt. Der in die Objektive integrierte Kondensator hat eine NA von ca. 0,97 bis 0,99. Die Messungen am Transmissionsmikroskop wurden mit einem 60x ‚Epi-plan Achromat‘-Objektiv mit einer NA von 0,7 durchgeführt. Die NA des Kondensators beträgt 0,8 bis 0,85.

Die Spaltbreite und die Vergrößerung des verwendeten Objektivs bestimmt die Detektionsfläche. Die verwendete Software wählt eine möglichst quadratische Detektionsfläche. Die Ausdehnung in der langen Achse des Detektorchips ist durch den Spalt gegeben. Für die kurze Achse des Detektorchips wird die Schlitzbreite durch die Pixelgröße dividiert. Das Ergebnis ist die Anzahl der Pixelreihen, die ausgewertet werden. Diese Fläche wird von dem Objektiv auf die Probenebene projiziert.

Zur Messung einer Nanostruktur wird diese zunächst mithilfe einer Piezostage in die Detektionsfläche gebracht. Um die Struktur in der Detektionsfläche zu zentrieren, wird ein Scan in x- und in y-Richtung durchgeführt. Eine von Dr. Simon Dickreuter geschriebene Software sucht hierbei die höchste Intensität der Spektren. Die Nanostruktur wird nach erfolgtem Scan automatisch zentriert. Dann wird ein Scan zur Fokussierung in der z-Achse durchgeführt. Hierbei wird ebenfalls die Intensität des Spektrums optimiert. Das Vorgehen ist in [132] ausführlich beschrieben. Um das Lampenspektrum zu ermitteln, wird beim Reflexionsdunkelfeldmikroskop auf die Oberfläche einer Teflonplatte fokussiert und ein Spektrum aufgenommen. Beim Transmissionsdunkelfeldmikroskop wird statt der Probe eine dünne Teflonfolie eingelegt und ein Spektrum aufgenommen. Zur Ermittlung des Dunkelstroms wird die Beleuchtung ausgeschaltet und ein Spektrum aufgenommen. Für das Hintergrundspektrum wird zunächst auf eine Nanostruktur fokussiert und dann der Verschiebetisch um $10\ \mu\text{m}$ in eine Richtung verschoben in der keine Nanostruktur, Erkennungsstruktur oder Verunreinigungen vorhanden sind. Dort wird ein Spektrum aufgenommen.

Der Messablauf einer Nanostruktur beginnt mit dem manuellen Anfahren einer Nanostruktur. Diese wird mithilfe der Software zentriert und fokussiert. Daraufhin werden mehrere Spektren gleicher Belichtungszeit gemessen. Die Software mittelt dann über die aufgenommenen Spektren automatisch. Die Korrekturformel lautet:

$$I_{\text{korr}} = \frac{I_{\text{raw}} - I_{\text{Hintergrund}}}{I_{\text{Lampe}} - I_{\text{Dunkelstrom}}}. \quad (3.4.1)$$

Die Einstellungen des Spektrometers müssen für I_{raw} und $I_{\text{Hintergrund}}$, sowie für I_{Lampe} und $I_{\text{Dunkelstrom}}$ identisch sein.

3.4.2 FEM-Simulationen der plasmonischen Eigenschaften optischer Antennen

Um die plasmonischen Eigenschaften der Nanostrukturen zu simulieren, wird das *Waveoptics*-Modul von ‚Comsol Multiphysics‘ verwendet. ‚Comsol Multiphysics‘ benutzt die *finite element method* (FEM) um raum- und/oder zeitabhängige physikalische Probleme näherungsweise zu berechnen.

Hierzu werden Modelle erstellt, die so gut wie möglich die Realität abbilden. Dabei fließen Materialparameter, wie z. B. der Brechungsindex, ein. Die Modelle werden in finite Elemente unterteilt. Dieser Schritt wird *Meshing* genannt. Dann werden Randbedingungen, wie z. B. ein elektrisches Hintergrundfeld, definiert. Anschließend werden partielle Differenzialgleichungen auf Basis der Maxwell-Gleichungen für die Elemente aufgestellt. Die so entstehenden Gleichungssysteme haben in den allermeisten Fällen keine analytische Lösung. Die Lösung wird deshalb numerisch angenähert.

Zur Simulation der optischen Eigenschaften von plasmonischen Nanoantennen wird ein Modell des Substrat-Nanoantennen-Systems erstellt. Elektrische Wellen unterschiedlicher Wellenlängen werden zur Anregung der Nanostruktur eingesetzt. Es werden im Lauf der Arbeit zwei unterschiedliche Simulationsmodelle verwendet. Diese unterscheiden sich in der

3 Prozesse und Methoden

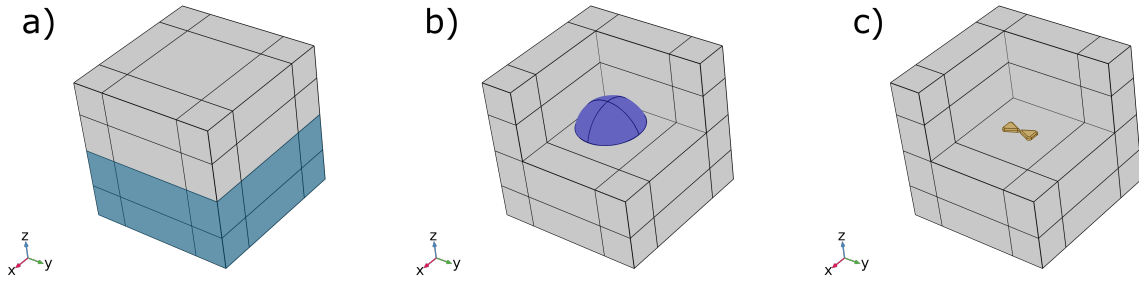


Abbildung 3.11: Bilder aus ‚Comsol Multiphysics‘. Farben nachträglich eingefügt. a) Komplettes Simulationsmodell, der türkise Bereich ist das Substrat, der graue Bereich Luft. b) Teile des Simulationsmodells sind ausgeblendet. Die blaue Fläche ist der Kugeloberflächen-Abschnitt, über den die gestreute Leistung berechnet wird. c) Im Vergleich zu b) ist der Kugelabschnitt ausgeblendet. In Gelb ist die BT Antenne markiert.

Weise, wie das anregende Feld bestimmt wird. Beide Modelle sind von Dr. Dominik Gollmer erstellt worden und im Rahmen dieser Arbeit auf die jeweilige Geometrie der Antennen und Eigenschaften des jeweils verwendeten Aufbaus angepasst worden. Das Modell ist horizontal zweigeteilt, siehe Abb. 3.11 a). In der unteren Hälfte befindet sich das Substrat und in der oberen Hälfte Luft. Handelt es sich bei dem Substrat um ein Schichtsystem, wird dies ebenfalls berücksichtigt. Die Brechungsindizes der Materialien sind in der Simulationssoftware wellenlängenabhängig hinterlegt und werden auf die verschiedenen Bereiche angewendet. Auf die Grenzfläche zwischen Substrat und Luft werden eine oder mehrere optische Antennen platziert, siehe Abb. 3.11 c). Den Antennen wird ebenfalls ein Material mit wellenlängenabhängigen Brechungsindizes zugeordnet. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich Gold als Antennenmaterial mit dem Brechungsindex aus [114] benutzt.

Um die plasmonischen Eigenschaften einer einzelnen Nanoantenne mit definierter Anregung simulieren zu können, darf die Welle nicht an den Rändern des Modells reflektiert werden. Hierzu wird das Modell mit einem *perfectly matched layer* (PML) umhüllt. Das PML ist ein perfekter Absorber für elektromagnetische Wellen. In den kartesischen Koordinaten befindet sich die Substratoberfläche in der xy -Ebene. In positiver z -Richtung befindet sich die Luft und in negativer z -Richtung das Substrat. Die Ausrichtung des anregenden Feldes, die durch die Ausrichtung des \vec{k}_0 -Vektors gegeben ist, wird in Polarkoordinaten definiert. Das heißt, dass die Richtung der anregenden Welle durch den Polarwinkel ϕ und den Azimutalwinkel θ definiert wird:

$$k_x = k_0 \cdot \cos(\phi) \cdot \sin(\theta), \quad (3.4.2)$$

$$k_y = k_0 \cdot \sin(\phi) \cdot \sin(\theta) \quad \text{und} \quad (3.4.3)$$

$$k_z = -k_0 \cdot \cos(\theta). \quad (3.4.4)$$

Der negative z -Anteil des \vec{k}_0 -Vektors weist darauf hin, dass dieser nach unten zeigt. Außerdem wird die anregende Welle entweder transversal magnetisch (TM) oder transversal

elektrisch (TE) polarisiert definiert. Bei TE-Polarisation oszilliert das elektrische Feld parallel zur Substrat-Ebene und senkrecht zur xy -Komponente von \vec{k} :

$$E_{TE}(x) = -E_0 \cdot \sin(\phi), \quad (3.4.5)$$

$$E_{TE}(y) = E_0 \cdot \cos(\phi) \quad \text{und} \quad (3.4.6)$$

$$E_{TE}(z) = 0. \quad (3.4.7)$$

Bei der TM-Polarisation schwingt das anregende elektrische Feld in der Ebene, die durch den normalen Vektor der Substratoberfläche und den Vektor \vec{k} aufgespannt wird:

$$E_{TM}(x) = E_0 \cdot \cos(\phi) \cdot \cos(\theta), \quad (3.4.8)$$

$$E_{TM}(y) = E_0 \cdot \sin(\phi) \cdot \cos(\theta) \quad \text{und} \quad (3.4.9)$$

$$E_{TM}(z) = E_0 \cdot \sin(\theta). \quad (3.4.10)$$

Bei der TE-Polarisation werden *in-plane* Komponenten der optischen Antennen angeregt, während bei TM-Polarisation sowohl *in-plane* als auch *out-of-plane* Komponenten angeregt werden können, sofern $\theta > 0$. Mit dem Winkel θ wird die NA des verwendeten Dunkelfeldkondensors in die Simulation integriert. Die simulierten BT Antennen sind so ausgerichtet, dass bei TM-Polarisation die Hauptachse der BT angeregt wird und bei TE-Polarisation die Basisachse.

Zur Auswertung der Simulation wird die gestreute Leistung, die in ein Kugelsegment abgestrahlt wird, berechnet. Der Öffnungswinkel des Kugelsegments entspricht der NA des im Experiment verwendeten Objektivs. Die in das Kugelsegment gestreute Leistung wird durch ein Flächenintegral über die Kugelkalotte des Segments bestimmt, siehe Abb. 3.11 b). Um einen Reflexionsdunkelfeldaufbau zu simulieren, wird ein Kugelabschnitt auf der Luftseite des Modells ausgewertet. Der Aufbau eines Transmissionsdunkelfelds wird simuliert, indem ein Kugelsegment auf der Substratseite betrachtet wird. Neben der gestreuten Leistung wird die Oberflächenladungsdichte auf den Oberflächen der Nanostruktur ausgewertet. Aus diesen Verteilungen können die plasmonischen Moden identifiziert werden.

Verwendete Modelle Die verwendeten Modelle unterscheiden sich in der Weise, wie das anregende Feld bestimmt wird. Im chronologisch gesehen frühen Modell, das im Folgenden Modell 1 genannt wird, wird das anregende Feld in einem Simulationsschritt numerisch berechnet. Bei diesem Simulationsschritt befindet sich keine optische Antenne im Modell. Die anregenden elektrischen Wellen werden durch *Ports* in das Modell ein- und ausgeschleust. Aufgrund von softwareseitigen Begrenzungen muss ein *Port* rechteckig sein. Deshalb wird das äußere Modell als Quader aufgebaut. Das Simulationsmodell ist in Abb. 3.11 dargestellt. Das anregende Feld für eine Wellenlänge ist in Abb. 3.12 dargestellt. In einem zweiten Simulationsschritt wird die Nanostruktur in das Modell integriert und das im ersten Simulationsschritt bestimmte Feld als anregendes Feld verwendet. Aufgrund der zweistufigen Simulation ist dieses Modell in Bezug auf den Bedarf an Speicherplatz ineffizient. Dies begrenzt die maximale Größe und Komplexität des Modells. Aus diesem Grund wurde das zweite Modell erstellt. Im neueren Modell, ab jetzt Modell 2 genannt, wird das anregende

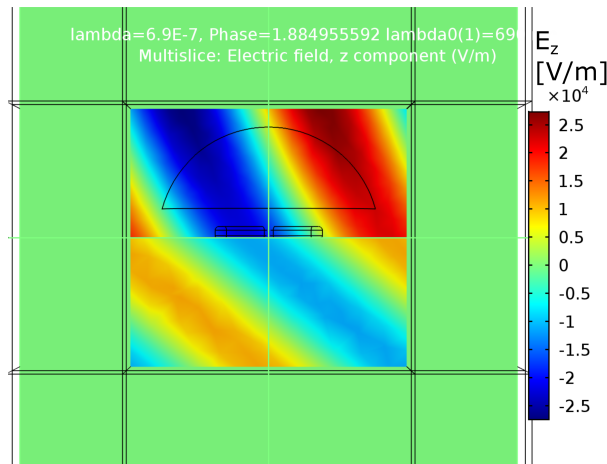


Abbildung 3.12: Schnitt durch Modell 1. Das numerisch simulierte anregende Feld (ohne Nanostruktur) bei $\lambda = 690 \text{ nm}$ ist dargestellt. Das Feld in dem grünen Bereich ist aufgrund des PML gleich null.

Feld analytisch definiert. Es ist nur noch ein Simulationsschritt nötig. Das Modell ist nicht mehr auf die *Ports* angewiesen und kann kugelförmig definiert werden, was das *Meshing* vereinfacht (siehe Abb. 3.13 a)). Die analytisch berechnete x-Komponente des anregenden Felds in Modell 2 ist in Abb. 3.14 dargestellt.

Gittererzeugung (Meshing)

Ein Vorgang, bei dem die Güte des Simulationsergebnisses gegen die Speicherplatznutzung aufgewogen werden muss, ist die Einteilung des Modells in finite Elemente. Dieser Schritt wird *Meshing* genannt. Der Prozess des *Meshing* wird von der Simulationssoftware übernommen. Vom Benutzer kann die Art des verwendeten *Mesh* und die Abmessungen der Elemente vorgegeben werden. Mit der Feinheit des Gitters strebt das Simulationsergebnis gegen die exakte Lösung, erreicht diese jedoch niemals. Der Speicherbedarf und die Berechnungszeit steigen jedoch mit der Anzahl der Elemente an. Deshalb muss zwischen Feinheit des Gitters und Genauigkeit der Lösung abgewogen werden. Außerdem werden Objekte, wenn möglich, mit einfachen Geometrien *gemeshed*. So werden in Modell 1 die rein quaderförmigen Teile des Modells mit einem quaderförmigen *Mesh* unterteilt, siehe Abb. 3.15 a). Dadurch werden im Vergleich zu einem tetraederförmigen Gitter Gitterpunkte gespart. Das quaderförmige *Mesh* wird dann in ein tetraederförmiges umgewandelt, wenn abgerundete Geometrien *gemeshed* werden müssen. Dies ist in Abb. 3.15 b) erkennbar. Vor allem an den Nanostrukturen ist die Abrundung von Kanten wichtig, da Kanten zu Extremstellen in der Lösung der Simulation führen und die Höhe des Nahfeldes überschätzt wird. Je spitzer der Winkel der Kante ist, desto mehr wird das Nahfeld überschätzt. Durch eine Abrundung der Kanten wird ein spitzer Winkel in mehrere stumpfe Winkel umgewandelt. Die Überschätzung des Nahfeldes sinkt mit der Anzahl der Iterationen der Abrundung. Dies muss wiederum mit der Simulationsdauer abgewogen werden, denn je feiner eine Kante

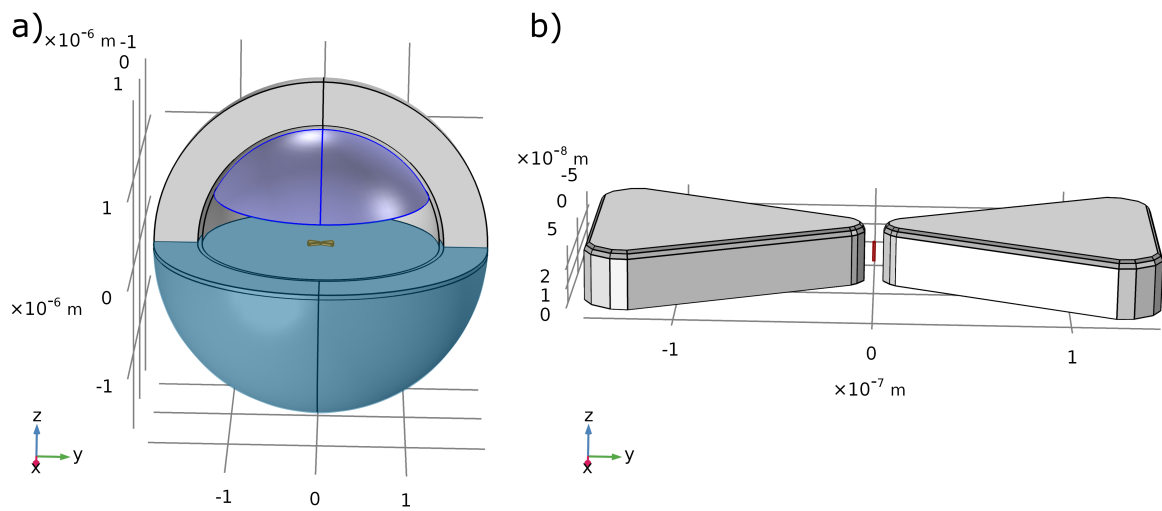


Abbildung 3.13: Bilder aus ‚Comsol Multiphysics‘. Farben nachträglich eingefügt. a) Teile des Simulationsmodells sind ausgeblendet, sodass der Kugelabschnitt zur Auswertung (blau) und die BT Antenne (gelb) sichtbar sind. Der türkise Bereich ist das Substrat, der graue Bereich die Luft. b) Detail-Ansicht einer BT mit speicherplatzsparenden Abrundungen.

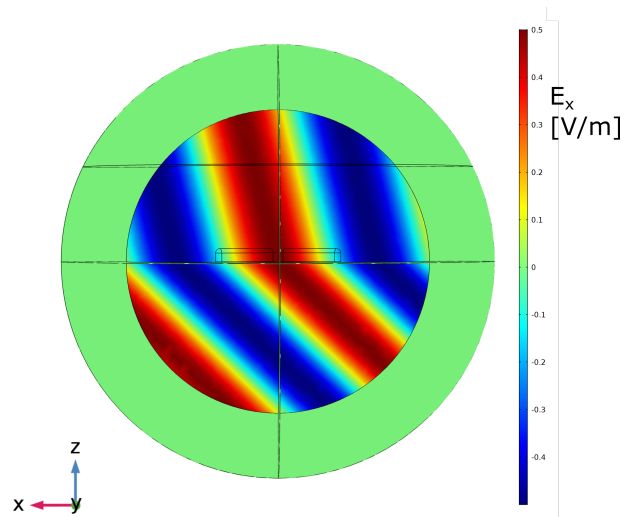


Abbildung 3.14: Schnitt durch Modell 2. Die x-Komponente des numerisch berechneten anregenden Felds mit einer Wellenlänge von 490 nm ist dargestellt. Das Feld in dem grünen Bereich ist aufgrund des PML gleich null.

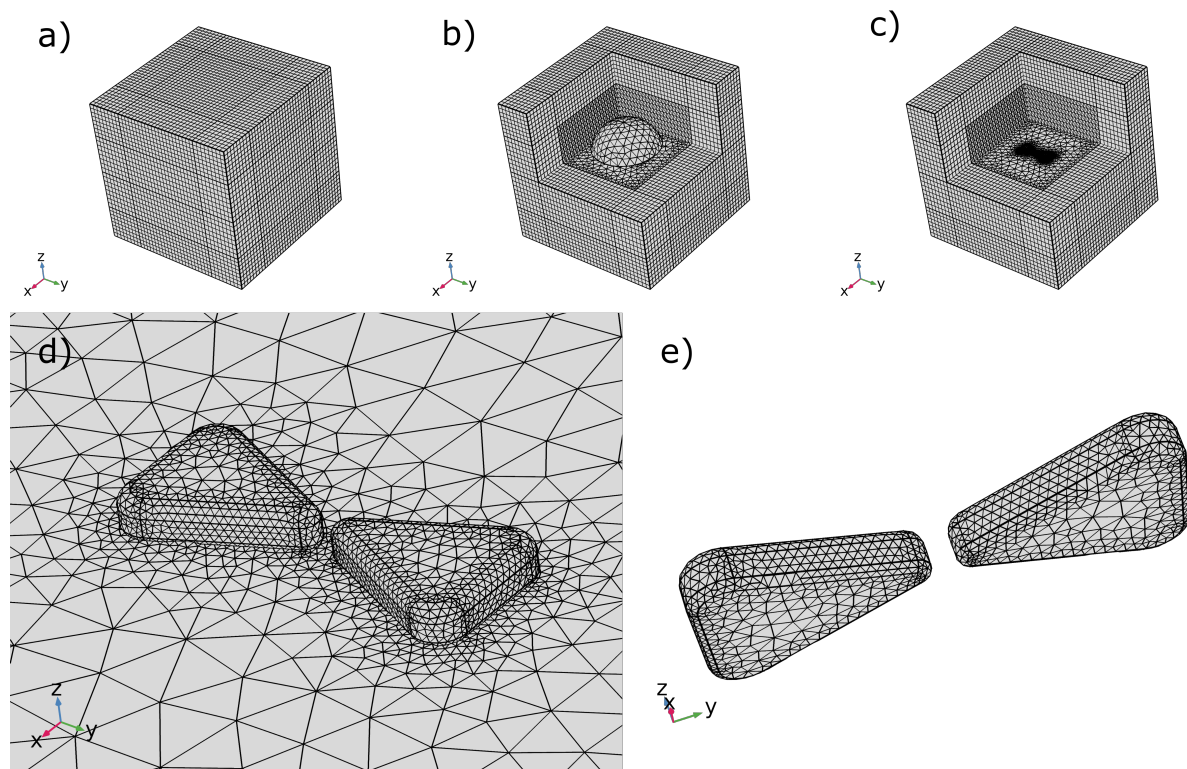


Abbildung 3.15: Bilder aus ‚Comsol Multiphysics‘ nach dem *Meshing*. a) Quaderförmiges *Mesh* der Außenseite des Simulationsmodells. b) Teile des Modells sind ausgeblendet. Der Übergang des quaderförmigen *Mesh* in ein tetraederförmiges *Mesh* ist im Innern des Modells zu erkennen. Der Kugelabschnitt ist mit einem tetraederförmigen *Mesh* unterteilt. c) Der Kugelabschnitt ist im Vergleich zu b) ausgeblendet. Die fein *gemeshte* BT ist sichtbar. d) Detail-Ansicht der mithilfe des tetraederförmigen *Meshs* aufgeteilten BT auf dem Substrat. e) Ansicht der *gemeshten* BT von unten.

abgerundet wird, desto feiner muss das *Mesh* in diesem Bereich werden. Aufgrund der Abrundungen der Nanoantennen werden diese am feinsten *gemeshed*, siehe Abb. 3.15 c) – e). Zur Abrundung der Kanten gibt es in ‚Comsol‘ zwei Strategien. Zum einen wird ein Radius angegeben, mit dem die Kante abgerundet werden soll. Die resultierende Geometrie wird dann je nach gewählter Feinheit des Gitters abgerundet, siehe Abb. 3.11. Zum anderen werden die Kanten abgeschrägt. Dabei wird eine Kante mit dem Winkel α in zwei Kanten mit $\alpha/2$ und einem frei wählbaren Abstand unterteilt. Derselbe Prozess kann auf die neu entstandenen Kanten angewendet werden, siehe Abb. 3.13 b). Neben einer besseren Kontrolle über die Form der Abrundung weisen die über Abschrägungen geformten Kanten eine höhere Gitterqualität auf (‚Comsol‘-interne Kenngröße), als die mit vorgegebenem Radius abgerundeten Kanten. Dies wirkt sich positiv auf die Simulationszeit aus.

4 Stufenlose und reversible Veränderung der Lücke von plasmonischen Bow-tie Nanoantennen auf flexiblen Substraten

Plasmonische Nanoantennen, deren Resonanzfrequenz nach der erfolgten Herstellung veränderbar bleibt, werden als aktiv bezeichnet. Diese Art der Antennen wurden in den letzten zehn Jahren verstärkt erforscht und werden unter anderem als plasmonische Schalter, justierbare Antennen, Sensoren oder als SERS Substrate eingesetzt. Welche Strategien hierzu eingesetzt werden, wird im Folgenden erläutert.

Die Resonanzfrequenz der Antennen wird entweder durch die Änderung des Brechungsindex der Umgebung der Nanostruktur verändert oder durch eine mechanische Variation ihrer Geometrie. Um den Brechungsindex zu verändern, können die Nanostrukturen in ein Medium eingebettet werden, dessen Brechungsindex von der Temperatur [133] oder dem pH-Wert abhängig ist [134]. Eine Alternative ist es, den Brechungsindex des verwendeten Substrats zu verändern. Hierzu eignen sich Flüssigkristall-Substrate, deren Brechungsindex durch Anlegen einer elektrischen Spannung [135] oder durch gezielte chemische Veränderung des Substrats verändert werden kann [136].

Die Verschiebung der Resonanzfrequenz von Nanostruktursystemen kann durch mechanische Deformation des Substrats herbeigeführt werden. Hierdurch wird der Abstand zwischen den Nanostrukturen verändert. Dies sorgt bei Nanostrukturen mit kleinem Abstand zu einer Veränderung der Kopplungsstärke und bei Nanostrukturen, die in einem regelmäßigen Gitter angeordnet sind, zu einer Veränderung der Gitterkonstante. In beiden Fällen verändert sich die Resonanzfrequenz in Abhängigkeit der mechanischen Verformung des Substrats [51, 137–147]. In den meisten Fällen wird PDMS als flexibles Substrat verwendet [51, 137–146]. Eine Ausnahme hierzu stellt die Arbeit [147] dar, in welcher ein Stahl-Substrat mit einem regelmäßigen Gitter von Nanoantennen strukturiert wird. Der Stahl wird in einem Zugversuch plastisch verformt. Die lokale Verformung des Materials kann optisch über die lokale Veränderung des plasmonischen Spektrums bestimmt werden. Es ist nicht möglich EBL auf PDMS Substraten durchzuführen. Der Elektronenstrahl führt zu einem lokalen Aushärten und Anschwellen des PDMS [148]. Deshalb werden alternative Fabrikationsmethoden zur Strukturierung von PDMS verwendet. In [137, 138, 141] wird *nanosphere lithography* (NSL) zur Nanostrukturierung von PDMS Oberflächen benutzt. Bei der NSL werden Polystyrolkugeln mit Durchmessern im Nanometer- bis Mikrome-

4 Veränderung der BT Lücke auf flexiblen Substraten

terbereich auf das Substrat aufgebracht. Die Kugeln können als Ätzmaske oder als Aufdampfschablone verwendet werden. In [139, 140] werden Gold-Nanokugeln direkt auf das PDMS aufgebracht. Die kugelbasierten Methoden eignen sich, um sehr viele Nanostrukturen parallel herzustellen. Allerdings sind die herstellbaren Geometrien begrenzt. Um PDMS Oberflächen mit EBL-definierten Nanostrukturen zu strukturieren, werden diese meist auf einem anderen Substrat hergestellt und anschließend auf das PDMS übertragen [51, 142–145]. Auf dem Substrat wird eine Opferschicht aufgebracht, auf der die Nanostrukturen produziert werden. PDMS wird auf die Strukturen aufgebracht und die Opferschicht entfernt. Dadurch verbleiben die Antennen auf dem flexiblen Substrat.

Eine Alternative zum Übertrag ist die *nanostencil lithography*. Hierbei wird aus einer TEM Lamelle eine Schablone mit den gewünschten Nanostrukturen als Löchern hergestellt. Sie wird auf das PDMS aufgesetzt, und durch die Schablone hindurch wird Gold aufgedampft [146]. Diese Methode ist elegant, jedoch schwer zu reproduzieren. Die Herstellung der Schablonen stellt hierbei die größte Schwierigkeit dar.

Durch die mechanische Deformation des Substrats ändert sich die relative Position der Nanostrukturen auf dem Substrat. Wird ein elastisches Substrat in die Länge gezogen, wird es dabei ebenfalls eingeschnürt. Eine Vergrößerung der Lücken zwischen Dimeren durch das in die Länge Ziehen eines PDMS Substrates wurde bereits in [140, 145] gezeigt. In [147] wird auf die Verkleinerung der Abstände zwischen Nanostrukturen durch die Einschnürung des Substrates hingewiesen. Der Grad der Einschnürung hängt mit den Abmessungen des Substrats zusammen und tritt deshalb je nach Substratgeometrie unterschiedlich stark auf. Das Ziel dieses Kapitels ist, mittels EBL BT Nanoantennen mit möglichst kleinen Lücken herzustellen und diese auf ein PDMS Substrat zu übertragen. Durch das Strecken der Substrate sollen die Abstände zwischen den Dreiecken variiert werden. Es soll gezeigt werden, dass je nach Ausrichtung der BT zur Streckrichtung die Lücke vergrößert (Hauptachse BT parallel zur Streckrichtung) oder verkleinert (Hauptachse BT orthogonal zur Streckrichtung) wird. Der Einfluss der Streckung auf die Abstände zwischen den Dreiecken der BTs soll durch Dunkelfeldspektroskopie einzelner Antennen nachgewiesen werden. Große Teile dieses Kapitels wurden bereits in [51] veröffentlicht.

Im Folgenden wird die Fabrikation der Proben vorgestellt. Dann werden Einzelstruktur-Dunkelfeldmessungen von Nanoantennen gezeigt, deren Lücke sich mit zunehmender Dehnung des Substrats vergrößert oder verkleinert. Danach werden gemessene Spektren mit Simulationen verglichen und abschließend werden die Ergebnisse diskutiert.

4.1 Fabrikation von BT Nanoantennen auf PDMS

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Prozess der Produktion von Nanostrukturen auf PDMS ist ein Transferprozess. Er kommt ohne die Einbettung der Strukturen in PDMS aus, das heißt, die Nanostrukturen liegen nach dem Übertrag auf dem PDMS auf. Der Vorteil dieser Methode ist, dass das maximale E-Feld in den Lücken der BTs somit frei zugänglich für Moleküle oder *Quantendots* ist. Der erste Teil des Transferprozesses ist ein EBL *Lift-off* Prozess, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Als Substrat wird ein 1 cm auf 1 cm großes

4.1 Fabrikation von BT Nanoantennen auf PDMS

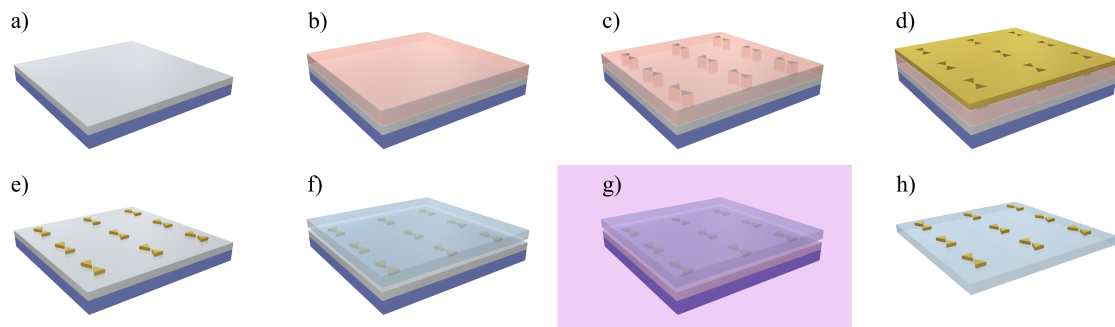


Abbildung 4.1: a) Silizium-Wafer mit Chrombeschichtung. b) Rotationsbeschichtung mit PMMA. c) EBL und Entwicklung des PMMA. d) Thermisches Aufdampfen der Goldschicht. e) *Lift-off*. f) Auflegen eines PDMS-Streifens. g) Nass-chemisches Lösen der Chromschicht. h) Übertragene Nanostrukturen auf PDMS.

Waferstück, das mit 50 nm Chrom (Cr) beschichtet ist, verwendet. Bei der EBL werden 30 Felder mit jeweils 25 BT Nanostrukturen, Erkennungsstrukturen und einem sechsstelligen Identifizierungscode belichtet. Das vollständige Belichtungsmuster ist in Anhang B abgebildet. Zur Herstellung der PDMS Substrate wird die Basisflüssigkeit mit einem temperatursensitiven Härter im Verhältnis 10:1 vermengt. Die Masse ist zähflüssig und beim Vermengen werden Luftblasen eingebracht. Darum wird sie für eine Stunde im Kühlschrank ruhen gelassen. Die meisten Luftblasen sind dann herausdiffundiert. Nun wird das PDMS mittig auf einen mit F-13-TCS funktionalisierten (siehe Anhang C) 3 Zoll Silizium-Wafer gegeben bis eine im Durchmesser 2 cm große Fläche benetzt ist. Dann wird der Wafer mit dem PDMS in einen Exsikkator gelegt und dieser wird abgepumpt. Durch den Unterdruck werden letzte Luftblasen zum Platzen gebracht. Es werden Abstandshalter auf den PDMS-freien Rand des Wafers platziert. Als Abstandshalter werden Waferstücke mit der Dicke von 180 μm benutzt. Ein zweiter, identisch funktionalisierter Wafer wird auf die Abstandshalter aufgelegt und festgedrückt. Das Wafer-PDMS-Wafer Sandwich wird auf eine 150 °C warme Heizplatte gelegt. Das PDMS ist nach 12 min ausgehärtet, dann kann das Sandwich vorsichtig geöffnet werden. Aus dem ausgehärteten PDMS werden 5 mm auf 60 mm Steifen herausgeschnitten. Die Dicke der Substrate entspricht der Dicke der Abstandshalter. Die Rauigkeit der PDMS-Oberflächen entspricht der Rauigkeit der funktionalisierten Silizium-Wafer.

Die Funktionalisierung der Wafer ist im Anhang C beschrieben. Sie ist nötig, um die Haftung zwischen Wafer und dem gehärteten PDMS zu verringern. Ohne die Beschichtung kann das PDMS nicht zerstörungsfrei vom Wafer getrennt werden. Ein PDMS-Streifen wird auf die Nanostrukturen gelegt, die auf der Cr-Schicht produziert wurden. Das PDMS haftet adhäsiv an der Cr-Schicht und den Goldstrukturen. Die richtige Positionierung kann mittels eines optischen Mikroskops kontrolliert werden. Das Schichtsystem wird in

4 Veränderung der BT Lücke auf flexiblen Substraten

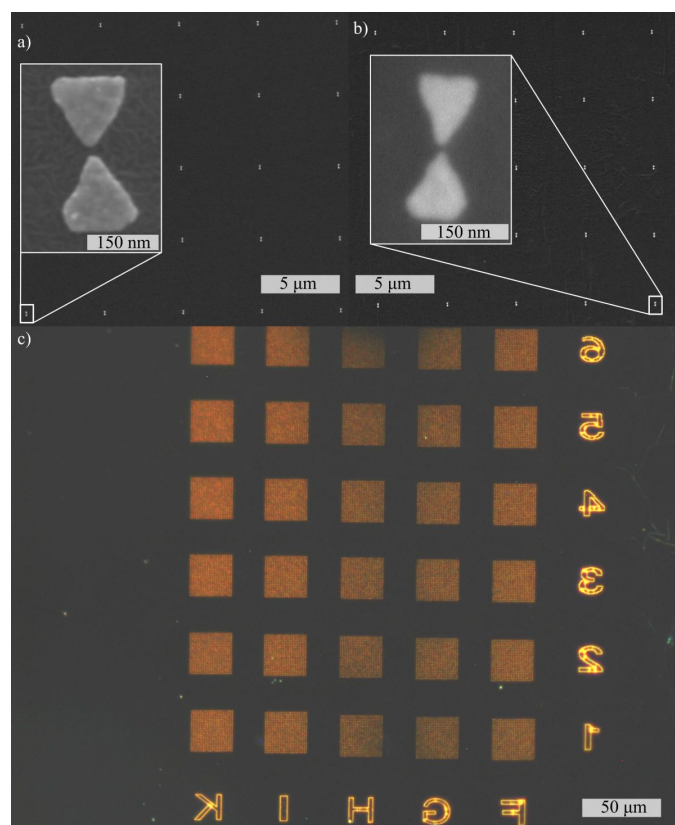


Abbildung 4.2: a) REM Aufnahme eines 5 auf 5 Feldes von BTs auf einer Chromschicht. Im Detail-Bild: Einzelne BT auf Cr. b) Dasselbe Feld nach dem Übertrag auf PDMS. Im Detail-Bild: Einzelne BT auf PDMS. Es handelt sich um dieselbe Struktur wie im Detail-Bild von a). c) Dunkelfeld-Bild von 30 Arrays mit Erkennungsstrukturen nach dem Übertrag auf PDMS. Die REM Aufnahmen wurden nach der spektroskopischen Untersuchung aufgenommen, zur Bildgebung wurde PEDOT:PSS als leitfähige Schicht aufgebracht. Teile dieser Abbildungen sind aus [51] entnommen.

Chromätzlösung, ‚Chrom etch No1‘, eingelegt. Die Ätzlösung löst die Cr-Schicht, die Nanostrukturen und Marker haften weiterhin am PDMS. Der Fortschritt des Ätzprozesses kann durch das PDMS hindurch beobachtet werden. Ist er abgeschlossen, wird das PDMS vom Wafer entfernt. Das PDMS Substrat wird mit Reinstwasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet. Der Prozess ist schematisch in Abb. 4.1 dargestellt. Der Prozess ist sehr zuverlässig, 95 % bis 99 % der Nanostrukturen und Erkennungsstrukturen werden übertragen. Nach dem Übertrag sind diese spiegelverkehrt. In Abb. 4.2 sind Proben vor und nach dem Übertrag dargestellt.

Es werden zwei Arten von Proben hergestellt, die im Folgenden als Typ-1- und Typ-2-Proben bezeichnet werden. Bei Typ-1-Proben sind die BT Hauptachsen parallel zur langen Achse des PDMS-Streifens ausgerichtet. Bei Typ-2-Proben sind die Hauptachsen der BTs

senkrecht zur langen Achse der PDMS-Streifen orientiert. Die Lücke der BTs wird bei Typ-1-Proben durch die Dehnung des PDMS-Substrats vergrößert und bei Typ-2-Proben durch die Einschnürung des PDMS-Streifens unter Dehnung verkleinert. Im folgenden Kapitel wird dies mithilfe von Dunkelfeldspektroskopie nachgewiesen.

4.2 Dunkelfeldspektroskopie

4.2.1 Messablauf

Zur Untersuchung der BTs auf PDMS wird ein Reflexionsdunkelfeldmikroskop verwendet. Aufgrund der Transparenz von PDMS im sichtbaren und nah-infraroten Spektrum ist sowohl Transmissionsdunkelfeldspektroskopie als auch Reflexionsdunkelfeldspektroskopie möglich. Der Kontrast zwischen Hintergrund und Signal ist bei der Messung in Transmission durch Streuung an Mikroeinschlüssen im PDMS schlechter als bei der Messung in Reflexion. Deshalb wird für die Untersuchung einzelner Nanostrukturen ein Reflexionsdunkelfeldmikroskop ‚Zeiss Axio Scope A1‘ verwendet. Die Spaltbreite ist auf $100\ \mu\text{m}$ eingestellt. Die resultierende Detektionsfläche beträgt mit dem verwendeten 100fach Objektiv $1 \times 1,05\ \mu\text{m}^2$. Wenn das Substrat entspannt ist, sind die Nanostrukturen $5\ \mu\text{m}$ voneinander entfernt. Wird das Substrat gestreckt, verändern sich die Abstände der Strukturen. Abb. 4.3 zeigt in c) und d) Dunkelfeldbilder von einer entspannten und einer um ca. 20 % gestreckten Probe. Die Streckung des Substrats wird durch den Verfahrweg der Mikrometerschraube der Streckapparatur bestimmt, siehe Abb. 4.3. Die quadratischen Felder auf der entspannten Probe werden durch die Dehnung rechteckig. Die Auswertung der Bilder ergibt, dass die Kantenlänge in Streckrichtung um 17 % zunimmt und die Kantenlänge senkrecht zur Streckrichtung um 16 % abnimmt. Die Abweichung von der erwarteten Veränderung der Kantenlänge von jeweils 20 % kann auf ein teilweises Durchrutschen der PDMS Substrate zurückgeführt werden. Dadurch wird die effektive Dehnung des PDMS verringert. Bei spektralen Dunkelfeldmessungen wird die Position des entspannten PDMS Substrats in der Streckapparatur markiert. Nach der Messung werden die Markierungen wiederum im entspannten Zustand kontrolliert. Wird dabei erkannt, dass das Substrat während der Messung gerutscht ist, wird diese wiederholt. Die prozentuale Veränderung der Kantenlänge spricht dafür, dass die Verlängerung und die Einschnürung bei diesen Substraten isotrop ist. Das bedeutet, dass für jedes Prozent, um das die Probe verlängert wird, das Substrat auch um ein Prozent eingeschnürt wird. Dies wurde auch durch die Messung der Taille der Substrate in verschiedenen Streckzuständen bestätigt. Im Folgenden wird dieser Zusammenhang benutzt, um aus der Streckung des Substrats auf Geometrieänderungen wie die Veränderung der Dimer-Lücken oder die Abstände zweier Antennen zu schließen. Die maximale Streckung, die in diesem Kapitel verwendet wird, ist $D = 50\%$. Unter der Annahme, dass sich die Abstände der Nanostrukturen pro Prozent Dehnung in Streckrichtung um ein Prozent vergrößern und senkrecht zur Dehnungsrichtung um ein Prozent verkleinern, verringert sich der Abstand der Nanostrukturen senkrecht zur Dehnungsrichtung auf etwa $3,3\ \mu\text{m}$. In Dehnungsrichtung erhöht sich der Abstand auf $7,5\ \mu\text{m}$. Das Licht,

4 Veränderung der BT Lücke auf flexiblen Substraten

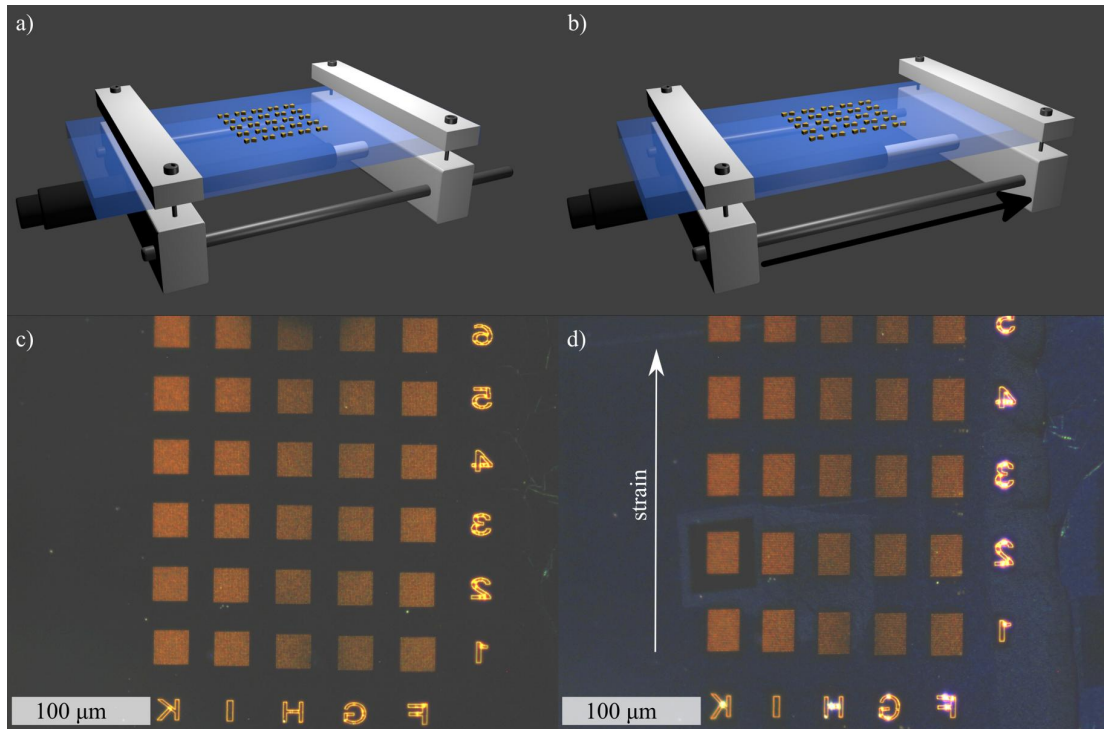


Abbildung 4.3: a) Skizze eines entspannten PDMS-Substrats in der Dehnungsapparatur mit nicht maßstabsgetreu vergrößerten Nanostrukturen auf der Oberfläche des Substrats. b) Skizze eines gedehnten PDMS-Substrats in der Dehnungsapparatur. c) Dunkelfeldmikroskopbild von Feldern von Nanostrukturen und Markern auf PDMS. Die Probe ist entspannt. d) Dunkelfeldbild einer ca. 20 % gestreckten Probe. Die Nanostrukturfelder sind nun rechteckig und nicht mehr quadratisch. Die Marker zeigen Bruch- bzw. Quetschungsspuren. Von Feld K2 wurden vor dem Übertrag im REM Bilder aufgenommen. Diese Abbildung ist in [127] veröffentlicht.

das an benachbarten Strukturen gestreut wird und zusätzlich zum Signal der Struktur im Zentrum der Detektionsfläche in das Objektiv fällt, kann in beiden Fällen vernachlässigt werden. Die Formel für D lautet:

$$D = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%. \quad (4.2.1)$$

l_0 ist die Ausgangslänge des Substrats und l die momentane Länge.

Die präsentierten Spektren sind mit dem Hintergrund (Streulicht des Substrats), dem Lampenspektrum und dem Dunkelstrom des Detektors korrigiert:

$$I_{\text{korr}} = \frac{I_{\text{raw}} - I_{\text{Hintergrund}}}{I_{\text{Lampe}} - I_{\text{Dunkelstrom}}}. \quad (4.2.2)$$

Die Dehnungsvorrichtung ist bei der Mechanik-Werkstatt in Auftrag gegeben worden. Diese machte es möglich, die PDMS Substrate während der Messung zu dehnen. Eine 3D-Skizze

der Apparatur ist in Abb. 4.3 a) und b) dargestellt. Wird die Dehnung des Substrats verändert, wird ein neues Hintergrundspektrum aufgenommen. Der Hintergrund nimmt mit zunehmender Dehnung zu. In Abb. 4.3 c) und d) ist die Erhöhung des Hintergrunds erkennbar. Die Einstellung der Kamera war für beide Bilder identisch und das Substrat ist in Abb. 4.3 c) dunkler als in d). Im Okular sind beim gestreckten PDMS feine Linien sichtbar, die parallel zur Streckrichtung angeordnet sind. Dies sind wahrscheinlich feine Falten, die sich, bei der Dehnung, durch die Einschnürung des Substrats an dessen Oberfläche bilden. An den Falten wird mehr Licht gestreut als auf dem relativ dazu flachen entspannten Substrat, was den erhöhten Hintergrund zur Folge hat.

Die Dehnungsvorrichtung besteht aus zwei Streben und zwei Führungsstangen. Auf den Querstreben kann jeweils eine Seite des Substrates eingespannt werden. In eine Querstrebe wird eine Mikrometerschraube eingesetzt. Diese Querstrebe wird durch Feststellschrauben an den Führungsstangen verankert. Die zweite Querstrebe läuft frei auf der Führung. Sie wird von der Mikrometerschraube bewegt. Dadurch kann das Substrat stufenlos gestreckt werden. Die Startlänge l_0 wird zwischen 10 mm und 20 mm gewählt. Die Verlängerung des Substrates Δl wird auf der Mikrometerschraube abgelesen. Wird die Mikrometerschraube zurückgedreht, sorgt die Elastizität des Substrats selbst für die Rückstellkraft. Um die Reversibilität des Prozesses nachzuweisen, werden sowohl bei der Dehnung als auch bei der Entspannung der Probe bei nominell gleicher Dehnung Spektren aufgenommen und verglichen.

Es werden im Folgenden Messungen an Typ-1- und Typ-2-Proben vorgestellt. Bei den Typ-1-Proben wurde jeweils über 10 Messungen mit einer Belichtungszeit von je 1 s gemittelt. Bei den Typ-2-Proben wurde über 5 Messungen mit einer Belichtungszeit von je 2 s gemittelt.

4 Veränderung der BT Lücke auf flexiblen Substraten

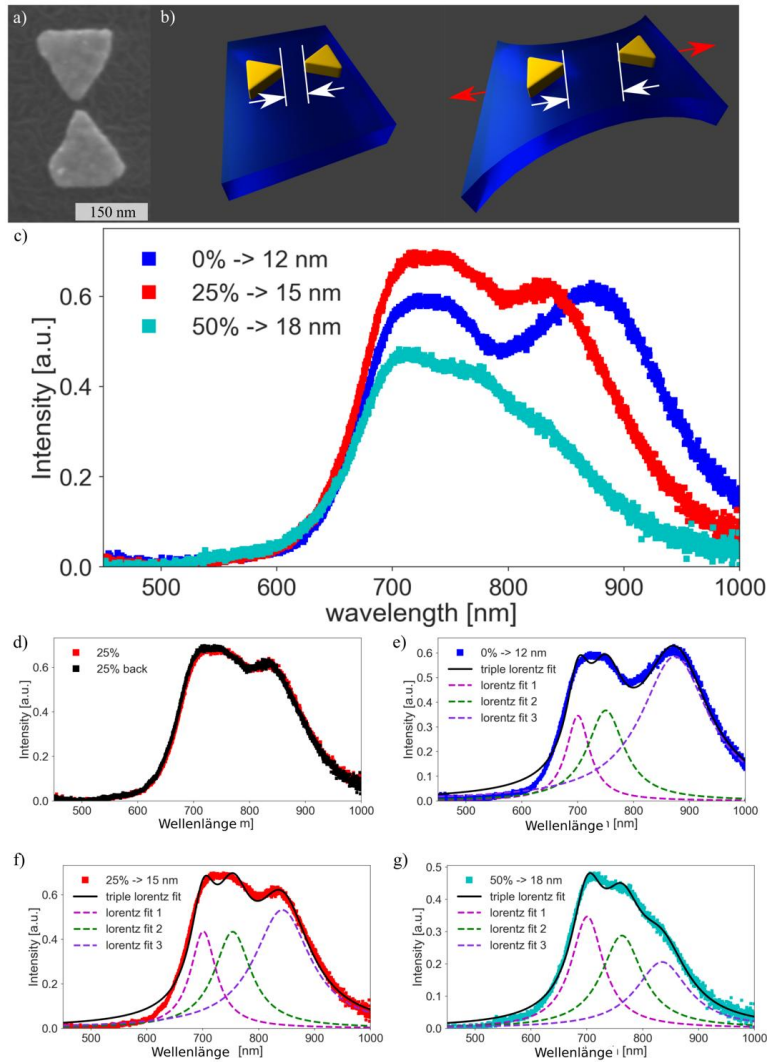


Abbildung 4.4: a) BT Nanostruktur auf Chromschicht vor dem Übertrag. Alle Messungen in dieser Abbildung wurden an dieser Struktur ausgeführt. b) Schematische Darstellung des Prinzips der Typ-1-Probe. c) Übersicht über die Messung an der BT aus a) auf PDMS. Blau: Substrat ist entspannt. Die Ausdehnung der Lücke g_0 wurde mittels REM Bildgebung vor dem Übertrag bestimmt. Rot: Substrat ist um 25% gedehnt. Die Ausdehnung der Lücke ist rechnerisch aus der Dehnung des Substrats und der Ausgangslücke bestimmt: $g_{25\%} = g \cdot 1,25$. Türkis: Substrat um 50% gedehnt. Die Ausdehnung der Lücke ist ebenfalls rechnerisch bestimmt: $g_{50\%} = g \cdot 1,5$. d) Reversibilitätsmessung, beide Spektren sind bei 25% Dehnung aufgenommen. Rot: Substrat von 0% auf 25% gedehnt. Schwarz: Substrat von 50% auf 25% entspannt. e) Substrat entspannt mit dreifachem Lorentzfit. f) 25% gedehntes Substrat mit dreifachem Lorentzfit. g) 50% gedehntes Substrat mit dreifachem Lorentzfit. Diese Grafik ist [127] entnommen.

Tabelle 4.1: Position der Maxima der Lorentzkurven aus Abb. 4.4 e) – g). Die Unsicherheit des Fits wird bei der Kurvenanpassung berechnet.

Dehnung [%]	0	25	50
Position Peak 1 [nm]	$700,5 \pm 0,7$	$703,4 \pm 0,6$	$700,8 \pm 0,4$
Position Peak 2 [nm]	$750,3 \pm 1,0$	$757,1 \pm 1,0$	$762,8 \pm 1,0$
Position Peak 3 [nm]	$874,1 \pm 0,4$	$845,4 \pm 0,6$	$834,6 \pm 1,2$

4.2.2 Messungen an Typ-1-Proben

Bei Typ-1-Proben ist die BT Hauptachse parallel zur Streckrichtung des PDMS Substrates orientiert. In Abb. 4.4 a) ist eine mittels EBL *Lift-off* Verfahren auf Chrom hergestellte BT zu sehen. Die Größe der Lücke dieser BT wird mit dem Bildanalyse-Programm ‚ImageJ‘ bestimmt. Sie beträgt 12 ± 1 nm. In Abb. 4.4 b) ist das grundsätzliche Prinzip der Vergrößerung der Lücke einer BT durch Strecken des Substrates schematisch dargestellt. Abb. 4.4 c) zeigt die Veränderung des Spektrums einer Nanostruktur, wenn das Substrat entspannt ist (0%) und unter zunehmender Dehnung bei 25% und 50%.

In erster Näherung wird ein linearer Zusammenhang zwischen Dehnung des Substrats und den Abständen zwischen den zwei Dreiecken angenommen. Lokale Variationen in der Dehnung des Substrats können zu Abweichungen von dieser Annahme führen. Simulationen oder Messungen der lokalen Dehnung waren im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. In Abb. 4.4 d) sind zwei Messungen dargestellt, die beide bei 25% Dehnung durchgeführt wurden. Die rot dargestellte Messung wurde bei zunehmender Dehnung und die schwarz dargestellte Messung bei abnehmender Dehnung gemessen. Zwischen den beiden Messungen wurde das Substrat auf 50% gestreckt. Die zwei Messungen sind beinahe identisch, was ein Hinweis auf die Reversibilität des Prozesses ist. In Abb. 4.4 e) – g) sind die Messungen aus c) einzeln dargestellt. Die Messkurven sind durch je drei symmetrische Lorentzkurven angenähert. Die einzelnen Lorentzkurven sind gestrichelt dargestellt, die Summe aus allen dreien als eine durchgehende schwarze Linie. Die drei Peaks entsprechen den drei plasmonischen Moden einer BT, die in Kapitel 4.3.1 vorgestellt werden. Die Positionen der Maxima der Lorentzkurven sind Fitparameter und diese sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die in der Kurvenanpassung berechnete Breite des 95% Koinzidenzintervalls wird in Tabelle 4.1 als Unsicherheit der Werte angegeben.

Die spektrale Lage von Peak 1 ist von der Dehnung des Substrats unabhängig. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei Peak 1 um eine Anregung der Basis handelt. Die Ergebnisse dieser Messung deuten darauf hin, dass die Abmessung der Basis von der Dehnung des Substrats unabhängig ist. Peak 2 wird mit zunehmender Dehnung, zunehmender Lücke und damit abnehmender Kopplung rotverschoben. Dieses Verhalten entspricht der *Anti-bonding* Mode. Darum wird Peak 2 dieser Mode zugeordnet. Die Verschiebung von Peak 2 ist relativ klein und lediglich durch die angepassten Lorentzkurven erkennbar. Bei der Dehnung von 0% auf 25% wird Peak 2 um $6,8 \pm 2,0$ nm und für die Dehnung von 25% auf 50% um $5,7 \pm 2,0$ nm rotverschoben. Peak 3 wird der *Bonding*-Mode zugeordnet, da diese mit der Dehnung des Substrats blauverschoben wird. Die Verschiebung beträgt bei

4 Veränderung der BT Lücke auf flexiblen Substraten

Tabelle 4.2: Position der Maxima der angepassten Lorentzkurven aus Abb. 4.5. Die Unsicherheit des Fits wird bei der Kurvenanpassung berechnet.

BT; Dehnung [%]	Position Peak 1	Position Peak 2	Position Peak 3
a), 0	705,7 ± 0,1 nm	743,6 ± 0,3 nm	890,0 ± 1,1 nm
a), 20	700,6 ± 0,1 nm	775,2 ± 0,2 nm	835,7 ± 0,9 nm
a), 40	703,9 ± 0,1 nm	783,0 ± 0,2 nm	823,1 ± 0,9 nm
b), 0	633,6 ± 0,4 nm	685,0 ± 1,6 nm	789,4 ± 0,1 nm
b), 20	635,9 ± 0,5 nm	712,0 ± 0,2 nm	765,6 ± 0,6 nm
b), 40	634,1 ± 0,2 nm	710,5 ± 0,2 nm	no fit
c), 0	629,9 ± 0,4 nm	688,2 ± 1,1 nm	795,0 ± 0,2 nm
c), 20	650,2 ± 0,3 nm	709,7 ± 0,9 nm	763,9 ± 0,4 nm
c), 40	608,1 ± 0,9 nm	692,7 ± 0,2 nm	no fit

der Dehnung von 0 % auf 25 % $28,7 \pm 1,0$ nm und bei der Dehnung von 25 % auf 50 % $10,8 \pm 1,8$ nm. Die Blauverschiebung von Peak 3 ist betragsmäßig größer als die Rotverschiebung von Peak 2. Mit zunehmender Dehnung, und damit abnehmender Kopplung, nimmt die Intensität von Peak 3 in Relation zu Peak 1 der jeweiligen Messung ab. Peak 2 zeigt in der Messung für 50 % ebenfalls eine Abnahme der Intensität in Bezug auf Peak 1 derselben Messung. Dieses Verhalten stimmt mit den Simulationen (siehe Abb. 4.10) und dem Hybridisierungsmodell [72, 73] überein. In Abb. 4.5 sind weitere Spektren von BTs gezeigt von denen jedoch keine REM Bilder vor dem Übertrag angefertigt wurden. Die Spektren in Abb. 4.5 a) ähneln stark dem Spektrum aus Abb. 4.4. Die Antennen haben folglich vergleichbare Abmessungen. Die Verschiebungen der Peaks unterstreichen, dass ähnliche Strukturen ähnliche Ergebnisse liefern. Die Spektren in Abb. 4.5 b) und c) zeigen den Übergang einer gekoppelten BT (0 % und 20 %) zu einer nicht mehr gekoppelten BT (40 %). Hier vereinigen sich Peak 2 und Peak 3 zu einem Peak, die Hybridisierung wird aufgehoben. Das resultierende Spektrum entspricht dem der einzelnen Dreiecke.

4.2.3 Messungen an Typ-2-Proben

Bei Typ-2-Proben liegt die Hauptachse senkrecht auf der Dehnungsrichtung des Substrats. Dies ist schematisch in Abb. 4.6 a) dargestellt. Die Verkleinerung der Lücke der BT resultiert aus der Einschnürung des flexiblen Substrats, wenn dieses gedehnt wird. In Abb. 4.6 b) sind Messungen von vier BTs dargestellt, die jeweils mit verschiedenen großen Lücken hergestellt wurden. Die Abmessungen der BTs sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Neben der Größe der Lücke g werden die Basen b_1 und b_2 , die Längen l_1 und l_2 und die Flächeninhalte A_1 und A_2 der BT Dreiecke bestimmt. Bei der Struktur ohne Lücke sind l_1 und l_2 von der dünnsten Stelle (horizontal) der Struktur zur Basis gemessen. Sämtliche Messwerte wurden durch die Analyse der REM Aufnahmen bestimmt. Die angegebenen Fehler werden aus der Pixelgröße und dem verwendeten Zoom bestimmt. Aus den Messwerten ist die Varianz im Herstellungsprozess ersichtlich. Die Belichtungs-dosis für alle Dreiecke ist

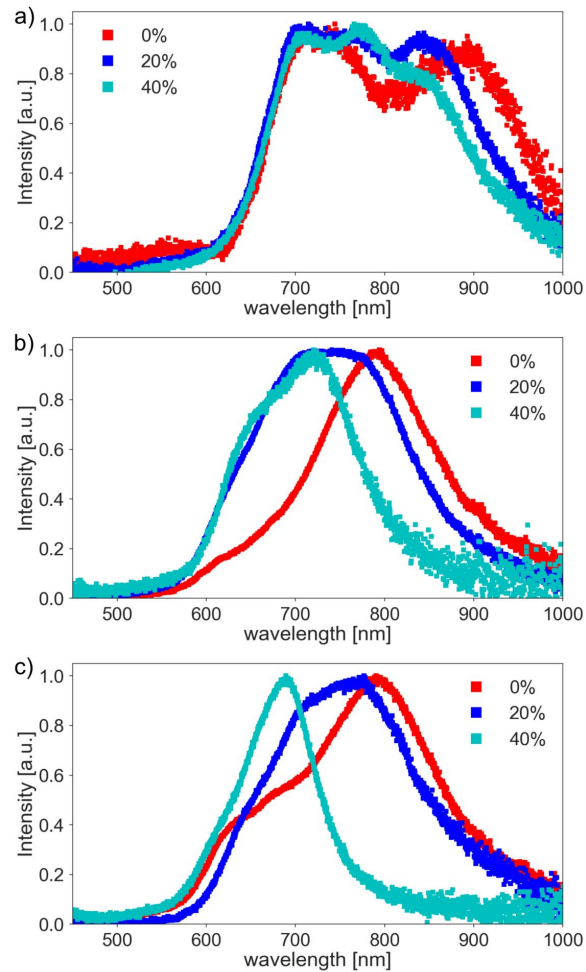


Abbildung 4.5: Reflexionsdunkelfeld-Messung von drei Typ-1-BTs auf PDMS. Es sind Spektren mit entspanntem Substrat sowie bei 20 % und 40 % gedehntem Substrat gezeigt. Alle Spektren sind jeweils auf 1 normiert. Es wurde vor oder nach dem Übertrag keine Bildgebung an den BTs vorgenommen. Die Spektren der BT aus a) ähneln der Struktur aus Abb. 4.4. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Abmessungen dieser BTs ähnlich sind. In b) und c) liegt Peak 3 bei 800 nm. Dies weist darauf hin, dass entweder die Lücken dieser BTs größer sind als die der BTs aus a) oder die Grundflächen der Antennen in b) und c) kleiner sind als die der Antenne aus a). Peak 1 in b) und c) befindet sich bei ca. 630 nm im Vergleich zu Peak 1 in a), der sich bei 680 nm befindet. Dies deutet darauf hin, dass die BTs in b) und c) kleinere Basislängen aufweisen. Die Peakpositionen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Peak 3 zeigt jeweils mit zunehmender Dehnung eine Blauverschiebung. Bei den 40 %-Spektren von b) und c) ist Peak 3 mit den anderen Peaks vereinigt. Dies weist darauf hin, dass die Lücke so groß ist, dass die Nanostrukturen nicht mehr koppeln.

4 Veränderung der BT Lücke auf flexiblen Substraten

Tabelle 4.3: Abmessungen der BTs aus Abb. 4.6. Die Messwerte wurden aus den REM Abbildungen mittels ‚ImageJ‘ ermittelt. Die Abweichungen werden aus der Pixelgröße und dem verwendeten Zoom bestimmt.

Name	g [nm]	b_1 [nm]	b_2 [nm]	l_1 [nm]	l_2 [nm]	A_1 [nm^2]	A_2 [nm^2]
BT1	no gap	$108,3 \pm 1$	$108,2 \pm 1$	$136,5 \pm 1$	$136,5 \pm 1$	9844 ± 4	9844 ± 4
BT2	$12 \pm 0,5$	$105,8 \pm 1$	$109,4 \pm 1$	$122,4 \pm 1$	$140,0 \pm 1$	9124 ± 4	9965 ± 4
BT3	$30 \pm 0,5$	$104,7 \pm 1$	$104,7 \pm 1$	$136,5 \pm 1$	$130,6 \pm 1$	9678 ± 4	9212 ± 4
BT4	$48 \pm 0,5$	$103,5 \pm 1$	$98,8 \pm 1$	$141,2 \pm 1$	$127,1 \pm 1$	9721 ± 4	8770 ± 4

Tabelle 4.4: Position der Maxima der Lorentzkurven aus Abb. 4.6 b). Die Unsicherheit des Fits wird bei der Kurvenanpassung berechnet.

Lücke; Dehnung [nm; %]	Position Peak 1	Position Peak 2	Position Peak 3
no gap; 0	$648,8 \pm 0,1$ nm	no fit	no fit
no gap; 25	$670,5 \pm 0,1$ nm	no fit	no fit
9; 25	$670,7 \pm 0,1$ nm	$719,4 \pm 0,1$ nm	$988,5 \pm 0,1$ nm
12; 0	$677,9 \pm 0,1$ nm	$751,2 \pm 0,1$ nm	$920,0 \pm 0,1$ nm
23; 25	$678,1 \pm 0,1$ nm	no fit	$894,3 \pm 0,1$ nm
30; 0	$692,4 \pm 0,1$ nm	no fit	$822,1 \pm 0,1$ nm
36; 25	$676,4 \pm 0,1$ nm	$715,0 \pm 0,1$ nm	$830,1 \pm 0,1$ nm
48; 0	$658,3 \pm 0,1$ nm	$716,0 \pm 0,1$ nm	$777,3 \pm 0,1$ nm

identisch, lediglich die Lücke wird im Belichtungsskript variiert. Die Spektren sind nach dem Übertrag auf ein PDMS Substrat aufgenommen. Die Spektren mit helleren Farben sind jeweils auf einem entspannten Substrat gemessen und die Spektren, die mit dunklen Farbtönen hinterlegt sind, sind mit 25 % gestreckten Substraten gemessen. Die Spektren sind jeweils auf 1 normiert.

Die unterschiedlichen Verhältnisse zwischen der Intensität von Peak 1 und Peak 3 entspringen aus der Verstärkung der Intensität der *Bonding*-Mode bei kleineren Lücken. Dieser Effekt wird höchstwahrscheinlich durch die Funktionsweise der automatisierten Fokussuche generiert. Aufgrund chromatischer Aberration liegen die Foki unterschiedlicher Wellenlängen in unterschiedlichen Fokusebenen. Die automatische Fokussuche wählt die Fokusebene höchster Intensität. Wird das Maximum eines Spektrums einer Struktur durch die Veränderung der Breite der Lücke vom roten Spektralbereich der Basismode ins Nahinfrarot der *Bonding*-Mode verschoben, wird von der Fokussuche im ersten Fall die Fokusebene der Wellenlängen der Basismode gewählt. Dominiert die *Bonding*-Mode das Spektrum, so wird in diesem Fall die Fokusebene der Wellenlänge der *Bonding*-Mode gewählt. Dies sorgt jeweils dafür, dass die Intensität der dominierenden Mode im Spektrum überschätzt und die anderen Moden unterschätzt werden. Die spektrale Lage der Peaks ist davon nicht beeinflusst. Auf die Intensitäten wird deshalb im Folgenden nicht weiter eingegangen. REM Bilder der jeweiligen BTs vor dem Übertrag sind rechts von den Spektren dargestellt. Die BT ohne Lücke zeigt nur eine Mode, die aufgrund ihrer spektralen Lage als die An-

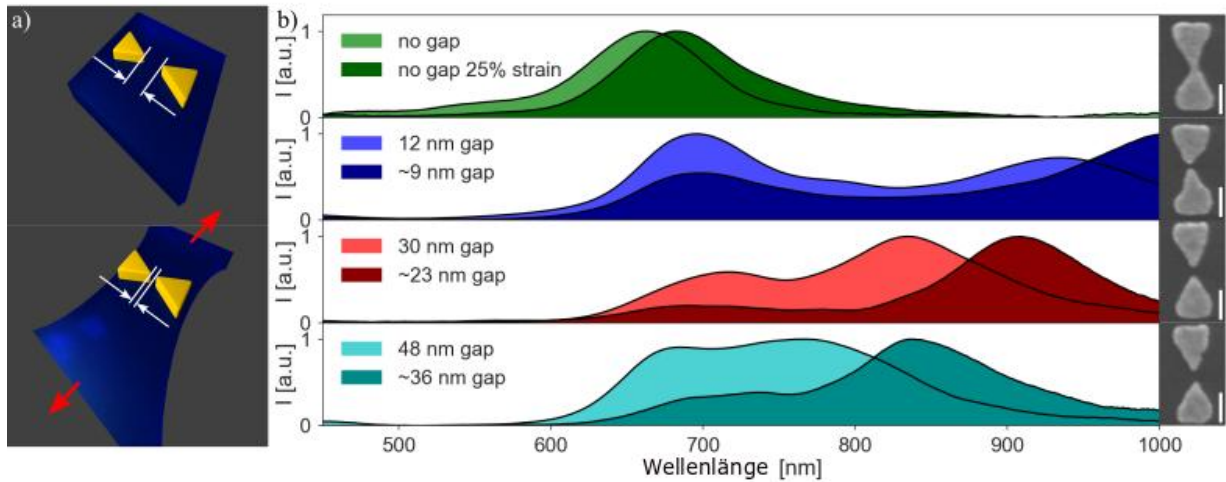


Abbildung 4.6: a) Schematische Darstellung des Prinzips der Typ-2-Probe. b) Geglättete Spektren sowie REM Bilder von vier BTs mit von oben nach unten größer werdenden Lücken. Die Skalenbalken sind 100 nm lang. Pro BT werden zwei Spektren dargestellt: mit entspanntem Substrat (helle Farben) und mit 25% gedehntem Substrat (dunkle Farben). Die Spektren sind jeweils auf 1 normiert. Diese Abbildung ist modifiziert aus [127].

regung der Basis identifiziert wird. Diese Mode wird bei dieser Antenne mit zunehmender Dehnung rotverschoben. Dies zeigt sich bei den übrigen Strukturen nicht oder nur in geringerem Maße und könnte auf eine Deformation der Struktur zurückgeführt werden. Warum dies jedoch vor allem bei der Antenne ohne Lücke auftritt, bedarf weiterer Untersuchung. Für die drei anderen BTs in Abb. 4.6 b) zeigen sich drei Peaks, die von links nach rechts Peak 1, 2 und 3 genannt werden. Peak 3 zeigt eine starke Rotverschiebung, wenn das Substrat gedehnt wird. Dies weist darauf hin, dass die Lücke durch die Dehnung und durch die daraus resultierende Einschnürung verkleinert wird. Die Kopplung wird verstärkt. Aus diesem Verhalten wird ersichtlich, dass Peak 3 der *Bonding*-Mode zugeordnet werden kann. Die Verschiebung von Peak 3 ist auch erkennbar, wenn die Spektren der verschiedenen BTs auf entspannten (helle Farben) oder gestreckten Substraten untereinander verglichen werden. Die Peakpositionen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Hier wird ebenfalls ersichtlich, dass Peak 3 mit abnehmender Lückengröße rotverschoben wird. Der Abstand von Peak 2 zu Peak 3 wird mit abnehmender Lücke größer. Bei der BT mit der 36 nm breiten Lücke ist der Abstand der zwei Peaks 32,4 nm und bei der BT mit 9 nm beträgt der Abstand bereits 269,1 nm. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass es sich bei Peak 2 um die *Anti-bonding*-Mode handelt. Die Vergrößerung des Abstandes zwischen *Bonding*- und *Anti-bonding*-Mode entspricht der Hybridisierung der Moden, die in Kapitel 2.4.1 beschrieben wird. Zum Hybridisierungsmodell passt ebenfalls, dass die absolute Verschiebung von Peak 2 kleiner ist als die Verschiebung von Peak 3.

Weitere Spektren von Antennen, von denen vor dem Übertrag REM Bilder aufgenommen

4 Veränderung der BT Lücke auf flexiblen Substraten

wurden, sind in Abb. 4.7 dargestellt. Alle Antennen stammen von einer Probe und einem Belichtungsfeld. Vor dem Übertrag variieren die Lücken zwischen 12 nm und 19 nm. In Abb. 4.7 sind jeweils die Messwerte für 0% und 25% abgebildet; an alle Kurven sind drei Lorentzkurven angepasst. Das Maximum des dritten Peaks ist jeweils mit einem Pfeil markiert.

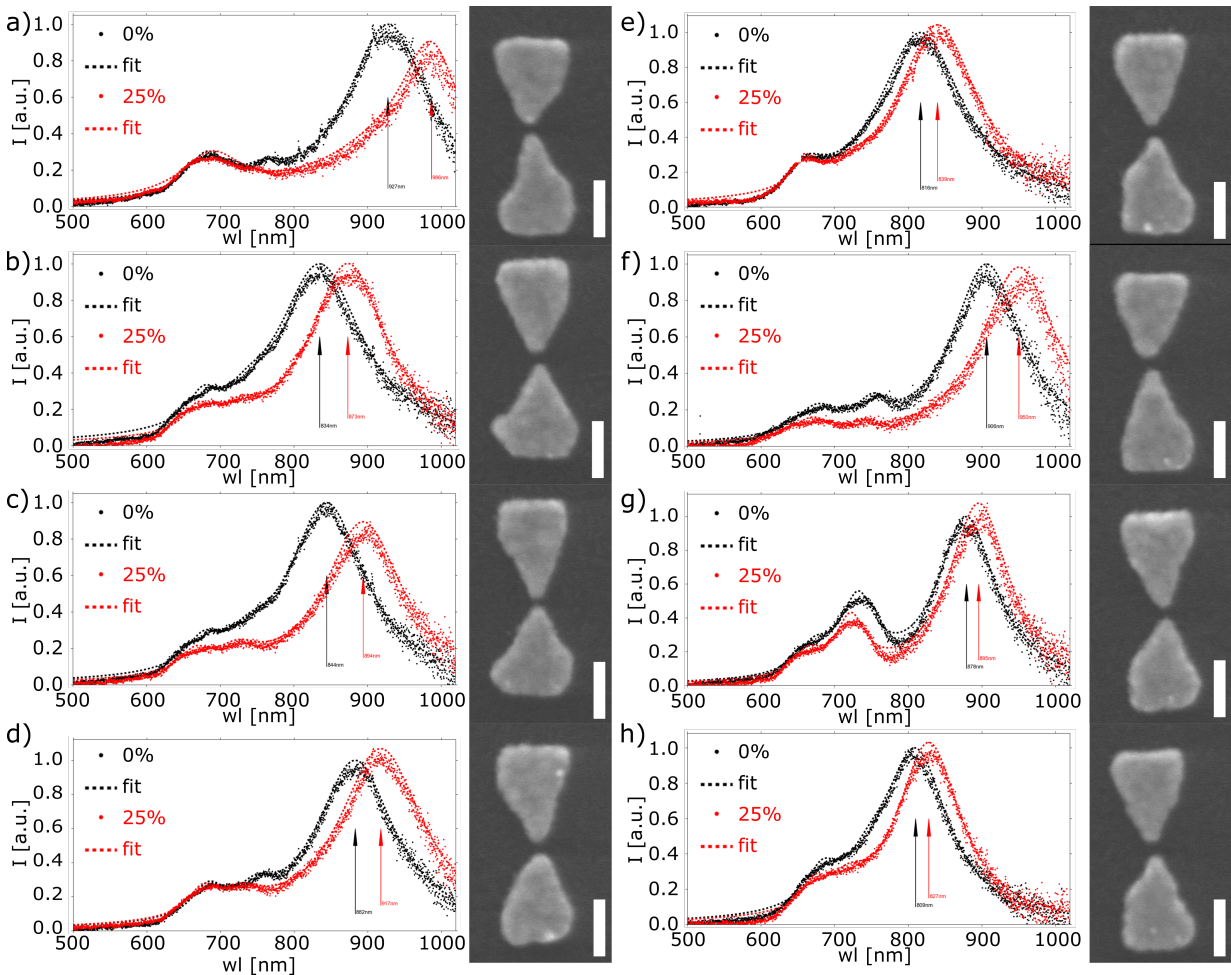


Abbildung 4.7: Spektren und REM Bilder von acht BT Antennen einer Typ-2-Probe. Alle Antennen sind aus einem Belichtungsfeld. Die REM Aufnahmen wurden vor dem Übertrag auf das PDMS angefertigt. Die Spektren wurden nach dem Übertrag auf das PDMS Substrat aufgenommen. Pro Antenne werden zwei Spektren gezeigt: Eines bei entspanntem Substrat (0%, schwarze Messwerte) und ein Spektrum, bei dem das Substrat um 25% gestreckt ist (rote Messwerte). An die Messwerte sind jeweils drei Lorentzkurven angepasst. Die Superpositionen der drei Kurven sind als gestrichelte Linien in die Schaubilder integriert. Die Fit-Parameter sind in Tab. 4.5 aufgeführt. Die Abmessungen der Nanostrukturen sind in Tab. 4.6 festgehalten.

Tabelle 4.5: Position der Maxima der angepassten Lorentzkurven aus Abb. 4.7. Die Unsicherheit des Fits wird bei der Kurvenanpassung berechnet. Werte die auf Fit-Artefakte zurückzuführen sind, werden mit * gekennzeichnet.

BT; Dehnung [%]	Position Peak 1	Position Peak 2	Position Peak 3
a), 0	$681,2 \pm 0,2$ nm	$759,5 \pm 0,1$ nm	$927,5 \pm 1,0$ nm
a), 25	$688,2 \pm 0,2$ nm	$924,0 \pm 0,2$ nm*	$986,8 \pm 0,6$ nm
b), 0	$676,2 \pm 0,1$ nm	$736,6 \pm 0,1$ nm	$834,0 \pm 0,9$ nm
b), 25	$669,1 \pm 0,1$ nm	$724,2 \pm 0,1$ nm	$873,1 \pm 1,0$ nm
c), 0	$676,8 \pm 0,1$ nm	$738,2 \pm 0,1$ nm	$844,5 \pm 1,0$ nm
c), 25	$665,4 \pm 0,1$ nm	$722,9 \pm 0,1$ nm	$894,1 \pm 0,8$ nm
d), 0	$683,3 \pm 0,2$ nm	$747,8 \pm 0,1$ nm	$882,9 \pm 1,0$ nm
d), 25	$675,8 \pm 0,1$ nm	$728,2 \pm 0,1$ nm	$917,6 \pm 1,0$ nm
e), 0	$658,8 \pm 0,2$ nm	no fit	$816,6 \pm 1,0$ nm
e), 25	$658,5 \pm 0,2$ nm	$715,3 \pm 0,1$ nm	$839,6 \pm 1,0$ nm
f), 0	$675,9 \pm 0,2$ nm	$751,5 \pm 0,1$ nm	$906,3 \pm 0,9$ nm
f), 25	$668,7 \pm 0,1$ nm	$738,3 \pm 0,1$ nm	$950,0 \pm 0,9$ nm
g), 0	$671,9 \pm 0,2$ nm	$731,8 \pm 0,4$ nm	$878,9 \pm 0,9$ nm
g), 25	$663,7 \pm 0,1$ nm	$721,7 \pm 0,3$ nm	$895,5 \pm 1,0$ nm
h), 0	$682,6 \pm 0,2$ nm	$746,1 \pm 0,1$ nm	$809,9 \pm 0,9$ nm
h), 25	$672,3 \pm 0,1$ nm	$716,8 \pm 0,1$ nm	$827,8 \pm 1,0$ nm

Tabelle 4.6: Abmessungen der BTs aus Abb. 4.7. Die Messwerte wurden aus den REM Abbildungen mittels ‚ImageJ‘ ermittelt. Aus den ermittelten Werten werden die Mittelwerte m und die Standardabweichung vom Mittelwert s bestimmt.

BT	g [nm]	b_1 [nm]	b_2 [nm]	l_1 [nm]	l_2 [nm]	A_1 [nm ²]	A_2 [nm ²]
a)	$13 \pm 0,5$	$135,1 \pm 1$	$136,9 \pm 1$	$137,2 \pm 1$	$156,5 \pm 1$	13613 ± 4	15017 ± 4
b)	$19 \pm 0,5$	$129,8 \pm 1$	$154,7 \pm 1$	$148,3 \pm 1$	$141,9 \pm 1$	14457 ± 4	14737 ± 4
c)	$12 \pm 0,5$	$124,4 \pm 1$	$147,6 \pm 1$	$156,4 \pm 1$	$138,8 \pm 1$	14427 ± 4	14201 ± 4
d)	$16 \pm 0,5$	$129,8 \pm 1$	$128,0 \pm 1$	$149,9 \pm 1$	$138,6 \pm 1$	14986 ± 4	14228 ± 4
e)	$16 \pm 0,5$	$128,0 \pm 1$	$131,6 \pm 1$	$148,4 \pm 1$	$153,2 \pm 1$	14015 ± 4	15120 ± 4
f)	$18 \pm 0,5$	$133,3 \pm 1$	$129,8 \pm 1$	$129,0 \pm 1$	$158,0 \pm 1$	13332 ± 4	15105 ± 4
g)	$16 \pm 0,5$	$133,3 \pm 1$	$129,7 \pm 1$	$150,0 \pm 1$	$143,5 \pm 1$	14621 ± 4	14076 ± 4
h)	$19 \pm 0,5$	$129,9 \pm 1$	$128,0 \pm 1$	$146,7 \pm 1$	$150,1 \pm 1$	13762 ± 4	14334 ± 4
m	16,1	130,4	135,8	145,7	147,6	14152	14612
s	2,4	3,2	9,4	8,1	7,3	527	425

4 Veränderung der BT Lücke auf flexiblen Substraten

Die in Abb. 4.7 gezeigten Spektren zeigen jeweils eine Rotverschiebung von Peak 3, wenn das Substrat gestreckt wird. In Tabelle 4.5 sind die Positionen der Peaks der Spektren aus Abb. 4.7 aufgeführt. In Tabelle 4.6 sind Lücken g , die Basislängen der einzelnen Dreiecke b_1 und b_2 , die Länge der einzelnen Dreiecke l_1 und l_2 und die Flächeninhalte der einzelnen Dreiecke aufgelistet. Sämtliche Werte wurden aus REM Bildern mithilfe von ‚ImageJ‘ bestimmt. Die REM Bilder wurden vor dem Übertrag auf das PDMS aufgenommen.

Alle BTs, die in Abb. 4.7 gezeigt werden, wurden mit derselben Dosis belichtet. Wenn es sich bei der Belichtung um einen idealen Prozess handeln würde, müssten diese identisch sein. Die Abmessungen aus Tabelle 4.6 zeigen jedoch, dass die BTs sich signifikant unterscheiden. So gibt es sowohl in der Abmessung der Basis als auch in der Länge der Dreiecke der BTs eine relativ große Variation, was sich in den großen Standardabweichungen niederschlägt. Dasselbe gilt für die Abmessung der Lücke. Aus der Auswertung der Flächeninhalte fällt auf, dass das Dreieck 1 (in Abb. 4.7 das obere Dreieck) in einigen Fällen wesentlich größer ist als Dreieck 2. Die Peakpositionen in Tabelle 4.5 zeigen, dass Peak 1 konsistent bei ca. 673 nm liegt. Im Vergleich der Spektren einer BT auf entspanntem und gestrecktem Substrat zeigt Peak 3 bei dem gestreckten Substrat immer eine Rotverschiebung. Peak 2 zeigt mit Ausnahmen von a) (Fit-Artefakt) und e) (kein Fit möglich) eine Blauverschiebung. Die Blauverschiebung von Peak 2 ist jeweils kleiner als die Rotverschiebung von Peak 3. Vergleicht man die Position von Peak 3 der Spektren auf entspannten Substraten mit den Lückenabmessungen, weichen die Positionen in manchen Fällen stark von den erwarteten Werten ab. Die BT aus Abb. 4.7 a) hatte vor dem Übertrag eine Lücke von ca. 13 nm. Peak 3 befindet sich bei dem entspannten Substrat bei 927,5 nm. Aus Simulationen wird der Peak 3 einer BT mit dieser Abmessung und dieser Lücke dort erwartet. Dagegen hat die BT aus Abb. 4.7 c) eine 12 nm große Lücke. Der Peak 3 dieser BT befindet sich jedoch bei 844,5 nm. Ein weiteres Beispiel für solche Abweichungen sind die Unterschiede der Peak 3 Position der BT aus Abb. 4.7 d), e) und g). Diese drei BTs hatten vor dem Übertrag jeweils 16 nm Lücken. Die spektralen Positionen des Peaks 3 der BT aus e) weicht jedoch signifikant von der Position der BTs aus d) und g) ab. Außerdem ist Peak 3 bei der BT aus Abb. 4.7 f) für eine Lücke von 18 nm tendenziell zu langwellig.

Diese Abweichungen der Peakpositionen von den erwarteten Werten weisen darauf hin, dass sich die Lücke beim Übertragen der Strukturen verändern kann. So weist das Spektrum der BT aus Abb. 4.7 c) darauf hin, dass die Lücke der BT beim Übertrag größer geworden ist. Dagegen zeigt das Spektrum der BT aus Abb. 4.7 f), dass die Lücke dieser BT beim Übertrag kleiner wurde.

Von den meisten BTs wurde vor dem Übertrag keine REM Aufnahme angefertigt. Die Abmessung von diesen Strukturen ist unbekannt. Dennoch kann die Verschiebung der Kopplungsmode in Bezug auf die Streckung des Substrats ausgewertet werden. Spektren von 40 Typ-2-BTs wurden erfolgreich vermessen. Die bereits gezeigten Spektren sind hierbei inbegriffen. Für jede Struktur wurden Spektren für 0 %, 12,5 % und 25 % Dehnung gemessen. Bei diesen Spektren wird die relative Verschiebung W von Peak 3 ausgewertet. W gibt die

Verschiebung pro Dehnungsprozent an. Es ergibt sich:

$$W(0\% - 12,5\%) = \frac{\overline{\Delta\lambda}_{Peak3}[nm]}{12,5\%} = (1,9 \pm 0,8) \frac{nm}{\%} \quad \text{und}$$

$$W(12,5\% - 25\%) = \frac{\overline{\Delta\lambda}_{Peak3}[nm]}{12,5\%} = (1,9 \pm 0,9) \frac{nm}{\%}.$$

W variiert deutlich von Struktur zu Struktur, was auf Variationen der Geometrie der Antennen, vor allem Variationen in den Lücken, zurückzuführen sein könnte und den großen Fehler zur Folge hat. Die W Werte für 0 % auf 12,5 % und 12,5 % auf 25 % sind nahezu identisch. Dies deutet auf einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen Dehnung und Kopplungsstärke hin.

4.2.4 Vergleich der Messergebnisse mit der Plasmonic-ruler-equation

Die *Plasmonic-ruler-equation* (PRE) [76], siehe Kap. 2.4.1, sagt jedoch einen exponentiellen Zusammenhang der Form:

$$y = a \cdot e^{-x/\tau} \quad (4.2.3)$$

zwischen Kopplungsstärke und den Lücken der Dimere voraus. a ist hierbei die Amplitude und τ die Zerfallskonstante. Die PRE bezieht sich auf Dimere, die aus zwei *Discs* bestehen. In [76] wird ebenfalls gezeigt, dass die Verschiebung des Kopplungspeaks vom Verhältnis von der Lückengröße und dem Durchmesser der *Discs* abhängt. Je größer die *Discs* sind, desto geringer ist die Rotverschiebung des Kopplungspeaks für eine gegebene Veränderung der Lücke. Es wird postuliert, dass die PRE vom Durchmesser der Antennen unabhängig ist. Um dies zu verdeutlichen, wird der Zusammenhang zwischen $\Delta\lambda/\lambda_0$ und s/D bestimmt und grafisch dargestellt. Hierbei ist $\Delta\lambda$ der Abstand des Kopplungspeaks des Dimerspektrums bei der Lückengröße s zum dominierenden Resonanzpeak der Einzelstruktur λ_0 und D ist der Durchmesser der Einzelstruktur. Die in [76] ermittelten Simulationsergebnisse und durchgeführten Messungen lassen sich alle durch eine Exponentialfunktion mit einer Zerfallskonstante von etwa 0,2 annähern.

Dass im vorigen Abschnitt ein linearer Zusammenhang zwischen Dehnung und Verschiebung der Kopplungsmode gefunden wurde liegt daran, dass in dem $x = s/D$ -Bereich der Messungen die Exponentialfunktionen der PRE durch eine Gerade angenähert werden können und dass über Strukturen mit verschiedenen Lückengrößen gemittelt wurde. Werden die in diesem Kapitel vorgestellten Messwerte jedoch wie in [76] gezeigt ausgewertet, wird auch bei den BTs ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Verschiebung der Kopplungsstärke und der Veränderung der Lücke sichtbar.

Hierzu werden die Spektren der BTs herangezogen, die darauf hinweisen, dass sich die Lückenabmessungen durch den Übertrag nicht signifikant verändert haben.

4 Veränderung der BT Lücke auf flexiblen Substraten

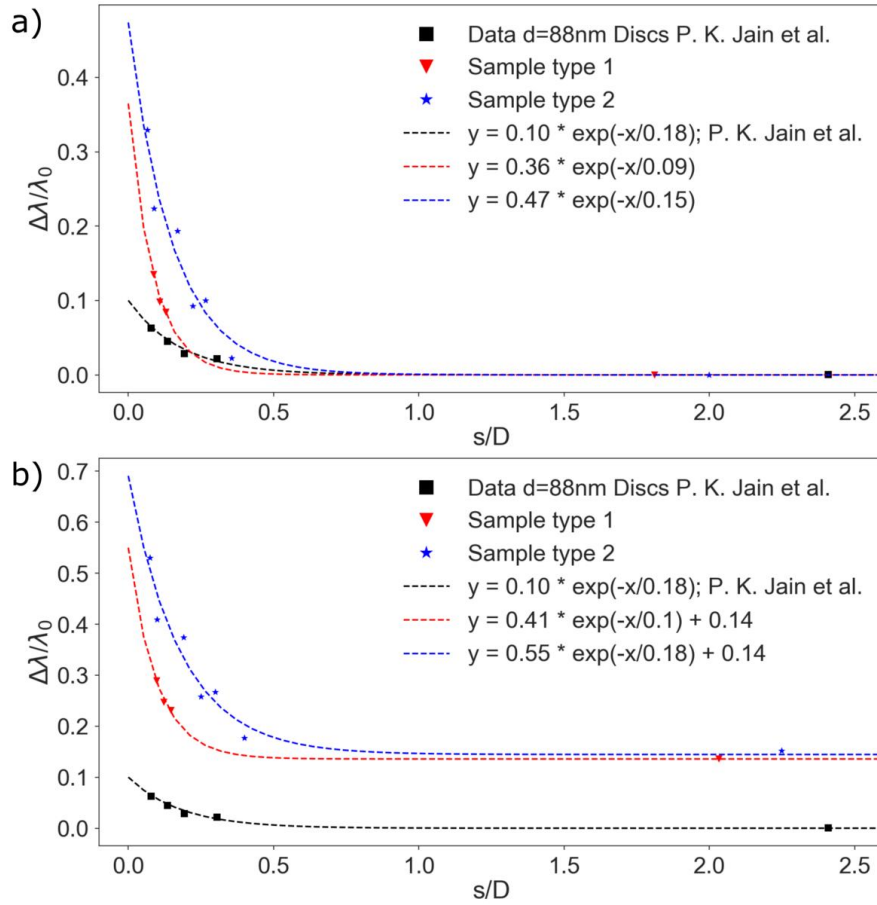


Abbildung 4.8: Vergleich der Messwerte aus [76] (schwarz) mit den Messwerten der Typ-1- (rot) und Typ-2-Messungen (blau). Eine in [76] an die Messwerte angepasste Kurve ist ebenfalls dargestellt. An die Messwerte der Typ-1- und Typ-2-Messung sind Exponentialfunktionen angepasst. Die Strukturen aus [76] sind runde Scheiben mit 88 nm Durchmesser und $\lambda_0 = 550$ nm. a) Aufgetragen ist die Verschiebung der Kopplungsmode $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{0\text{Dreieck}}$ zur Resonanz eines einzelnen Dreiecks $\lambda_{0\text{Dreieck}}$ über das Verhältnis der Lücke der realen BT zur Ausdehnung eines einzelnen Dreiecks entlang der Hauptachse der BT. Diese Größe ist bei den Typ-1-Proben im Mittel $D_{\text{DreieckTyp-1}} = 138$ nm und bei den Typ-2-Proben $D_{\text{DreieckTyp-2}} = 135$ nm. Die Resonanzwellenlängen der einzelnen Dreiecke der Typ-1- und Typ-2-Proben betragen $\lambda_{0\text{DreieckTyp-1}} = 770$ nm und $\lambda_{0\text{DreieckTyp-2}} = 760$ nm. In b) ist die Verschiebung der Kopplungsmode $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{0\text{eff Disc}}$ zur Resonanzfrequenz einer einzelnen Disc $\lambda_{0\text{eff Disc}}$ aufgetragen. Die effektiven Discs haben bei den Typ-1-Proben einen Durchmesser von 123 nm und bei den Typ-2-Proben von 120 nm. Die Resonanzwellenlängen dieser effektiven Strukturen betragen $\lambda_{0\text{eff DiscTyp-1}} = 678$ nm und $\lambda_{0\text{eff DiscTyp-2}} = 660$ nm. Die höheren Resonanzwellenlängen der Dreiecke gegenüber den Discs resultieren in dem Offset der an die Messwerte angepassten Funktionen.

Es folgen zwei Auswertungen, um die Messwerte mit [76] zu vergleichen. In der ersten Variante wird als Durchmesser D die Ausdehnung einzelner Dreiecke entlang der Hauptachse der BTs $D_{Dreieck}$ verwendet. Diese Größe wird mittels ‚ImageJ‘ aus den REM Aufnahmen bestimmt. Sie ist bei den Typ-1-Proben $D_{DreieckTyp-1} = 138$ nm und bei Typ-2-Proben $D_{DreieckTyp-2} = 135$ nm. Von den einzelnen Dreiecken werden die Resonanzfrequenzen mit ‚Comsol‘ Simulationen unter Verwendung des zweiten Modells (siehe Kapitel 3.4.2) bestimmt. Diese betragen bei den Typ-1- und Typ-2-Proben $\lambda_{0DreieckTyp-1} = 770$ nm und $\lambda_{0DreieckTyp-2} = 760$ nm.

In der zweiten Variante werden aus den Dreiecken effektive Discs berechnet. Damit sollen Unterschiede in der Geometrie der Nanostrukturen berücksichtigt werden. Dadurch wird die Vergleichbarkeit zwischen den Daten aus [76] und den in dieser Arbeit erhobenen Messwerten erhöht. Der Durchmesser D_{eff} der effektiven Discs wird durch den Flächeninhalt der Dreiecke der BTs berechnet. Dieser wird mit ‚ImageJ‘ aus den REM Aufnahmen ermittelt. Der mittlere effektive Durchmesser für die Typ-1-BTs ist $D_{effTyp-1} = 123$ nm und für Typ-2-BTs $D_{effTyp-2} = 120$ nm. Die Resonanzwellenlänge $\lambda_{0effDisc}$ der einzelnen zylinderförmigen Nanostrukturen wurde, wie die der Dreiecke, numerisch bestimmt. Für die effektive Disc der Typ-1-BT ist die Resonanzwellenlänge $\lambda_{0effDiscTyp-1} = 678$ nm und für die effektive Disc der Typ-2-BT ist sie $\lambda_{0effDiscTyp-2} = 660$ nm. Die Werte für die Lücken zwischen den Dimeren werden jeweils von den realen BT Antennen übernommen. Die angepasste Exponentialfunktion hat die Form: $y = a \cdot \exp(-x/\tau)$. Für die Strukturen aus [76] ist $a = 0,1$ und die Zerfallskonstante $\tau = 0,18$.

In 4.8 a) ist $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{0Dreieck}$. Für das Auftragen auf der y-Achse wird $\Delta\lambda$ durch $\lambda_{0Dreieck}$ geteilt. Als D wird $D_{Dreieck}$ verwendet. Für große Abstände strebt die angepasste Kurve, wie in [76], gegen 0. Die Fits in diesem Schaubild ergeben für die Typ-1-BTs: $a_{Typ-1} = 0,36$ und $\tau_{Typ-1} = 0,09$. Bei den Typ-2-BTs ist $a_{Typ-2} = 0,47$ und $\tau_{Typ-2} = 0,15$. Die Amplituden a_{Typ-1} und a_{Typ-2} sind im Vergleich zur Amplitude aus [76] erhöht und die Zerfallskonstante erniedrigt. In 4.8 b) wird dasselbe s wie in 4.8 a) verwendet. Als D wird D_{eff} eingesetzt und für $\Delta\lambda$ gilt in diesem Fall $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{0effDisc}$. Für das Auftragen auf der y-Achse wird $\Delta\lambda$ durch die Resonanzfrequenz der einzelnen effektiven Discs $\lambda_{0effDisc}$ geteilt. Die Unterschiede in den Geometrien der Nanostrukturen resultieren in einem Offset der angepassten Strukturen von 0,14 gegenüber dem Fit aus [76]. Die Amplituden dieser Funktionen sind mit $a_{Typ-1} = 0,41$ und $a_{Typ-2} = 0,55$ gegenüber den Amplituden aus Abb. 4.8 a) leicht erhöht. Die Zerfallskonstanten sind bei den Typ-1-BTs mit $\tau_{Typ-1} = 0,1$ etwas größer als die Zerfallskonstante aus 4.8 a). Sie nähert sich damit jedoch der Zerfallskonstante aus [76] an. Die Zerfallskonstante der Typ-2-BTs ist mit $\tau_{Typ-2} = 0,18$ gleich groß wie die aus [76]. Dies weist darauf hin, dass die Verwendung der effektiven Discs in der Auswertung die Vergleichbarkeit der Messwerte mit [76] vergrößert hat.

An den Fits aus Abb. 4.8 a) und b) zeigt sich, dass die Amplituden bei den BT Strukturen größer sind als bei den Disc-Dimeren aus [76]. Dies bedeutet, dass die absolute Verschiebung der Resonanzfrequenz bei einer Veränderung der Lückengröße der BTs größer ist. Dies macht eine Detektion der Verschiebung einfacher und ist deshalb für Sensoren von Vorteil. Die Auswertung der Zerfallskonstanten zeigt, dass diese tendenziell kleinere Werte aufweisen als die bei den Disc-Dimeren aus [76]. Dies weist darauf hin, dass diese Struk-

turen sensibler auf eine Veränderung der Lückengröße reagieren. Die Form und Größe der Strukturen haben folglich einen Einfluss auf die Amplitude und Zerfallskonstante der angepassten Funktion. Sowohl a als auch τ der Typ-1- und Typ-2-Proben weichen voneinander ab. Diese Abweichung kann womöglich auf eine Veränderung der Lücke durch den Transferprozess zurückgeführt werden. Auch denkbar ist, dass die Unterschiede von lokalen Unterschieden in der Dehnung oder dem Zusammenhang zwischen Dehnung und Stauchung des Substrats herrühren. Generell sprechen die hier gezeigten Messwerte und Auswertungsmethoden dafür, dass die PRE auf Dimer-Geometrien wie BTs ausgeweitet werden kann.

4.3 Simulationen der plasmonischen Eigenschaften von BTs auf flexiblen Substraten

Die Simulation von BTs auf PDMS erfolgt mit Modell 1, welches in 3.4.2 vorgestellt wird. \vec{k} des anregenden Feldes liegt in der yz -Ebene und ist um $\theta = 76^\circ$ vom Lot weg geneigt. Dieser Winkel entspricht dem Mittelwert der Beleuchtungsapertur des verwendeten Dunkelfeldkondensors. Die Geometrie in der xy -Ebene ist der REM Aufnahme der Nanostruktur nachempfunden, siehe Abb. 4.2 a). Die Ausdehnung der Nanostruktur in z -Richtung ist durch die Dicke des aufgedampften Goldfilms definiert und beträgt in diesem Fall 30 nm. Die Kanten sind jeweils mit einem Radius von 5 nm abgerundet. Die Hauptachse der BT ist entlang der y -Achse ausgerichtet. Die Struktur wird bei TM-Polarisation entlang ihrer Haupt- und vertikalen Achse und bei TE-Polarisation entlang ihrer Basisachse angeregt. Zur Auswertung der Simulation wird die Leistung, die in ein Kugelsegment mit dem Öffnungswinkel von $64,25^\circ$ gestreut wird, ausgewertet, vergleiche Abb. 3.11 b). Dies entspricht dem Öffnungswinkel des verwendeten Objektivs, welches eine NA von 0,9 besitzt. Das Kugelsegment befindet sich über der Struktur, um ein Reflexionsdunkelfeldmikroskop nachzubilden. Die Wellenlänge des anregenden Feldes wird in 10 nm-Schritten von 450 nm bis 1050 nm erhöht und es wird jeweils die gestreute Leistung bestimmt. Dadurch ergeben sich Spektren, an deren Maxima jeweils die Oberflächenladungsdichte auf der Oberfläche der Nanostruktur ausgewertet wird. Aus der Anzahl und Position der Polstellen der Ladungsverteilung wird auf die Art und Ordnung der Anregung geschlossen, siehe Abb. 4.9 b) – d).

4.3 Simulationen der plasmonischen Eigenschaften von BTs auf flexiblen Substraten

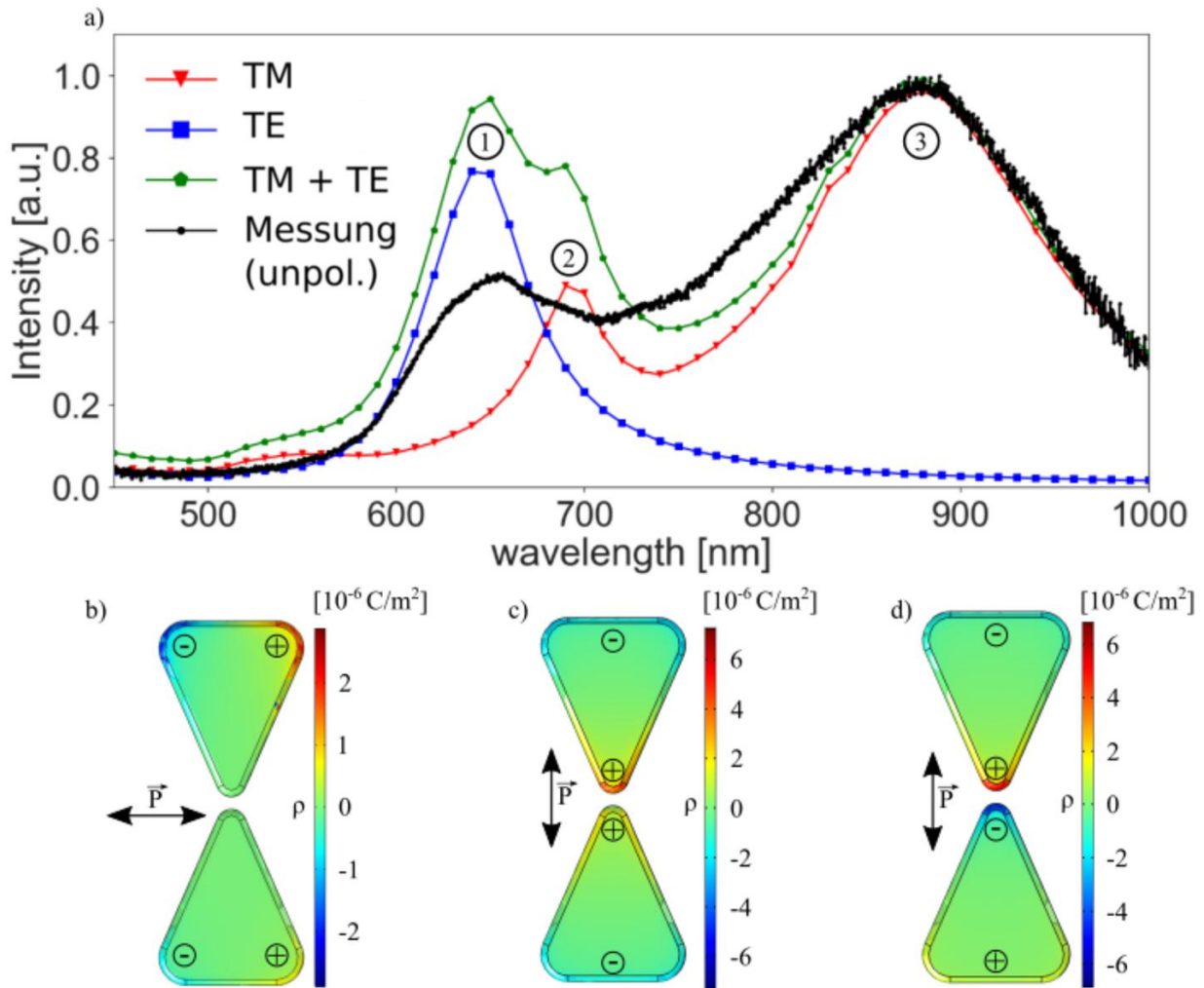


Abbildung 4.9: a) Vergleich zwischen gemessenem Streuspektrum und Simulationen einer BT mit 10 nm großer Lücke. Für die Messung (schwarz) wurde unpolarisiertes Licht zur Anregung der Struktur benutzt. Die TM-Simulation (rot) ist auf 1 normiert. Die TE-Simulation (blau) ist auf den Maximalwert der TM-Simulation normiert, um das Verhältnis zwischen den Intensitäten der TM- und TE-Simulation zu erhalten. Die grüne Kurve ist die Addition der roten und blauen Kurve. Das gemessene Spektrum und die Simulationen zeigen Peaks bei 640 nm, bei 890 nm sowie 690 nm, der im gemessenen Spektrum jedoch nur als Schulter zu sehen ist. Die Oberflächenladungsdichten bei TE-Anregung bei 640 nm (b)) zeigt eine Anregung der kurzen Achse der BT. Die Oberflächenladungsdichten bei 690 nm (c)) und bei 890 nm (d)) weisen auf Hybridisierungsmoden hin. Wie in Kapitel 2.4.1 erläutert, handelt es sich bei der Mode bei ca. 890 nm um die *Bonding*- und bei der Mode um 690 nm um die *Anti-bonding*-Mode. Die Abbildung ist [51] entnommen.

4 Veränderung der BT Lücke auf flexiblen Substraten

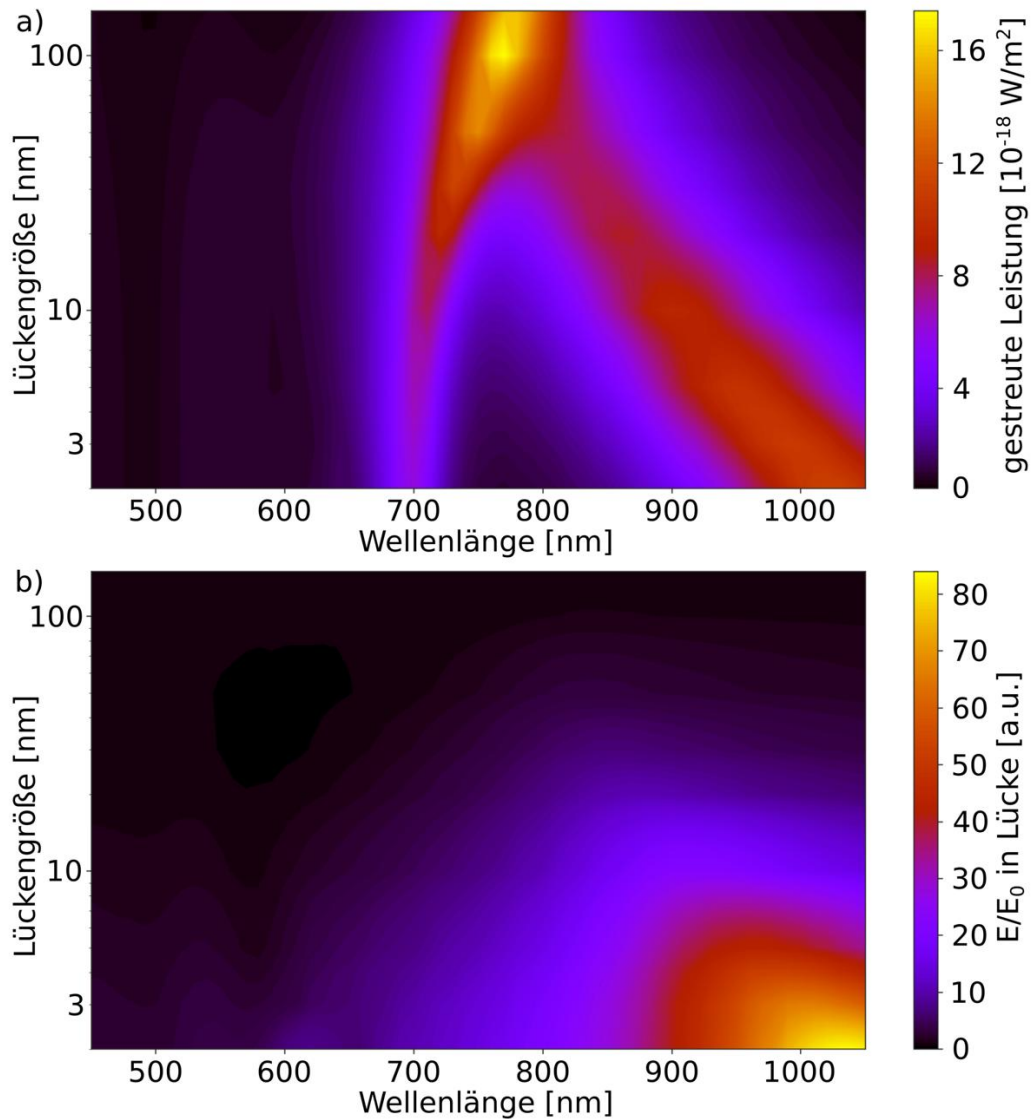


Abbildung 4.10: Simulationen der BT aus Abb. 4.9 für verschiedene Lückengrößen. Die Anregung erfolgt durch eine TM-polarisierte Welle. Das verwendete Modell ist Modell 1 aus Kapitel 3.4.2. Die Ergebnisse sind als *heatmaps* dargestellt. Die y- Achsen sind logarithmiert. a) Gestreute Leistung für verschiedene Lückenabmessungen. Die asymmetrische Aufspaltung der *Bonding*-Mode (strebt für kleine Lücken gegen 1000 nm) und *Anti-bonding*-Mode (strebt für kleine Lücken gegen 700 nm) ist deutlich erkennbar. Für mittlere Lücken (25 nm bis 75 nm) dominiert die *Anti-bonding*-Mode das Spektrum. b) Feldverstärkung in der Mitte der Lücke. Die höchste Nahfeldverstärkung tritt bei der *Bonding*-Mode auf.

4.3.1 Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messungen

Die Simulationsergebnisse werden mit den Messergebnissen verglichen, siehe Abb. 4.9. Abb. 4.9 zeigt eine Reflexionsdunkelfeldmessung, die mit unpolarisiertem Licht durchgeführt wurde und zwei Simulationen, eine mit TM- und eine mit TE-Anregung. Sowohl die Messung als auch die Summe beider Simulationen zeigen drei charakteristische Maxima. Die TE-Simulation zeigt einen Peak (Peak 1) bei 640 nm. Die TM-Simulation zeigt zwei Peaks: bei 690 nm (Peak 2) und bei 890 nm (Peak 3). Das gemessene Spektrum weist ebenfalls drei Charakteristika auf. Die spektralen Positionen stimmen bei Messung und Simulation gut überein. Peak 1 und 2 sind in der Messung und in der Simulation schwächer als Peak 3. Der Unterschied in den Intensitäten von Peak 1 und 2 zu Peak 3 ist in der Messung jedoch größer als in der Simulation.

Um den Extrema der Spektren plasmonische Moden zuzuordnen, wird die Verteilung der Oberflächenladungen betrachtet. Bei dem Maximum im TE-Spektrum zeigt die Oberflächenladungsdichte positive bzw. negative Ladung an den Ecken links und rechts der Basis. Diese Mode wird deshalb als Basismode bezeichnet. Bei 690 nm und 890 nm sind die Ladungsdichteverteilungen jeweils oberhalb und unterhalb der Lücke extrem. Dies weist darauf hin, dass es sich um Moden handelt, die durch Hybridisierung aufgespalten wurden. Bei Peak 2 sind die Extrema an der Lücke der BT homopolar und bei Peak 3 heteropolar. Laut [149] bedeutet dies, dass Peak 2 der *Anti-bonding*- und Peak 3 der *Bonding*-Mode zuzuordnen ist. In Abb. 4.10 a) sind simulierte TM-Spektren von BTs mit unterschiedlichen Lücken in einer *heatmap* dargestellt. Die *Bonding*-Mode wird durch die Verkleinerung der Lücke rotverschoben, wobei die *Anti-bonding*-Mode blauverschoben wird. Die Verschiebung der Moden ist asymmetrisch, wobei die Verschiebung der *Bonding*-Mode stärker als die der *Anti-bonding*-Mode ist. Dieses Verhalten stimmt mit der theoretischen Beschreibung der Kopplung von Dimeren und den in diesem Kapitel präsentierten Ergebnissen überein. In Abb. 4.10 b) ist die simulierte Feldverstärkung in der Mitte der Lücke für verschiedene Lückengrößen und Wellenlängen aufgetragen. Das maximale Nahfeld tritt bei der spektralen Lage der *Bonding*-Mode auf. Sowohl die maximale gestreute Leistung der *Bonding*-Mode, als auch das maximale Nahfeld in der Lücke steigen mit kleiner werdender Lückengröße exponentiell an. Die Stärke des Nahfeldes nimmt mit größer werdender Lücke schneller ab als die gestreute Leistung der *Bonding*-Mode. Für die Optimierung des Nahfeldes sind demnach kleine Lücken essenziell.

4.4 Diskussion

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass der entwickelte Transferprozess von Nanostrukturen von einer Chromschicht, die sich auf einem Si Wafer befindet, auf ein flexibles PDMS-Substrat funktioniert und bis zu 99% der Nanostrukturen übertragen werden. Der Prozess funktioniert für die BT Nanostrukturen, die in diesem Kapitel vorgestellt wurden. Marker werden ebenfalls in nahezu allen Fällen übertragen, was den Prozess auch für Mikrostrukturen qualifiziert. In manchen Fällen wird die Lücke der Nanostrukturen durch

4 Veränderung der BT Lücke auf flexiblen Substraten

den Übertrag verändert, was jedoch durch die Analyse der Spektren erkannt werden kann. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Lückengrößen der BTs, je nach deren Orientierung zur Streckrichtung, vergrößert und verkleinert werden können.

Die hier vorgestellte Arbeit geht über den Stand der Forschung hinaus, indem die Lücke einzelner durch EBL definierter BT Antennen durch die Einschnürung der flexiblen Substrate verkleinert wird. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass damit die Lücke unter die reproduzierbar herstellbare Lückengröße (ca. 15 nm) des verwendeten EBL Systems verringert werden konnte. Die Auswertung der Position der *Bonding*-Mode der Messung aus Abb. 4.6 (blau) in Verbindung mit den Simulationen aus Abb. 4.10 lassen die Annahme zu, dass durch die Verkleinerung der Lücke eine BT mit sub-10 nm Lücke realisiert wurde. Dies lässt den Ausblick zu, dass dies auch für andere Herstellungsprozesse möglich ist, solange die Nanostrukturen auf einer Chrom Opferschicht hergestellt werden können. So kann potenziell die Lücke von Dimeren, wenn diese mittels HeFIB definiert wurde, mit diesem Prozess weiter verkleinert werden. Die reproduzierbar herstellbare Lücke mit einem HeFIB ist 4 nm. Dieser Abstand könnte in den sub-3 nm Bereich verkleinert werden.

Ein weiteres Alleinstellungsmerkmal dieser Arbeit ist die Untersuchung, inwiefern sich die Verschiebung der *Bonding*-Mode der BT Nanoantennen mit der *plasmonic ruler equation* beschreiben lässt. Die PRE bezieht sich ursprünglich auf Dimere aus Discs. Zum Vergleich der BT Nanoantennen mit den Discs werden für die Dreiecke der BTs effektive Durchmesser D_{eff} einer Disc, die den gleichen Flächeninhalt einschließt, bestimmt. Die angepassten Exponentialfunktionen zeigen, dass auch bei BTs ein exponentieller Zusammenhang zwischen relativer Verschiebung der Kopplungsmode und relativer Lücke besteht. Die Zahlenwerte der an die Messungen aus diesem Kapitel angepassten Funktion weicht von denen aus [76] ab. Dies zeigt, dass die PRE nicht unabhängig von Form und Größe der Strukturen ist. Dies ist auch das Ergebnis von Simulationen in [150]. Ein exponentieller Zusammenhang zwischen Veränderung der Lücke und spektraler Position der Kopplungsmode ist jedoch auch bei BTs vorhanden. Die höhere Amplitude und die niedrigere Zerfallskonstante der angepassten Funktionen an die Messwerte der BTs weisen darauf hin, dass die Detektion der Verschiebung bei BT Strukturen einfacher ist als bei Dimeren aus Discs. Dies ist für Anwendungen wie z. B. in einem Dehnungssensor von Vorteil. Die in diesem Kapitel gezeigten Messungen und die Verknüpfung der Messwerte mit der PRE stellen einen validen Beitrag zur Erforschung der Kopplung von Dimeren dar.

5 Zeiteffiziente Herstellung von Nanostrukturen durch fokussiertes Heliumionenstrahl-Ätzen

Der fokussierte Strahl eines Helium Ionen Mikroskops kann nicht nur zur Bildgebung eingesetzt werden, sondern auch zum lokalen Ätzen von Materialien. Die gute Fokussierbarkeit des Heliumionenstrahls, vgl. Kapitel 3.3.3, ermöglicht eine noch unübertroffene Auflösung für abtragende Fabrikationsprozesse [128, 151–153]. HeFIB-Ätzen ist ideal für die Herstellung von Nanostrukturen, besonders mit nicht trivialen Geometrien, geeignet. Ein negativer Aspekt des HeFIB-Ätzens ist die geringe Ätzrate, die aus dem geringen Eigengewicht der Heliumionen resultiert. In diesem Kapitel werden zwei Prozesse vorgestellt, mit denen die geringe Ätzrate des fokussierten Heliumionenstrahl-Ätzens umgangen wird und die Vorteile des HeFIB erhalten bleiben.

Beim ersten Prozess werden Vorstrukturen hergestellt, die etwas größer sind als die gewünschten Strukturen. Die finale Geometrie und eventuelle Substrukturen werden anschließend mithilfe eines fokussierten Heliumionenstrahls in die Vorstruktur geätzt. Zur Herstellung der Vorstrukturen werden für verschiedene Materialien unterschiedliche Prozesse benutzt. Wenn es möglich ist das Material aufzudampfen, wird der EBL *Lift-off* Prozess verwendet. Ist dies nicht möglich, wie zum Beispiel bei einkristallinen Goldflocken (*single crystalline gold flakes* (SCGF)) [154–157] wird mit dem EBL *Lift-off* Prozess eine Ätzmaske auf der Oberfläche des Materials definiert. Diese Ätzmaske wird dann mit einem kollimierten Argonionenstrahl in das Material übertragen.

Der zweite Prozess funktioniert für alle mit HeFIB ätzbaren Materialien gleichermaßen. Bei diesem Prozess werden die Umrisse der gewünschten Strukturen in das Material geätzt. Als Materialien werden im Rahmen dieser Arbeit (wie beim ersten Prozess) ein aufgedampfter Goldfilm oder SCGF benutzt. Nach dem Ätzen der Umrisse wird Klebeband auf die Probe geklebt und wieder abgezogen. Ein Großteil des Materials bleibt an dem Klebeband haften, die ausgeschnittenen Nanostrukturen bleiben auf dem Substrat zurück. Dieser Prozess wird *Scotch-tape-strip*-Prozess genannt und wird für polykristalline Goldfilme in [151] beschrieben. In diesem Kapitel soll erstmals gezeigt werden, dass der *Scotch-tape-strip* auch für SCGF anwendbar ist.

Die Fabrikationsprozesse werden im Folgenden im Detail vorgestellt. Danach werden Beispielstrukturen gezeigt, die die ausgezeichnete Auflösung des HeFIB-Ätzens aufzeigen und deren Geometrie zur Zeit nur mittels HeFIB-Ätzen herstellbar ist. In der Diskussion werden Vor- und Nachteile der verschiedenen Prozesse aufgezeigt und ihre Zeiteffizienz unterein-

ander und in Bezug auf herkömmliche Prozesse verglichen. Zuletzt wird eine Anwendung vorgestellt, bei der sich die hohe Auflösung des HeFIB-Ätzens positiv auf die plasmonischen Eigenschaften einer Nanoantenne auswirkt. Dieses Kapitel folgt der Veröffentlichung [127].

5.1 Fabrikation

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Herstellung der SCGF eingegangen. Dann werden die Fabrikationsmethoden für polykristallines und einkristallines Gold vorgestellt.

5.1.1 Herstellung und Transfer der SCGF

Das Herstellungsverfahren der SCGF folgt dem Vorgehen, das in [158] beschrieben wird. Hydrogentetrachloraurat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wird in Ethylenglycol aufgelöst, sodass eine 0,04 mmol Lösung entsteht. Die Lösung wird in Zentrifugenröhrchen gefüllt, mit einem Deckel verschlossen und in einem Ölbad auf 90 °C erhitzt. Nun werden Substrate, auf denen die Kristalle wachsen sollen, in die Lösung eingebracht und die Röhrchen erneut verschlossen. Die Flüssigkeit wird für 12 Stunden auf 90 °C gehalten. Nach dieser Zeit werden die Substrate aus der Lösung genommen und mit Reinstwasser abgespült. Der Erfolg des Wachstumsprozesses kann mit bloßem Auge erkannt werden. Zur genaueren Untersuchung wird ein optisches Mikroskop verwendet. Die Größe, Dicke und Anzahl der SCGF ergibt sich zufällig. Die größten im Rahmen dieser Arbeit gewachsenen SCGF haben 150 μm bis 200 μm im Durchmesser. Diese Größen sind allerdings die absolute Ausnahme. In der Größenordnung von 10 μm bis 50 μm wachsen etwa 5 bis 10 Stück pro mm^2 . SCGF kommen sehr häufig vor. Die Dicke der Kristalle steigt tendenziell mit ihrem Durchmesser an. Es kommen Ausreißer vor, d. h. relativ kleine aber dicke Kristalle, sowie relativ große Kristalle, die dennoch dünn sind. Kristalle mit mittleren Durchmessern (30 μm – 100 μm) sind meist zwischen 30 nm und 100 nm dick. Die untersuchten größeren Kristalle weisen Dicken von über 100 nm auf. Die kleineren wurden nicht weiter untersucht, da diese zu wenig Fläche zur Strukturierung bieten.

Der Prozess funktioniert verlässlich auf Glas-Objektträgern und Silizium. In seltenen Fällen funktioniert das Wachstum auch auf ITO-Substraten. Die Rauigkeit der ITO Oberfläche ist hierbei vermutlich der entscheidende Faktor. Nähere Untersuchungen hierzu waren im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Glas-ITO ist jedoch das optimale Substrat für die Weiterverarbeitung der Kristalle. Glas-*Coverslips* und Siliziumwafer weisen Eigenschaften auf, die den Transfer der SCGF auf Glas-ITO Substrate motivieren. *Coverslips* sind nichtleitend, was die EBL und das HeFIB-Ätzen erschwert. Silizium ist nicht als Substrat für HeFIB-Ätzen geeignet, da sich während des Ätzens Heliumblasen wenige Nanometer unter der Oberfläche bilden, die die Nanostrukturen verformen.

Um die SCGF zu übertragen, wird ein PDMS-Streifen wie in Kapitel 4 beschrieben hergestellt. Der Streifen wird auf das Substrat mit den SCGF platziert. Dieses Schichtsystem wird dann in 30 %ige Kaliumhydroxid (KOH)-Wasser-Lösung gelegt. Das KOH greift die

5.2 Nachbehandlung der Vorstrukturen durch HeFIB-Ätzen

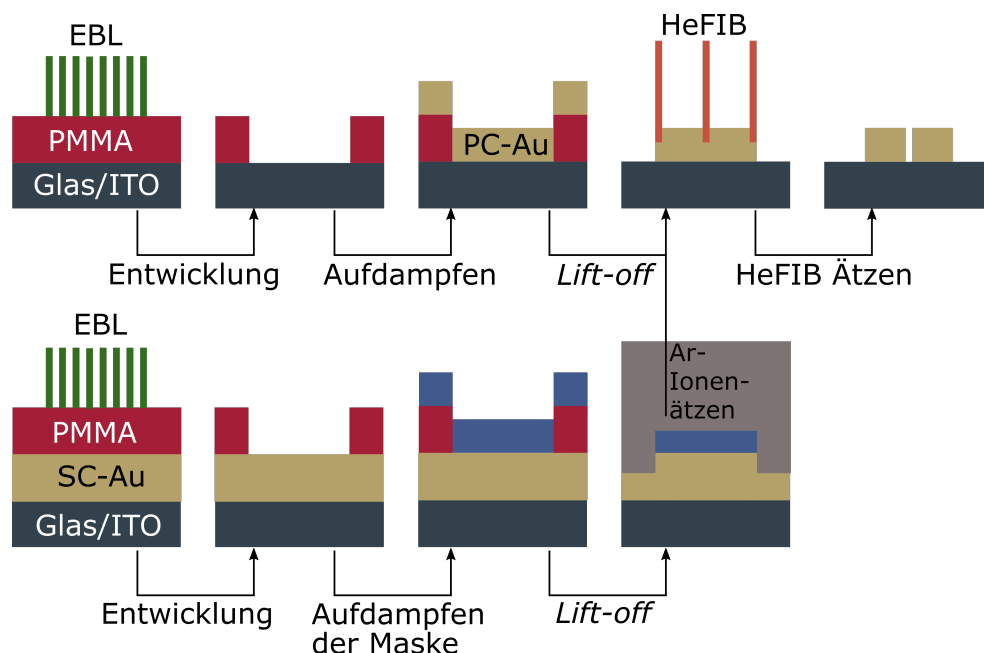


Abbildung 5.1: Schematische Vorgehensweise zur Produktion von Vorstrukturen für polykristallines (PC-Au) oder einkristallines Gold (SC-Au) und deren Nachbearbeitung mittels HeFIB. Diese Abbildung ist aus [127] entnommen und abgewandelt.

native Oxidschicht des Siliziums beziehungsweise das Glas-Coverslip an und unterätzt so die SCGF. Wird das PDMS nach 10 Stunden abgezogen, befinden sich ca. 90 % der SCGF an der PDMS-Oberfläche. Das PDMS wird mit Reinstwasser gespült, getrocknet und, mit den SCGF nach unten, auf das Zielsubstrat gelegt und angepresst. Das PDMS wird wieder abgezogen. Etwa 50 % der SCGF werden vom PDMS auf das Zielsubstrat übertragen.

5.2 Nachbehandlung der Vorstrukturen durch HeFIB-Ätzen

Die Vorgehensweise, wie Vorstrukturen aus polykristallinem oder einkristallinem Gold hergestellt werden und wie diese dann mit dem fokussierten Heliumionenstrahl nachbearbeitet werden, ist in Abb. 5.1 dargestellt. Als universelle Vorstrukturen werden Rechtecke mit Größen zwischen 100 nm x 200 nm und 200 nm x 400 nm hergestellt. Als Vorstrukturen für BT Antennen werden sanduhrförmige Strukturen (BT Antennen ohne Lücke) produziert. Die Hauptachsen dieser sanduhrförmigen Strukturen reichen von 250 nm bis 500 nm und die Basen von 100 nm bis 200 nm. Aus den Vorstrukturen werden die finalen Strukturen mittels HeFIB herausgeschnitten. Zur Definition der Geometrie wird die *NanoPatterning and Visualization Engine* (NPVE), die mit dem ‚Orion NanoFab‘ (‚Carl Zeiss Microscopy

5 Zeiteffiziente Herstellung von Nanostrukturen durch HeFIB-Ätzen

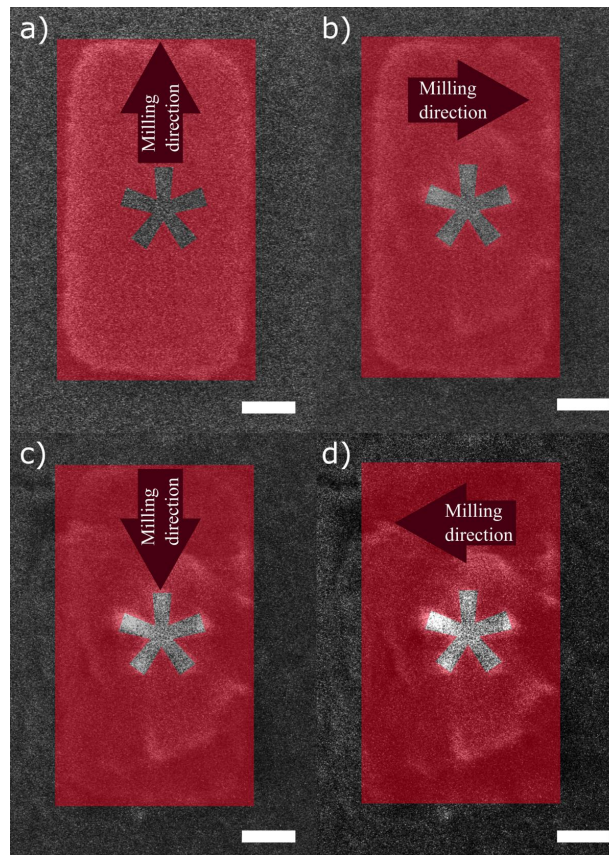


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Ätzstrategie für Nanostrukturen. Die erforderliche Dosis wird in vier gleichgroße Teile geteilt, und die Ätzrichtung wird nach jedem Viertel um 90° gedreht. Die Messbalken sind jeweils 40 nm lang. Diese Abbildung ist aus [127] entnommen.

GmbH⁴) mitgeliefert wurde, verwendet. Einfache Geometrien wie Punkte, Linien, Vielecke und Kreise können auf der Benutzeroberfläche erstellt werden. Es ist ebenfalls möglich, Buchstaben und Sonderzeichen einzufügen. Jede Geometrie kann entweder ausgefüllt oder als Rahmen definiert werden. Kompliziertere Geometrien wie Sterne können durch Boolesche Operationen generiert werden. Die NPVE-Geometrie des Sterns aus Abb. 5.2 wird durch eine NAND-Operation zwischen einem Rechteck und einem Stern (ASCII 42 Schriftart ‚Arial‘) erzeugt. Die Abmessungen des Rechtecks orientieren sich an der Größe der Vorstruktur.

Nachdem die Geometrie definiert ist, wird den zu ätzenden Flächen eine Belichtungsdosis zugeteilt. Die Dosis orientiert sich an der Dicke der Goldschicht. Für 30 nm aufgedampftes Gold werden $3 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$ bis $4 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$ benötigt. Während des Ätzprozesses ist der Sekundärelektronendetektor aktiv. Der Bereich, der geätzt wird, wird in Echtzeit dargestellt. Über die Grauwerte kann die Ätztiefe abgeschätzt und Materialübergänge erkannt werden. Zudem kann ein eventuelles Abdriften des Strahls bemerkt werden. Um möglichst gut

definierte Nanostrukturen herzustellen, wird die Ätzstrategie aus Abb. 5.2 eingesetzt. Als softwareseitige Grundstrategie wird unidirektionales Linienätzen verwendet. Das bedeutet, dass die zu ätzende Fläche in parallele Linien eingeteilt wird, die parallel zur eingestellten Ätzrichtung ausgerichtet sind. Der Abstand zwischen den Linien beträgt 1 nm. Der Strahldurchmesser ist bei perfekter Justage 2 nm groß. Die Linien überlappen sich also um ca. 50 %. Jede Linie wird in Ätzrichtung wiederholt abgerastert, bis die eingestellte Dosis erreicht ist. Ein Teil des bereits entfernten Materials wird beim HeFIB-Ätzen wieder auf der Probe abgeschieden. Dies bedeutet, dass Material, das an Punkt A vom Heliumionenstrahl entfernt wird, sich unter Umständen an Punkt B wieder absetzt. Der Ionenstrahl induziert die Redeposition zum Teil selbst [159]. Die Redeposition entlang einer Linie nimmt mit steigendem Abstand zum Startpunkt zu, da die Dichte an Atomen in der Gasphase zunimmt. Dies führt zu einem ungleichmäßigen Ergebnis. Um dem entgegenzuwirken, wird die Ätzrichtung rotiert. Die gewünschte Dosis wird in vier gleich große Teile geteilt und die Ätzrichtung wird nach jedem Dosteil um 90° gedreht, siehe Abb. 5.2. Dadurch verteilt sich die Redeposition gleichmäßig. Durch die Unterteilung des Ätzprozesses können auch eventuelle Drifts ausgeglichen werden.

Soll ein Dimer wie zum Beispiel eine BT erzeugt werden, wird zunächst eine sanduhrförmige Struktur erstellt. Diese Struktur wird dann durch einen Linienschnitt in einen Dimer geteilt. Dabei wird der Ionenstrahl wiederholt entlang einer Linie geführt, bis die Zieldosis erreicht ist. Die benötigte Dosis für einen Linienschnitt durch 30 nm dickes polykristallines Gold beträgt zwischen $0,01 \text{ nC } \mu\text{m}^{-1}$ und $0,03 \text{ nC } \mu\text{m}^{-1}$. Die Breite und die benötigte Dosis des Schnittes hängen maßgeblich von der Justage des Ionenstrahls ab. Die kleinste im Rahmen dieser Arbeit erstellte Lücke beträgt 3 nm, siehe Abb. 5.3 b). Diese Lückengröße wurde durch Auswertung der HIM-Bilder ermittelt. Die Nachverfeinerung der Vorstrukturen aus einkristallinem Gold folgt derselben Vorgehensweise wie bei den polykristallinen Strukturen. Bei gleicher Schichtdicke benötigt einkristallines Gold ca. 25 % mehr Dosis. Dies liegt vor allem an der Ausrichtung des Kristalls. Die Oberfläche einer SCGF ist eine (111)-Fläche [157]. Dies verursacht eine geringe Ätzrate. Bei polykristallinem Gold sind die Kristallausrichtungen statistisch verteilt, was eine höhere Ätzrate zur Folge hat.

5.3 Hergestellte Strukturen

Dieses Kapitel stellt Ergebnisse der oben entwickelten Herstellungsprozesse in Form von wohldefinierten Nanostrukturen und Dimeren mit kleinen Lücken vor.

5.3.1 Strukturen aus polykristallinen Vorstrukturen

In Abb. 5.3 sind HIM-Aufnahmen von Strukturen, die aus rechteckigen polykristallinen Vorstrukturen hergestellt wurden, abgebildet. In Abb. 5.3 a) ist eine rechteckige Vorstruktur dargestellt. Die Vorstruktur ist 137 nm breit, 253 nm hoch und 30 nm dick. Der Eckenradius beträgt $26 \pm 1 \text{ nm}$. Abb. 5.3 b) zeigt eine BT mit einer $3 \pm 1 \text{ nm}$ breiten Lücke, was der Auflösungsgrenze für die Strukturierung mit der HIM entspricht. Die Ecken der

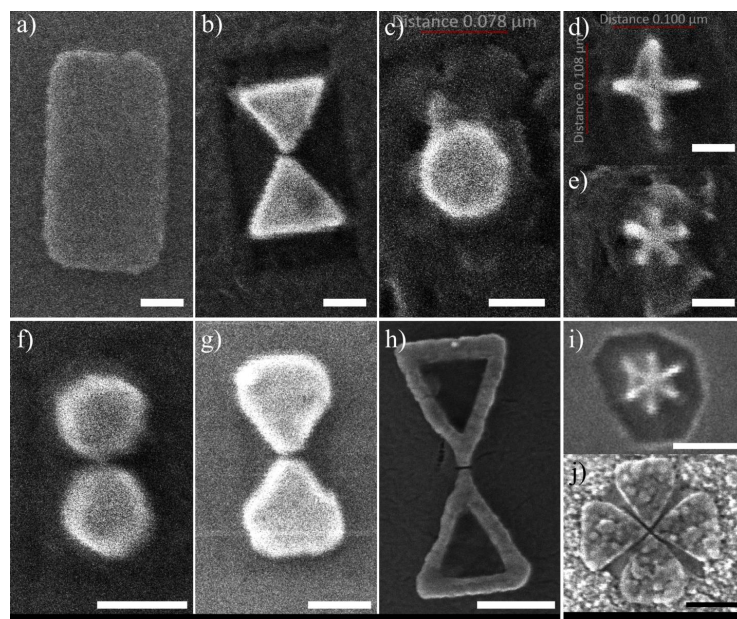


Abbildung 5.3: a) Rechteckige Vorstruktur, Messbalken: 50 nm. b) BT Nanoantenne, hergestellt aus einer rechteckigen Vorstruktur. Lücke: 3 ± 1 nm; Prozesszeit (Ätzzeit plus manuelle Veränderung der Ätzrichtung und, wenn nötig, manuelle Korrektur des Drifts) 60 s; Messbalken: 50 nm. c) Zylinderförmige Nanostruktur mit einem Durchmesser von 100 nm, die aus einer Vorstruktur gefertigt wurde. Prozesszeit 90 s; Messbalken: 50 nm. d) Plus-Nanostrukturen aus Vorstrukturen gefertigt. Prozesszeit jeweils 90 s; Messbalken: 50 nm. e) Stern-Nanostrukturen aus Vorstrukturen gefertigt. Prozesszeit 90 s; Messbalken: 50 nm. f) Dimer aus zylinderförmigen Nanostrukturen mit jeweils 100 nm Durchmesser. Es ist nicht auflösbar, ob die Antennen verbunden sind oder nicht. Die Vorstruktur wurde nur im Bereich der Lücke durch HeFIB-Ätzen bearbeitet. Prozesszeit 30 s; Messbalken: 100 nm. g) BT die aus einer sanduhrförmigen Vorstruktur hergestellt wurde. Die Vorstruktur wurde durch HeFIB-Ätzen nachgeformt und die Lücke (10 nm) definiert. Prozesszeit 30 s; Messbalken: 100 nm. h) Rahmen einer BT. Die Vorstruktur hatte eine sanduhrförmige Geometrie. Durch HeFIB-Ätzen werden das Innere der Dreiecke entfernt und die Lücke definiert (7 nm). Prozesszeit 30 s; Messbalken: 100 nm. i) Stern aus Vorstrukturen gefertigt. Prozesszeit jeweils 60 s; Messbalken: 100 nm. j) Kleeblatt-förmige Nanostruktur. Das Substrat ist, abweichend zu den restlichen Strukturen dieser Abbildung, Aluminium. Die plusförmige Vorstruktur wurde von Michael Meixner im Rahmen seiner Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe Fleischer hergestellt. Der Abstand zwischen den Spitzen der Kleeblätter beträgt horizontal 9 nm und vertikal 12 nm. Prozesszeit 100 s; Messbalken: 100 nm. Diese Abbildung ist eine Abwandlung einer Grafik aus [127].

Dreiecke weisen Radien von 7 ± 2 nm auf. Das untere Dreieck der BT hat eine Basis von 109 nm, eine Höhe von 89 nm und das obere Dreieck besitzt eine Basis von 100 nm und eine Höhe von 84 nm. Die Prozesszeit dieser Struktur betrug 60 s. In diese Zeit ist die manuelle Drehung der Ätzrichtung und die Korrektur von Drifts eingerechnet. In Abb. 5.3 c) ist eine Aufnahme einer runden Nanostruktur mit einem Durchmesser von 100 nm zu sehen. Die Struktur zeigt Ein- und Ausbuchtungen an der Außenkante. Diese Unregelmäßigkeiten werden durch die Polykristallinität des Goldfilms verursacht. Je nach Ausrichtung der Kristalldomänen ändert sich die Ätzrate, was zu einem inhomogenen Ätzergebnis führt. Die HIM Prozesszeit betrug 90 s. In Abb. 5.3 d) ist eine Struktur mit der Form eines Pluszeichens dargestellt. Die Breite der Extremitäten des Pluses beträgt 10 ± 1 nm und es ist 100 nm x 100 nm lang. In Abb. 5.3 e) ist eine sternförmige Struktur zu sehen (siehe auch Abb. 5.2). Die Breite der Extremitäten des Sterns beträgt 20 ± 1 nm. Ein gedachter, einhüllender Kreis um den Stern hat einen Durchmesser von 75 nm. Die Prozesszeit dieser Nanostrukturen betrug jeweils 90 s. In Abb. 5.3 f) ist ein Dimer aus zwei zylinderförmigen Nanostrukturen dargestellt. Die Durchmesser der Zylinder betragen jeweils 100 nm. Ob die Strukturen verbunden sind oder nicht, kann nicht aufgelöst werden. Die Prozesszeit betrug etwa 30 s, da die Vorstruktur nur unwesentlich größer war als die finale Struktur. Abb. 5.3 g) zeigt eine BT mit Basislänge von 166 nm und Höhe von 150 nm. Die Lücke zwischen den Dreiecken ist 10 nm breit. Die Prozesszeit betrug 30 s. Die Vorstruktur wurde nur in der Lückenregion mittels HeFIB-Ätzen modifiziert und die Lücke definiert. In Abb. 5.3 h) ist ein Rahmen einer BT dargestellt. Die Vorstruktur war eine sanduhrförmige Struktur. Die Basis dieser BT ist 288 nm breit und die Höhe beträgt 300 nm. Aus den Dreiecken der BT sind Dreiecke mit Basis 180 nm und Höhe 200 nm entfernt. Zuletzt wurde die 7 nm Lücke in der Mitte der BT definiert. Die Prozesszeit betrug 100 s. In Abb. 5.3 i) wird eine sternförmige Struktur gezeigt. Diese hat sechs Arme. Die Breite der Arme beträgt 13 nm. Der Durchmesser der Struktur (gemessen entlang der Arme) beträgt 93 nm. Die Prozesszeit betrug bei diesem Stern 60 s. In Abb. 5.3 j) ist eine Kleeblatt-förmige Struktur gezeigt, die aus einer plusförmigen Vorstruktur geschnitten wurde. Die Vorstruktur wurde von Michael Meixner im Rahmen seiner Bachelorarbeit und mit meiner Unterstützung hergestellt. Die Basis der Dreiecke ist jeweils 130 nm breit und die Höhe beträgt jeweils 135 nm. Die horizontale Lücke beträgt 9 nm und die vertikale Lücke 12 nm. Die Prozesszeit betrug 100 s. In der Umgebung der Strukturen befinden sich in Abb. 5.3 c) – e) und i) helle Stellen auf dem Substrat. Diese sind durch nicht vollständig entferntes Gold verursacht. Die Menge dieses zurückgebliebenen Goldes muss gegen die Unversehrtheit der gewünschten Struktur aufgewogen werden. Jeder weitere Ätzschritt birgt die potenzielle Gefahr, die Struktur zu zerstören. Bei diesen feingliedrigen Strukturen muss besonders auf eventuell auftretende Drifts geachtet werden. Tritt ein Drift auf, wird der Prozess unterbrochen und die Ätzmaske neu ausgerichtet. Die in Abb. 5.3 gezeigten Strukturen zeigen die Möglichkeiten des HeFIB-Ätzens auf. Es ist möglich, sub-5 nm Lücken zwischen Dimeren herzustellen. Bei einer Dicke des Goldfilms von 30 nm entspricht dies einem Aspektverhältnis von 6. Zudem können filigrane Strukturen definiert werden und es ist möglich, planare Strukturen zu sub-strukturieren.

In Abb. 5.4 werden BT Nanoantennen verschiedener Größe gezeigt, die aus sanduhrförmig-

Tabelle 5.1: Abmessungen der BTs aus Abb. 5.4. Alle Werte sind mit einem Fehler von ± 2 nm behaftet, außer bei den Abmessungen der Lücken. Dort ist der Fehler ± 1 nm, da für die Auswertung der Lücken ein höherer Zoom verwendet wurde. Die Abmessung der Basen b und Höhen h der Dreiecke je Struktur sind gemittelt. Alle Messwerte wurden aus HIM Abbildungen generiert.

Struktur	b [nm]	h [nm]	g [nm]
a)	231	240	5
b)	150	187	6
c)	125	138	4

gen Vorstrukturen hergestellt wurden. Der HeFIB wurde hierbei benutzt, um die Lücke zwischen den Dreiecken zu definieren. Die Grundfläche wird nicht verändert. Die Abmessungen der BTs aus Abb. 5.4 sind in Tab. 5.1 zusammengefasst.

5.3.2 Nanostrukturen aus einkristallinen Vorstrukturen

In Abb. 5.5 sind REM Bilder vom Herstellungsprozess aus einkristallinem Gold, sowie fertige Strukturen dargestellt. In Abb. 5.5 a) ist eine Lichtmikroskopaufnahme einer SCGF auf Glas zu sehen. Abb. 5.5 b) zeigt mittels EBL, *Lift-off* und Ar-Ionen-Ätzen hergestellte Vorstrukturen. Die SCGF sind auf ein Glas-ITO Substrat übertragen worden. Abb. 5.5 c) zeigt eine BT, die aus einer Vorstruktur mittels HeFIB geätzt wurde. In Abb. 5.5 d) sind sternförmige Strukturen zu sehen. Der obere Stern wurde mit derselben Ätzmaske geschnitten, wie der Stern in Abb. 5.3 d). Der Stern im unteren Teil von Abb. 5.3 d) ist um die Hälfte kleiner als der Stern oben und markiert die kleinstmögliche Struktur, die noch als Stern zu erkennen ist. 5.5 e) zeigt Rechtecke, die aus Vorstrukturen ausgeschnitten wurden. Aufgrund der Einkristallinität des Goldes ist die Ätzrate auf der Flocke konstant. Dies äußert sich in geraden Kanten und scharfen Ecken mit Radien um 6 nm. In Abb. 5.5 c) und e) ist eine Überätzung der Ränder zu erkennen. Hier wurde eine zu hohe Dosis gewählt, das ITO um die Nanostrukturen wurde entfernt.

5.3.3 Adaption des Scotch-tape-strip-Prozesses auf SCGF

In [151] wird ein Prozess vorgestellt, wie durch *Scotch-tape-stripping* Nanostrukturen aus einem polykristallinen Goldfilm hergestellt werden können. Dieser Prozess wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf einkristalline Goldflocken übertragen. Eine schematische Darstellung des Prozesses findet sich in Abb. 5.6. Die SCGF werden hierzu wie in Kap. 5.1.1 vorgestellt gewachsen und auf ein Glas-ITO Substrat übertragen. Zur Bestimmung der Ätzdosis muss die Dicke der Goldflocken bekannt sein. Deshalb werden SCGF mit einem optischen Auflichtmikroskop vorsortiert und die Koordinaten der Flocken in Bezug auf eine definierte Stelle auf dem Substrat notiert. Eine Vorauswahl der Kristalle wird unter einem optischen Mikroskop durchgeführt. Es werden Flocken mit Durchmessern über 10 μm und einem leicht rötlichen Farbeindruck gesucht. Dünne Goldfilme und somit auch die Kristalle

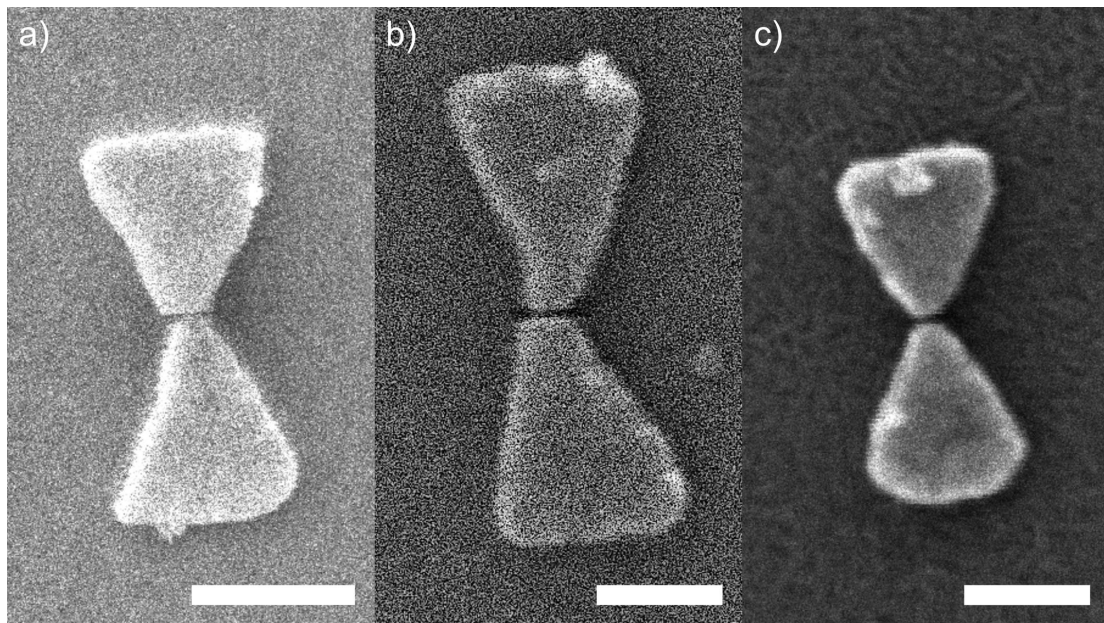


Abbildung 5.4: BTs mit Lücken, die durch HeFIB definiert sind. Die Messwerte sind aus den Aufnahmen mit ‚ImageJ‘ entnommen. a) BT hergestellt aus einer 480 nm auf 231 nm großen Vorstruktur. Die HeFIB definierte Lücke beträgt 5 ± 1 nm. Messbalken: 200 nm. b) BT hergestellt aus einer 378 nm auf 152 nm großen Vorstruktur. Die HeFIB definierte Lücke beträgt 6 ± 1 nm. Messbalken: 100 nm. c) BT hergestellt aus einer 277 nm auf 128 nm großen Vorstruktur. Die HeFIB definierte Lücke beträgt 4 ± 1 nm. Das Substrat besteht hier, abweichend zu den restlichen Antennen, aus Chrom. Messbalken: 100 nm. Teile dieser Abbildung wurden bereits in [127] veröffentlicht.

5 Zeiteffiziente Herstellung von Nanostrukturen durch HeFIB-Ätzen

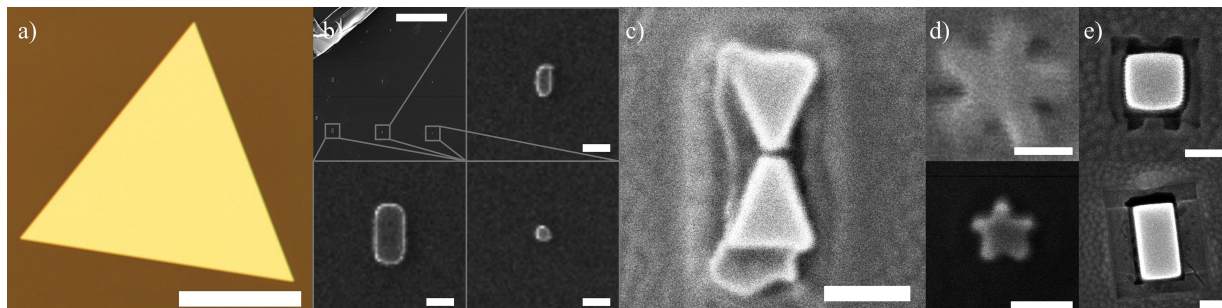


Abbildung 5.5: a) Lichtmikroskopbild einer SCGF auf Glas, auf dem sie gewachsen ist. Messbalken: 100 μm . b) Vorstrukturen auf Glas-ITO, hergestellt mittels EBL *Lift-off* und kollimiertem Ar-Ionen-Ätzen. Messbalken Überblicksbild: 5 μm ; Messbalken Detailaufnahmen: 200 nm. c) *Bow-tie* mit HeFIB-Ätzen aus einer einkristallinen Vorstruktur geschnitten. Um die BT herum sind verschiedene Grade von Überätzung sichtbar. Messbalken: 100 nm. d) Sterne aus einkristallinen Vorstrukturen, mittels HeFIB geschnitten. Messbalken: 50 nm. e) Mittels HeFIB geschnittene Rechtecke aus einkristallinen Vorstrukturen. Messbalken: 100 nm. Diese Grafik ist eine Abwandlung einer Abbildung aus [127].

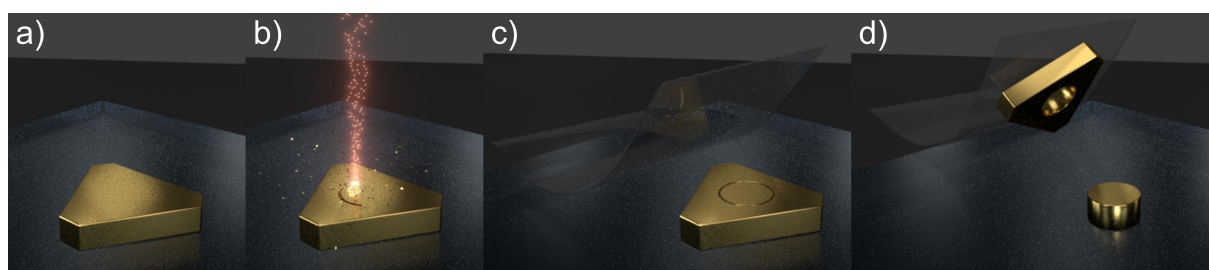


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des *Scotch-tape-strip* Prozesses. Die Größenverhältnisse sind nicht maßstabsgetreu. a) SCGF auf leitfähigem Substrat. b) HeFIB-Ätzen des Umrisses der Nanostruktur. c) Aufbringen des Klebebands. d) Abziehen des Klebebands. Die Nanostruktur bleibt auf dem Substrat zurück.

sollten durch die erhöhte Absorption in Gold durch Interbandübergänge bei Wellenlängen unter 500 nm eine grünliche Farbe aufweisen [160]. Das verwendete Mikroskop befindet sich in einem Labor, in dem UV-Lithografie durchgeführt wird und ist deshalb mit einem UV-Filter ausgestattet. Neben dem UV-Anteil des Lichts werden von diesem Filter auch Teile des optischen Spektrums (bis ca. 530 nm) entfernt. Die folgende Auswertung der Farben und der Zusammenhang mit den Kristalldicken gilt deshalb nur für das verwendete Mikroskop. Es ist jedoch auf Mikroskope ohne UV-Filter übertragbar, wobei dann nach grünlichen und nicht nach rötlichen Kristallen gesucht werden muss. In Abb. 5.7 sind Auflichtmikroskop-Bilder mehrerer SCGFs samt den dazugehörigen RGB- (rot grün blau) und HSL- (*hue, saturation, lightness* deutsch: Farbwert, Farbsättigung, Farbhelligkeit) Werten dargestellt. Die RGB-Werte wurden mit ‚ImageJ‘ bestimmt und mit ‚Inkscape‘ in HSL-Werte umgerechnet. Der H-Wert gibt im HSL-Farbraum den Farbton an, wobei Rot den Wert von 0 hat. Je kleiner der H-Wert ist, desto rötter ist die SCGF. Von den SCGF aus Abb. 5.7 wurde die Dicke mit einem ‚DektakXT‘ Profilometer gemessen. Einige Messungen sind in Abb. 5.7 dargestellt. Die gemessenen Dicken werden den H-Werten in Abb. 5.8 gegenübergestellt. Die in Abb. 5.7 dargestellten und gemessenen SCGFs haben die Dicken z von 120 ± 8 nm bis 17 ± 3 nm. Der H-Wert der SCGF sinkt von dick nach dünn von 18 auf 9. Der Zusammenhang zwischen z und H ist in Abb. 5.8 grafisch dargestellt. Aus der im Profilometer bestimmten Dicke wird die Dosis berechnet, die zum Ätzen der Kristalle benötigt wird ($17 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$ pro 100 nm). Im HIM werden anschließend die Umrisse der gewünschten Strukturen in die SCGF geschnitten.

Um einen kreisförmigen Umriss zu schneiden, wird zunächst ein Vollkreis definiert. Zu dem gewünschten Radius werden 2 nm hinzu addiert, was etwa der halben Schnittbreite des He-FIB entspricht. Dann wird der Vollkreis in der NPVE Software in einen Rahmen mit einer Breite von 0,25 nm umgewandelt. Diese ist kleiner als der Fokus des Ionenstrahls. Dadurch wird die resultierende Fläche nicht mehr inkrementiert. Aus nicht ersichtlichen Gründen werden die so definierten Umrisse gleichmäßiger, als bei der Verwendung eines Linienschnitts. Nachdem die Umrisse geschnitten sind, wird die Probe aus dem HIM ausgebaut. Ein Stück Klebeband wird appliziert und mit leichtem Druck angepresst. Das Klebeband wird abgezogen und unter einem Mikroskop kontrolliert, ob die bearbeiteten Flocken entfernt wurden. Ist dies nicht der Fall, wird ein frisches Stück Klebeband aufgeklebt und erneut abgezogen. Sind die relevanten Flocken entfernt, kann mittels REM-Bildgebung kontrolliert werden, ob der Prozess erfolgreich war. Wenn sich die Flocke entfernen lässt und die Dosis korrekt gewählt wurde, liegt die Erfolgsquote bei ca. 75 %. Exemplarische REM- und HIM-Aufnahmen der Prozessschritte sind in Abb. 5.9 dargestellt.

5 Zeiteffiziente Herstellung von Nanostrukturen durch HeFIB-Ätzen

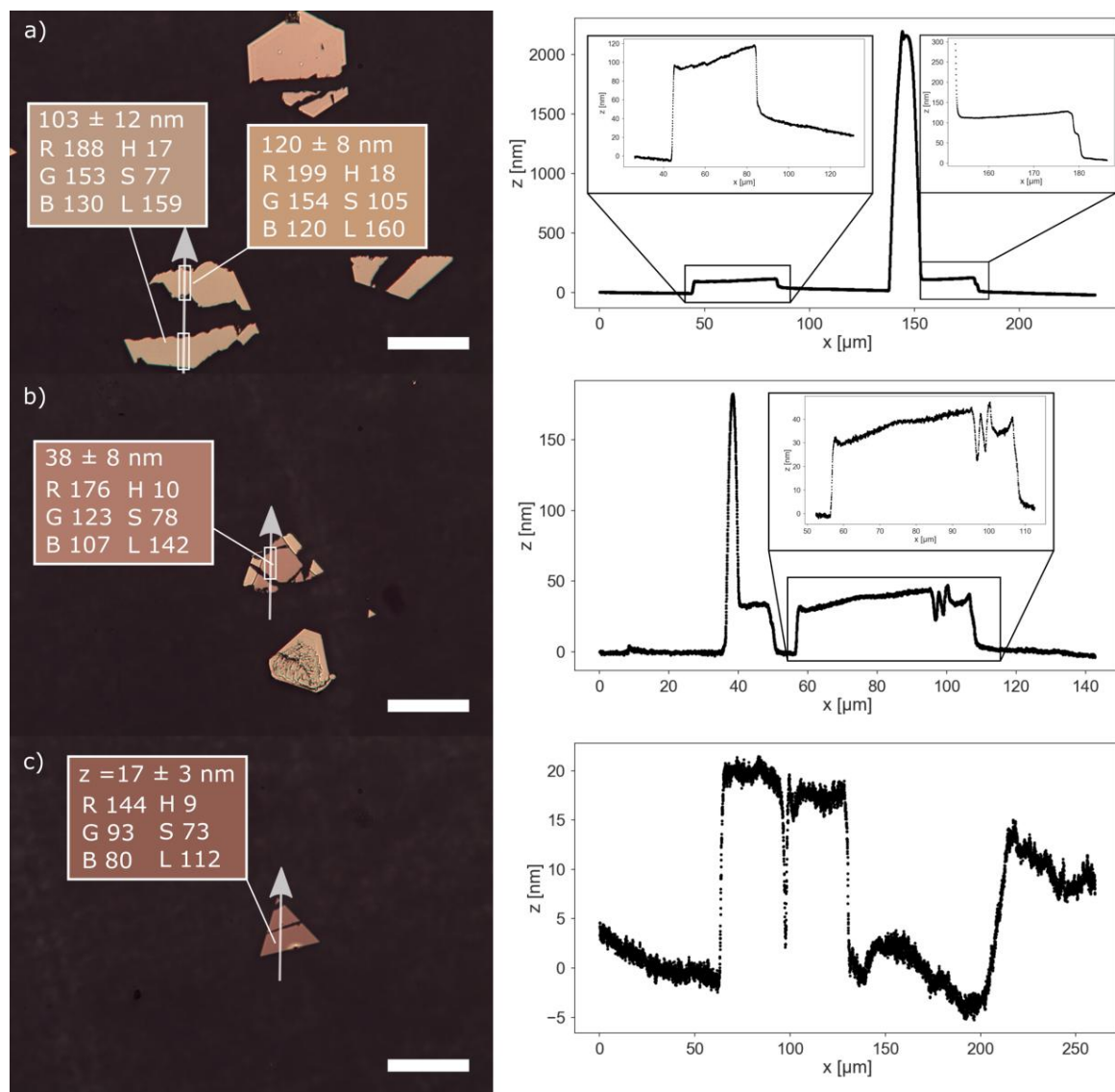


Abbildung 5.7: Lichtmikroskop-Bilder (mit UV-Filter) von verschiedenen SCGF und Profilmessungen. Die Messbalken sind jeweils $100 \mu\text{m}$ lang. Die Bilder wurden mit identischen Kamera- und Mikroskopeinstellungen aufgenommen. Die Profilmessungen sind entlang der weißen Pfeile in den Mikroskopbildern durchgeführt. In den farbigen Kästen sind die RGB- (rot, grün, blau) und HSL- (*hue*, *saturation*, *lightness* deutsch: Farbwert, Farbsättigung, Farbhelligkeit) Werte der Farbe der SCGF aufgeführt. Die RGB-Werte wurden mit ‚ImageJ‘ bestimmt und daraus in ‚Inkscape‘ die HSL-Werte berechnet. Der Farbwert (H) von Rot ist im HSL-Farbraum 0. Je kleiner dieser Wert ist, desto röter ist die Farbe der SCGF. Vergleicht man die H-Werte der SCGF mit den gemessenen Dicken fällt auf, dass mit abnehmenden Dicken auch der H-Wert sinkt.

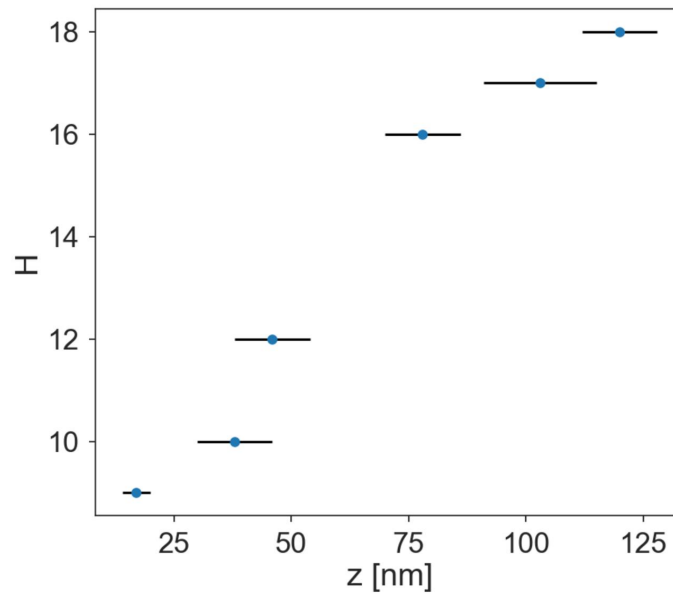


Abbildung 5.8: Schaubild zum Zusammenhang der H-Werte (HSL-Farbraum) der SCGF aus Abb. 5.7 und deren Dicke.

5.4 Diskussion

Herstellung von Nanostrukturen aus polykristallinen Vorstrukturen

Die Herstellung von Nanostrukturen mittels HeFIB aus polykristallinen Vorstrukturen erweist sich als praktikabel. Die minimale Feature-Größe der Nanostrukturen wird bei der plusförmigen Struktur (Abb. 5.3 d)) erreicht und beträgt etwa 10 nm. Die kreis- und BT-förmigen Strukturen in Abb. 5.3 b) und c) zeigen gut definierte Kanten und Ecken mit kleinen Radien. Es werden ultra-kleine Lücken erreicht. Die Lücke der BT in Abb. 5.3 beträgt lediglich 3 ± 1 nm. Diese Schnittbreite liegt genau in der Spezifizierung des Geräts. Die Polykristallinität des Goldes zeigt sich vor allem bei der kreisförmigen Struktur in Abb. 5.3 c). Stellt man sich diese Nanostruktur als Uhr vor, ist auf zwei Uhr eine Einbuchtung zu erkennen. Dort war ein Goldkristall so ausgerichtet, dass es schneller geätzt wurde als der Durchschnitt. Der umgekehrte Effekt ist auf 11 Uhr zu erkennen. Dort sind Goldreste zurückgeblieben. Die Polykristallinität des Goldfilms limitiert die Größe der Strukturen. Bei Versuchen, die plusförmigen Strukturen weiter zu verkleinern, zeigen sich in einzelnen Extremitäten der Antenne Unterbrechungen.

Beim HeFIB-Ätzen von Nanostrukturen müssen Beschädigungen des Substrats gegenüber der Güte und Integrität der Antenne aufgewogen werden. In Abb. 5.3 b) – d) ist das Substrat rund um die Nanostrukturen durch Überätzung der Nanostruktur, also einer partiellen Ätzung des ITO-Films, aufgeraut. Aufgrund der inhomogenen Ätzrate des polykristallinen Goldes ist eine Ätzung des Substrats praktisch unumgänglich. Es hat sich als nicht

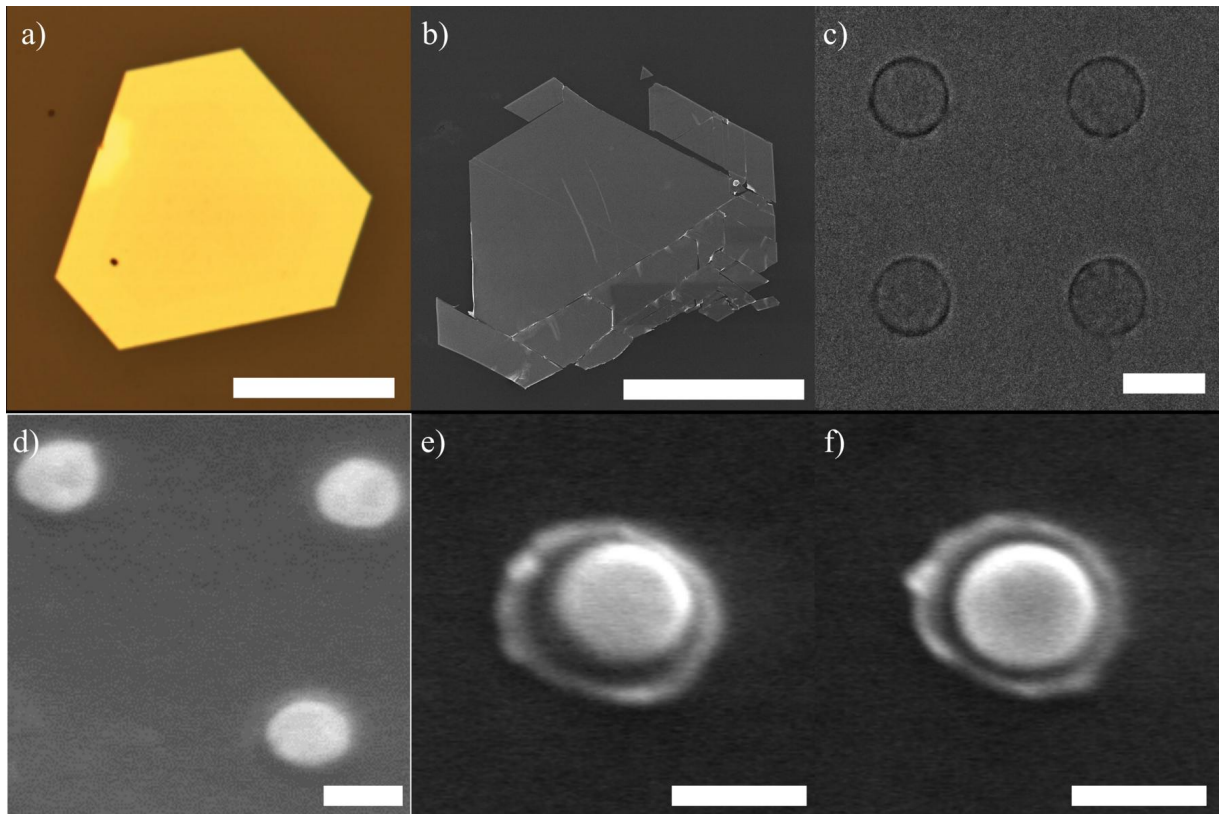


Abbildung 5.9: REM- und HIM-Aufnahmen des *Scotch-tape-strip*-Prozesses. a) SCGF mit hexagonaler Grundfläche auf Glas. Messbalken: 100 μm . b) SCGF nach dem Übertrag auf ein Glas-ITO Substrat. Diese Flocke wurde durch den Übertrag teilweise beschädigt. Messbalken: 100 μm . c) HeFIB geschnittene Umrise. Prozesszeit einer Struktur: 6 s. Messbalken: 100 nm. d) Nanostrukturen nachdem der Klebefilm abgezogen wurde. Die Durchmesser der Nanostrukturen betragen jeweils 100 nm. Messbalken: 100 nm. e) und f) Nanostrukturen (Durchmesser 100 nm) nachdem der Klebefilm abgezogen wurde. Der helle Ring um die Strukturen ist die Folge einer zu hohen Dosis beim Schneiden der Umrise. Er entsteht nach [151] aus einer Kombination aus Überätzung des Substrats und Redeposition der Materialien der Probe an den Flanken der Überätzung. Messbalken jeweils: 100 nm. Diese Grafik ist eine Abwandlung einer Abbildung aus [127].

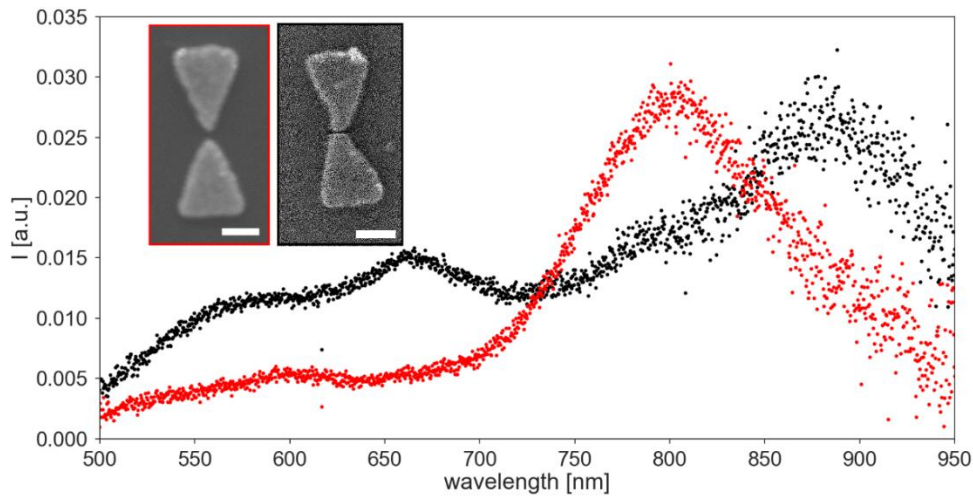


Abbildung 5.10: Dunkelfeldspektren und Bilder von zwei unterschiedlichen BTs. Im roten Rahmen ist eine REM-Aufnahme einer mittels EBL *Lift-off* Verfahren hergestellten BT zu sehen. Die rote Kurve ist das Reflexionsdunkelfeldspektrum dieser Antenne. Im schwarzen Kasten ist die HIM-Aufnahme einer BT dargestellt, deren Lücke mittels HeFIB-Ätzen erstellt wurde. Der schwarze Graph zeigt das Reflexionsdunkelfeldspektrum dieser Antenne. Diese Abbildung ist [127] entnommen.

zielführend erwiesen, Goldreste punktuell vom Substrat zu entfernen. Durch das lokalisierte Ätzen ist auch die Redeposition lokalisiert und das Substrat wird lokal geschädigt. So wird das Gold auf dem Substrat in Abb. 5.3 c) belassen, um weitere Substratschädigungen zu vermeiden.

Die Untersuchung der in Abb. 5.3 gezeigten Strukturen ist mit Dunkelfeldspektroskopie nicht möglich. Zum einen ist das plasmonische Signal aufgrund des geringen Volumens der Strukturen relativ schwach und zum anderen ist das Hintergrundsignal durch die Substratschädigungen erhöht. Die Antennen aus Abb. 5.4 eignen sich zur optischen Untersuchung. Die Strukturen sind im Vergleich zu denen in Abb. 5.3 größer und das Ätzzolumen wurde minimiert, um Substratschädigungen zu verringern. In Abb. 5.10 sind Reflexionsdunkelfeldspektren von zwei BT Antennen dargestellt, siehe Kapitel 3.4.1. Die BT im roten Kasten ist mittels des EBL *Lift-off* Prozesses hergestellt. Das Spektrum ist im Graphen in Rot dargestellt. Die BT im schwarzen Kasten ist die Antenne aus Abb. 5.4 b). Das Spektrum dieser Antenne zeigt die schwarze Kurve. Die Grundflächen beider Antennen sind vergleichbar. Hätten beide BTs dieselbe Lücke, sollten sich die Spektren ähneln. Die Lücke der BT im schwarzen Rahmen ist mit 6 ± 1 nm signifikant kleiner als die der BT im roten Rahmen mit 15 ± 1 nm. Der Vergleich dieser beiden Antennen wird gewählt, da Lücken dieser Größenordnung einige nm über den jeweiligen Limits der Prozesse liegen (HeFIB und EBL *Lift-off*) und somit mit hoher Reproduzierbarkeit hergestellt werden können.

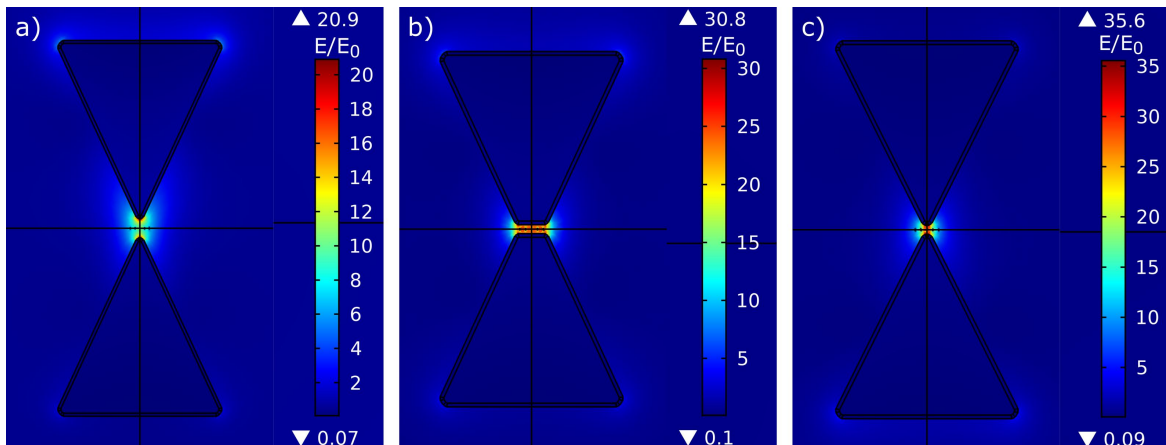


Abbildung 5.11: Schnitte durch die simulierten Nahfelder verschiedener BTs, die entlang ihrer Hauptachse angeregt werden. Die Schnittebene ist 15 nm über dem Substrat. Die Nanostrukturen sind 30 nm dick. Die Anregungswellenlänge entspricht jeweils der Wellenlänge, bei der das Nahfeld in dem betrachteten Schnitt maximal ist. a) Nahfeld einer BT mit 5 nm Eckenradius und einer 15 nm Lücke. Das maximale Nahfeld in der Lücke ist 20,9 mal so groß wie das anregende Feld. c) Nahfeld einer BT Lücke, die einem HeFIB Schnitt nachempfunden ist. Die Lücke ist 6 nm breit. Das maximale Nahfeld in der Lücke ist 30,8 mal stärker als das anregende Feld. c) BT mit 5 nm Eckenradius und einer 6 nm Lücke. Das maximale Nahfeld in der Lücke ist 35,6 mal stärker als das anregende Feld.

Der Kopplungspeak der schwarzen Kurve ist um ca. 80 nm zum Kopplungspeak der roten Kurve zu längeren Wellenlängen verschoben, vergleiche Kapitel 4. Diese Verschiebung resultiert aus der kleineren Lücke und spricht für eine vergrößerte Kopplung.

Die Abstand der Dreiecke der mit HeFIB geätzten BT ist zwar kleiner, die Lücke ist jedoch aufgrund des HeFIB Schnitts länger. Das bedeutet, dass die Dreiecke dieser BT nicht so spitz zur Lücke zusammenlaufen wie es bei der mittels EBL *Lift-off* hergestellten Struktur der Fall ist. Mit Simulationen wird deshalb die Auswirkung der Lückengeometrie auf die Stärke des Nahfeldes untersucht. In Abb. 5.11 sind drei simulierte Nahfelder dargestellt. Die Anregungswellenlänge entspricht jeweils derjenigen, an der das Nahfeld maximal ist. Die BTs werden entlang ihrer Hauptachse angeregt. Die Simulationen umfassen eine BT mit 15 nm Lücke und einem Eckenradius der Dreiecke von 5 nm. Diese Struktur ist der BT aus dem roten Kasten in Abb. 5.10 nachempfunden. Außerdem wird eine BT simuliert deren Lücke 6 nm breit ist und der Struktur aus dem schwarzen Kasten in Abb. 5.10 nachempfunden ist. Als dritte Struktur ist eine BT ohne Pendant in dieser Arbeit simuliert. Sie hat Spitzen mit 5 nm Eckenradius und eine 6 nm Lücke. Die Flächeninhalte und Abmessungen der BT Strukturen sind jeweils vergleichbar. Die Simulationen der Nahfelder in Abb. 5.11 zeigten, dass das Nahfeld in der mittels HeFIB definierten 6 nm Lücke um ein Drittel stärker ist, als das der EBL *Lift-off* BT, die eine breitere Lücke hat, deren Ecken

der Dreiecke jedoch spitzer zulaufen. Das maximale Nahfeld der BT aus Abb. 5.11 c) ist um 16 % größer als das der BT aus b).

Durch die mittels HeFIB-Ätzen erzeugte schmale Lücke können höhere Nahfelder entstehen. Sollen die Nahfelder weiter optimiert werden, können die Ecken der BTs mit HeFIB definierten Lücken ebenfalls durch HeFIB-Ätzen angespitzt werden, sodass eine BT Antenne wie in Abb. 5.11 c) entsteht.

Herstellung von Nanostrukturen aus einkristallinen Vorstrukturen

Im Vergleich zur Herstellung der polykristallinen Vorstrukturen ist die Herstellung einkristalliner Vorstrukturen wesentlich zeitintensiver und aufgrund des Wachstums und Transferprozesses weniger verlässlich. Sind die Vorstrukturen jedoch hergestellt, können die Vorteile der Einkristallinität genutzt werden. Wie in Abb. 5.5 c) und e) erkennbar, sind die Kanten und Ecken der Strukturen von außergewöhnlich hoher Qualität. In Abb. 5.5 d) ist zu sehen, dass die Ausdehnung der Strukturen weiter verkleinert werden konnte. Nanostrukturen aus einkristallinem Gold versprechen schmalere Plasmonresonanzen, da die interne Dämpfung in Einkristallen kleiner ist. Dies ist der Fall, da keine Korngrenzen vorhanden sind [161]. Außerdem wird eine stärkere Zwei-Photonen-Lumineszenz als bei polykristallinen Nanostrukturen gleicher Abmessungen erwartet [162]. Die Problematik der Überätzung und der daraus resultierenden Substratbeschädigung besteht jedoch auch hier. Dieser Prozess hat Optimierungspotenzial in Bezug auf die Minimierung von Substratschädigungen und dem Transfer der SCGF. Aufgrund der geringen Größe der Strukturen in Abb. 5.5 c) und der Überätzung der Strukturen in Abb. 5.5 d) war es nicht möglich, an diesen Antennen optische Messungen durchzuführen. Die Vorteile von Nanostrukturen aus SCGF werden in [163] aufgezeigt. Aufgrund der Einkristallinität sind keine Korngrenzen innerhalb der Nanostrukturen vorhanden. Damit ist die Dämpfung geringer und die FWHM der plasmonischen Resonanzen nimmt ab.

Scotch-tape-strip-Prozess mit einkristallinen Goldflocken

Beim *Scotch-tape-strip*-Prozess mit SCGF sind die Vorteile das geringe Ätzwolumen und die begrenzte Schädigung des Substrats. Die Redeposition wird effektiv vermindert, da ein Großteil des deponierten Materials mit dem *Scotch-tape-strip* entfernt wird. Es zeigt sich, dass ein Minimalabstand zwischen Antennen nicht unterschritten werden darf. Werden zwei Nanostrukturen zu nahe nebeneinander definiert, wird der Goldfilm zwischen den Strukturen nicht vom Klebeband entfernt. Der minimale Abstand beträgt ungefähr zweimal den Durchmesser der Einzelstruktur. Bei Dimeren mit kleiner Lücke wird das Gold zwischen den Strukturen mit dem fokussierten Ionenstrahl des HIM entfernt. In diesem Fall muss der minimale Abstand nicht eingehalten werden.

Eine weitere Schwierigkeit dieses Prozesses ist die Lokalisation der Strukturen nach erfolgter Fabrikation. Der Zeitaufwand, um Orientierungsstrukturen mittels HeFIB herzustellen, ist sehr groß. Daher ist es ratsam, nach Übertrag und Bestimmung der Dicke der SCGF

Tabelle 5.2: Ätzzeiten für verschiedene Prozessstrategien

Strategie	A_{etch} [nm ²]	V_{etch} [nm ³]	t_{etch}
Umriss (5.9 c))	$3,1 \cdot 10^3$	$9,4 \cdot 10^4$	6 s
Ätzung aus Vorstruktur (Abb. 5.3 c)	$3,7 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^6$	73 s
HeFIB 1 μm^2 Quadrat	$1,0 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^7$	~33 min
HeFIB 25 μm^2 Quadrat	$2,5 \cdot 10^7$	$7,5 \cdot 10^8$	~14 h
GaFIB 25 μm^2 Quadrat	$2,5 \cdot 10^7$	$7,5 \cdot 10^8$	~8 s

mittels EBL oder UVL Orientierungsmarker auf die Probe aufzubringen und diese dann nasschemisch auf das ITO-Substrat zu übertragen.

Zeiteffizienz

Um die Zeitersparnis der präsentierten Prozesse aufzuzeigen, sind einige beispielhafte Ätzdauern in Tab. 5.2 aufgeführt. Die Ätzzeiten t_{etch} werden mit den Zeiten verglichen, die benötigt würden, wenn eine Nanostruktur in der Mitte eines 1 μm^2 Quadrates und eines 25 μm^2 Quadrates aus einem durchgängigen 30 nm Goldfilm geätzt werden würde. Zudem werden die Prozesszeiten mit der Ätzzeit einer GaFIB für ein 25 μm^2 Quadrat in einen 30 nm dicken Goldfilm verglichen. Als Dosis D für die HeFIB werden 4 nC μm^{-2} und eine Strahlstromstärke I_{Strahl} von 4 pA angenommen. Für die GaFIB werden typische Parameter angenommen: Eine Strahlstromstärke von 100 pA und eine Dosis von 0,03 nC μm^{-2} . Das zu ätzende Volumen V_{etch} wird aus der vom Ionenstrahl exponierten Fläche A_{etch} und der Dicke des Goldfilms bestimmt. Die Ätzzeit berechnet sich durch

$$t_{etch} = \frac{D \cdot A_{etch}}{I_{Strahl}}. \quad (5.4.1)$$

Wie aus Tab. 5.2 erkennbar, wird die Ätzzeit durch die Anwendung der in diesem Kapitel vorgestellten Fabrikationsmethoden signifikant verringert. Die Verringerung der Ätzzeit von vielen Minuten bzw. Stunden zu Sekunden macht die Fabrikation von Nanostrukturen mittels HeFIB erst effektiv möglich. Die GaFIB ist um mehrere Größenordnungen schneller als die HeFIB. Allerdings kann die Präzision und Kantenqualität einer HeFIB nicht mit einer GaFIB erreicht werden. Die kleinsten Abstände, die mittels GaFIB-Ätzen hergestellt wurden, sind 8 nm [164]. Die Flanken von GaFIB-Schnitten sind wesentlich flacher als die von HeFIB-Schnitten [165]. Dies liegt zum einen am Quellaufbau (siehe Kap. 3.3.3) und dem größeren Wechselwirkungsvolumen der Galliumionen an der Substratoberfläche. Das Einbringen des metallischen Galliums in das Substrat und in die Nanostruktur führt außerdem zu unerwünschten Veränderungen ihrer plasmonischen Eigenschaften. Aus diesen Grund wird von der Herstellung der Vorstrukturen durch GaFIB-Ätzen abgesehen.

6 Sierpinski-Bow-tie Nanoantennen

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, können mittels HeFIB-Ätzen Nanostrukturen in akzeptablen Zeiten hergestellt werden. Diese Fabrikationsmethode macht es möglich, plasmonische Nanostrukturen mit sehr gut definierten Geometrien und kleinen Lücken herzustellen. Zudem ermöglicht es das HeFIB-Ätzen, planare Strukturen mit einer Substruktur zu erzeugen. Diese Substrukturen können die plasmonischen Eigenschaften verändern und, wenn richtig eingesetzt, optimieren.

Ein Beispiel hierfür sind Antennen, deren Struktur an Fraktale angelehnt ist. Fraktale Geometrien sind eine Erweiterung der euklidischen Geometrie. Sie weisen zum Teil eine nicht ganzzahlige Raumdimension auf, sind oft sich selbst ähnlich und weisen immer eine nicht ganzzahlige Hausdorff-Dimension auf. Die Hausdorff-Dimension D ist:

$$D = \frac{\log(n)}{\log(p)}, \quad (6.0.1)$$

wobei n die Anzahl der verkleinerten Strukturen ist, die erhalten bleiben, und p der Skalierungsfaktor von der Grundstruktur zu den verkleinerten Strukturen [166]. Einfache Fraktale wie die Kochflocke, der Menger-Schwamm, der Sierpinski-Teppich oder das Sierpinski-Dreieck sind aus isotrop verkleinerten Versionen einer Grundgeometrie aufgebaut, wobei Elemente, die im Innern der Geometrie liegen, gelöscht werden. Wird die Teilung und Skalierung m -Mal durchgeführt, wird die resultierende Geometrie Fraktal m -ter Iterationsstufe oder m -ter Ordnung genannt. Die Hausdorffdimension ändert sich durch das Iterieren nicht. Die Hausdorff-Dimension eines Sierpinski-Dreiecks ist zum Beispiel:

$$D_{\text{Sierpinski-Dreieck}} = \frac{\log(n)}{\log(p)} = \frac{\log(3)}{\log(2)} = 1,585. \quad (6.0.2)$$

Das Sierpinski-Dreieck erster Ordnung besteht aus vier Dreiecken, die jeweils um den Faktor $p = 2$ zur Grundgeometrie verkleinert wurden. Von den vier Dreiecken wird das in der Mitte liegende entfernt weshalb $n = 3$ ist. Die äußere Form des Fraktals erster Ordnung ist identisch mit dem der Grundgeometrie. Neben den einfachen Fraktalen gibt es kompliziertere, wie die Mandelbrotmenge oder zufällige Fraktale, unter die die Form einer Wolke oder die Küstenlinie einer Insel fallen [167]. Hierbei ist meist die Selbstähnlichkeit weniger ausgeprägt.

Fraktale Geometrien, genauer gesagt Annäherungen an fraktale Geometrien werden als Antennen in der Informationstechnik eingesetzt (z.B.: Mobilfunk und mobiles Internet). Hier werden elektromagnetische Wellen im Wellenlängenbereichen von cm benutzt [168]. So sind die Antennen in manchen Mobiltelefonen geformt wie Sierpinski-Dreiecke, Kochflocken oder Sierpinski-Teppiche [169]. Die fraktale Form ist für die Informationstechnik

interessant, da dadurch mehrbandige oder breitbandige Antennen erzeugt werden können. Außerdem nehmen sie bei gleicher Verstärkung weniger Raum ein [170, 171]. Die fraktalen Antennen sind meist ein- bis dreimal iteriert und im mathematischen Sinne nicht perfekt. An den Stellen, an denen sich das mathematische Fraktal in einem Punkt trifft, wird bei den fraktalen Antennen eine leitende Verbindung erhalten. Ist dies nicht der Fall, geht die Funktionalität der Antenne verloren.

Für Wellenlängen zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$, im infraroten Spektralbereich, werden ebenfalls fraktale Antennen eingesetzt [172]. So werden Sierpinski-Teppiche als Antennen mit mehreren Moden und als Substrate für SERS verwendet [173]. Dasselbe gilt auch für BTs die aus Sierpinski-Dreiecken bestehen. Bei diesen Sierpinski-BTs wird zudem die *Bonding*-Mode mit steigender Ordnung rotverschoben [52, 174, 175]. Die Strukturgröße von Sierpinski-BTs die in der Literatur gezeigt wird, reicht von einigen μm bis mehreren cm [176]. Für den nah-infraroten und optischen Bereich versprechen Simulationen von Sierpinski-BT Antennen eine höhere Feldverstärkung in der Lücke und eine Rotverschiebung der Kopplungsmode.

Um BTs aus Sierpinski-Fraktalen herzustellen, die im optischen oder nah-infraroten Bereich (800 nm bis 1000 nm) resonant sind, müssen die Geometrien weiter verkleinert werden. Der Bereich unter 1000 nm ist im Besonderen interessant, da diese Strukturen mit herkömmlichen CCD und CMOS Detektoren untersucht werden können. Die EBL stößt bei der Definition der Substruktur an ihre Grenzen. Die Substruktur ist nicht mehr wohl-definiert und es kommt oftmals zu Unterbrechungen der Dreiecksgeometrie, was die Funktionalität der Antennen zerstört.

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie mithilfe von HeFIB-Ätzen und den Prozessen, die in Kap. 5 vorgestellt wurden, Sierpinski-BTs in den Größenordnungen von 100 nm bis 500 nm hergestellt und optisch untersucht werden. Die Effekte, die durch die fraktalen Geometrien auftreten, werden untersucht, indem diese Strukturen mit konventionellen BTs gleicher Grundfläche verglichen werden. Dazu werden konventionelle BTs und Sierpinski-BTs verschiedener Ordnung und Größen hergestellt und durch Dunkelfeldmessungen und Simulationen untersucht. Des Weiteren werden BTs hergestellt, bei denen anstelle eines Dreiecks ein Kreis ausgeschnitten ist, um zu überprüfen, ob dies eine gute Annäherung an die Sierpinski-Geometrie ist [52]. Eine Übersicht über die hergestellten Geometrien ist in Abb. 6.1 dargestellt. Wenn es aufgrund der Größe nicht mehr möglich ist ein Dreieck auszuschneiden, wird die zweite oder bei den kleinsten Fraktalen auch die erste Ordnung durch das Ausschneiden eines Kreises angenähert. Dieses Kapitel orientiert sich an [177] und [178]. Die Herstellung der Vorstrukturen, die Messung sowie die Auswertung der Spektren und HIM-Bilder wurde mit meiner Unterstützung von Lisa Seidl im Rahmen ihrer Masterarbeit durchgeführt. Mein Eigenanteil ist das HeFIB-Ätzen und die Simulationen. Dieses Kapitel orientiert sich an der Veröffentlichung [177].

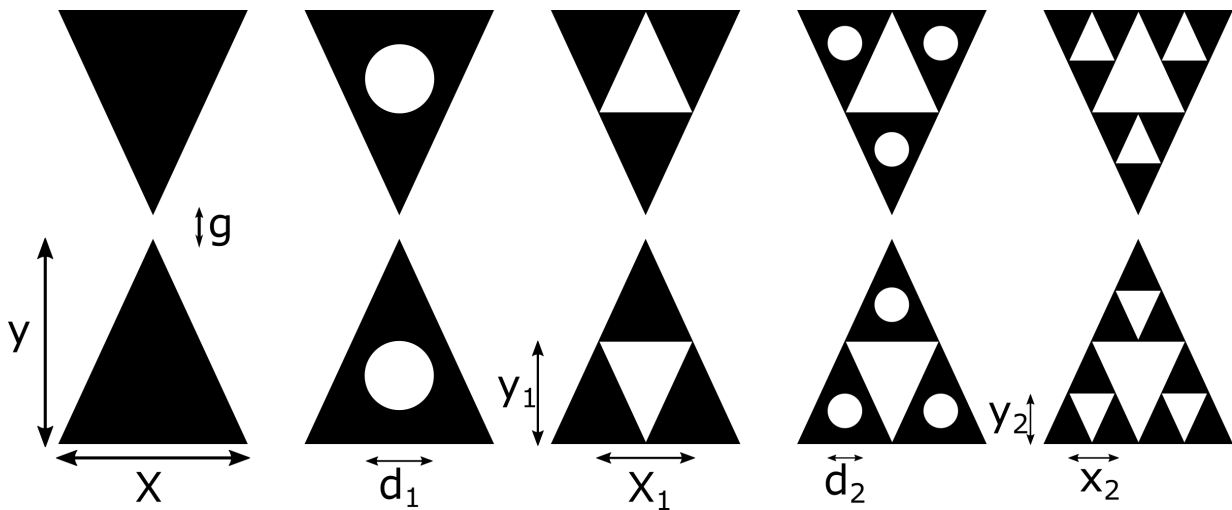


Abbildung 6.1: Übersicht über die hergestellten Geometrien. Von links nach rechts: Konventionelle *Bow-tie* (nullter Ordnung); *Bow-tie* mit ausgeschnittenem Kreis (Näherung an die erste Ordnung); *Bow-tie* mit ausgeschnittenen Dreiecken (erster Ordnung); *Bow-tie* mit ausgeschnittenen Dreiecken und Kreisen (Näherung an die zweite Ordnung); *Bow-tie* mit ausgeschnittenen Dreiecken (zweiter Ordnung). Diese Abbildung ist einer Grafik aus [178] nachempfunden.

6.1 Simulationen von Sierpinski-BTs

Es werden zunächst FEM-Simulationen mit plasmonischen Sierpinski-BTs durchgeführt. Es wird das Modell 2 eingesetzt. Bei diesem Modell wird das anregende Feld analytisch berechnet, siehe Kap. 3.4.2. Der Einfallswinkel des anregenden Lichts und die Detektion entsprechen dem Transmissionsdunkelfeldmikroskop, $NA_{\text{Beleuchtung}} = 0,9$ und $NA_{\text{Objektiv}} = 0,7$. In Abb. 6.2 ist das Modell aus ‚Comsol‘ einer Sierpinski-BT erster Ordnung dargestellt. Die Ausrichtung des anregenden Feldes ist in die Abbildung integriert. Initial wurden die Antennen auf einer flachen ITO-Oberfläche simuliert. Die daraus resultierenden Spektren sind um ca. 50 nm zu den Messergebnissen rotverschoben. Sämtliche Features der Spektren sind um denselben Betrag in dieselbe Richtung verschoben, was auf eine Abweichung des die Antenne umgebenden Brechungsindex hindeutet. Der verwendete Brechungsindex von ITO ist aus [118]. Der Brechungsindex des ITO auf der Probe ist stark vom Herstellungsprozess der Schicht abhängig und könnte vom in der Simulation verwendeten Brechungsindex abweichen, was einen Teil oder die ganze Verschiebung erklären kann. Eine weitere Erklärung der Abweichung ist, dass beim Ätzen der Strukturen durch den HeFIB die Strukturen überätzt werden und dann auf ITO-Podesten stehen. Dies verringert den effektiven Brechungsindex in der Umgebung der Nanostruktur. Daraus resultiert eine Blauverschiebung der Spektren. Vermutlich handelt es sich im Experiment um eine Kombination dieser beiden Effekte. Um die Simulationen anzupassen, wird der Brechungsindex aus [118] nicht verändert, sondern lediglich eine Überätzung des ITOs in die Simulationen integriert. Dies geschieht, indem die

6 Sierpinski-Bow-tie Nanoantennen

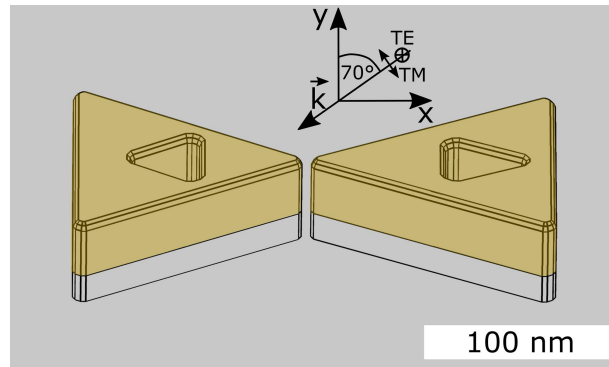


Abbildung 6.2: Modell einer Sierpinski-BT erster Ordnung. Gelbe Bereiche kennzeichnen Gold, graue Objekte ITO. Die E-Feld Ausrichtung für TM- und TE-Anregung ist mit Pfeilen eingezeichnet. Die Abbildung ist aus [177] übernommen.

Antennen auf ein ITO-Podest gestellt werden, siehe Abb. 6.2. Für Strukturen, bei denen lediglich die Lücke durch HeFIB definiert wurde, tritt dieser Effekt in geringerem Maße ebenfalls auf. Da durch das Überätzen der Lücke der effektive Brechungsindex an der Stelle verändert wird, an dem das höchste Feld herrscht, ist der Effekt auch bei solchen Strukturen nicht zu vernachlässigen. Eine konventionelle BT mit einer Basis von $x = 127,6 \text{ nm}$ und einer Höhe von $y = 113,8 \text{ nm}$ und eine Sierpinski-BT erster Ordnung mit selber Basis und Höhe werden simuliert. Aus den Dreiecken der Sierpinski-BT ist jeweils ein Dreieck mit den Abmessungen $x_1 = 40,25 \text{ nm}$ und $y_1 = 33,89 \text{ nm}$ mittig herausgeschnitten. Die Lücke der Strukturen ist mit 5 nm gleich groß. Die Ergebnisse einer Simulation einer konventionellen BT und einer Sierpinski-BT erster Ordnung ist in Abb. 6.3 dargestellt. Das simulierte Spektrum der Sierpinski-BT erster Ordnung zeigt eine Rotverschiebung der *Bonding*-Mode von 80 nm in Bezug auf das Spektrum einer konventionellen BT. Bei der konventionellen BT ist die *Anti-bonding*-Mode bei 690 nm im Spektrum zu erkennen. Diese Mode tritt im Spektrum der Sierpinski-Antenne nicht auf. Die Basismode der fraktalen Antenne ist zu der Basismode der regulären BT um 60 nm rotverschoben, siehe TE-Simulationen in Abb. 6.3. Abb. 6.4 zeigt Simulationsergebnisse für die Sierpinski-BT aus Abb. 6.2. Die Lücke wird in den Simulationen von 100 nm auf 2 nm schrittweise verkleinert. Die gestreute Leistung und das elektrische Feld in der Mitte der Lücke werden für die verschiedenen Lückengrößen in zwei *Heatmaps* dargestellt (Abb. 6.4 a) und b)). In Abb. 6.4 c) sind die Maximalwerte der gestreuten Leistung und des Nahfeldes in Bezug auf die Lückengröße abgebildet. Beide Größen zeigen einen exponentiellen Zerfall mit größer werdender Lückengröße. Die Nahfeldverstärkung fällt dabei schneller ab als die gestreute Leistung. Folglich sind kleine Lücken für die Erzeugung hoher Nahfelder wichtig. Außerdem wird aus Abb. 6.4 a) ersichtlich, dass unabhängig von der Lückengröße die *Anti-bonding*-Mode nicht auftritt. Der Grund hierfür ist höchstwahrscheinlich die Abstrahlcharakteristik dieser Mode, d. h. dass kein oder wenig Licht dieser Mode in die Richtung des Objektivs, bzw. in der Richtung der Auswertungsfläche abgestrahlt wird. Diese Annahme wird durch das Erscheinen der *Anti-*

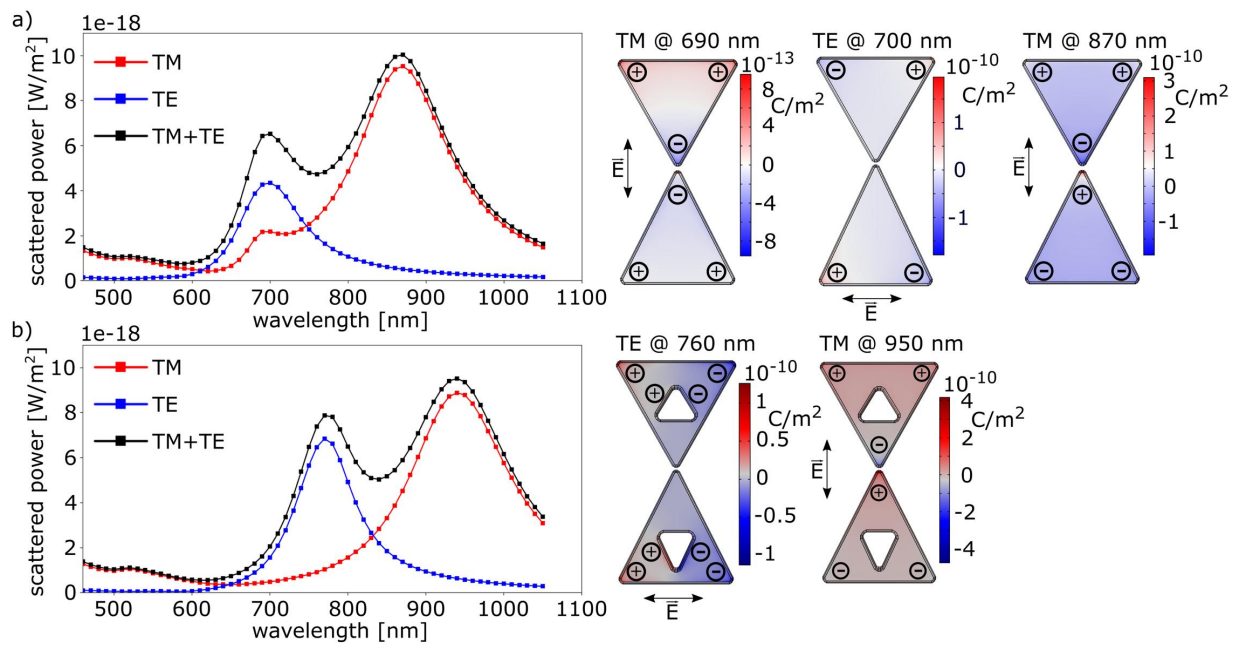


Abbildung 6.3: Simulation der gestreuten Leistung, a) an einer klassischen BT. TM- und TE-Anregung wird simuliert. Die Detektionsfläche befindet sich unter den Strukturen, um ein Transmissionsmikroskop nachzubilden. Die Ladungsdichteverteilungen an den Positionen der Maxima der gestreuten Leistung sind dargestellt. b) Analoge Simulation für eine Sierpinski-BT erster Ordnung. Abbildung aus [177].

6 Sierpinski-Bow-tie Nanoantennen

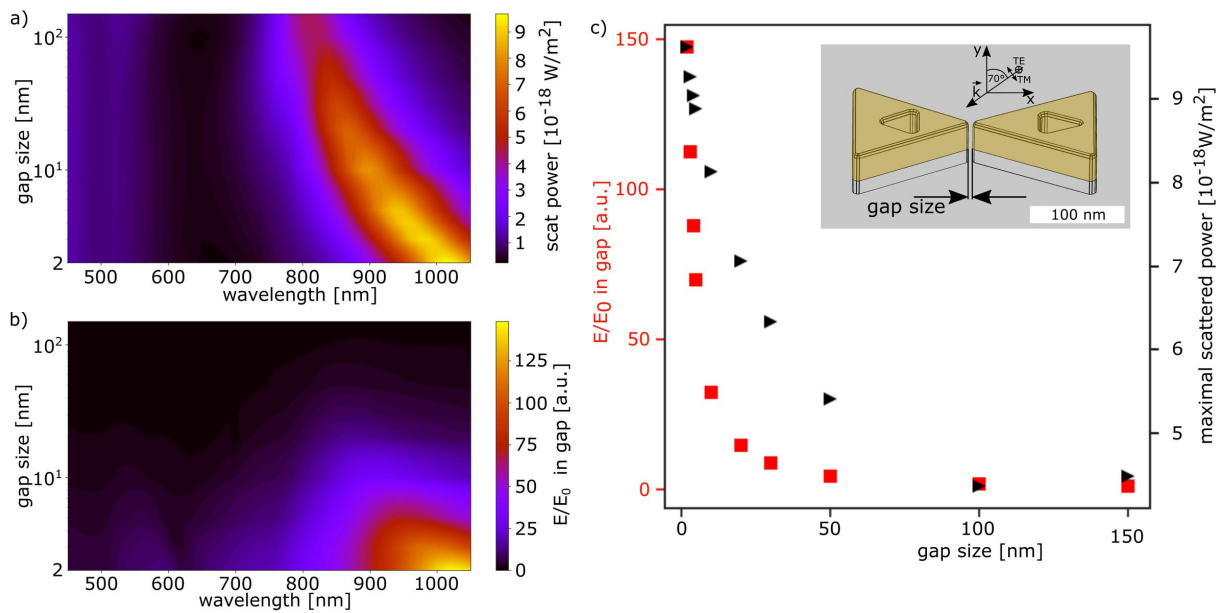


Abbildung 6.4: Simulationsergebnisse der Sierpinski-BT erster Ordnung aus Abb. 6.2. Die Abmessungen sind $x = 127,6 \text{ nm}$ und $y = 113,8 \text{ nm}$. Das ausgeschnittene Dreieck hat die Abmessungen $x_1 = 40,25 \text{ nm}$ und $y_1 = 33,89 \text{ nm}$. Der Radius der Abrundung ist jeweils 5 nm . Diese Struktur wird für verschiedene Lücken bei sonst gleichen Abmessungen simuliert. a) *Heatmap* der Spektren der gestreuten Leistung. b) *Heatmap* der Nahfeldverstärkung in der Lücke. c) Graph der maximalen Nahfeldverstärkung und maximalen Intensität in Abhängigkeit der Lückengröße. Die Abbildung ist abgewandelt aus [177].

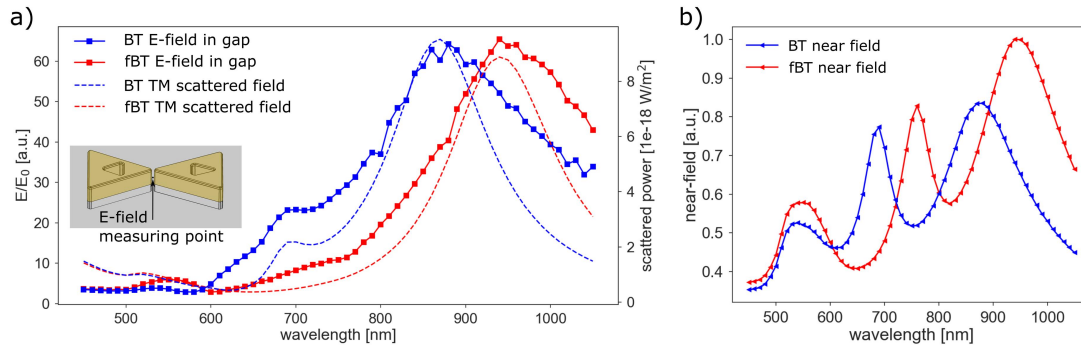


Abbildung 6.5: a) Simulierte Spektren (gestrichelt) und Nahfeldverstärkung (Punkte) in der Lücke für eine klassische BT (blaue Kurven) und eine BT aus Fraktalen erster Ordnung (rote Kurven). b) An der Oberfläche der konventionellen (blau) und fraktalen BT (rot) integriertes Nahfeld. Die Abbildung ist abgewandelt aus [177].

bonding-Mode in 6.5 b) gestützt. In Abb. 6.5 a) ist die Nahfeldverstärkung in der Mitte der Lücke einer konventionellen (blau) und einer Sierpinski-BT erster Ordnung (rot) gezeigt. Außerdem sind die TM-Spektren der Antennen als gestrichelte Linien im selben Schaubild dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass die Höhe des Nahfeldes dem TM-Spektrum folgt. Im Vergleich zur konventionellen BT sinkt die gestreute Leistung bei der fraktalen BT. Die Nahfeldverstärkung in der Lücke steigt jedoch um 3 % an. Durch die Integration des elektrischen Feldes an der Grenzfläche zwischen Nanoantenne und dem restlichen Modell zeigt sich bei der fraktalen Antenne, im Vergleich zur konventionellen BT, ein um 18 % erhöhtes Nahfeld. Diese Erhöhung kann teilweise auf die 6 % größere Oberfläche der fraktalen BT zurückgeführt werden. Die vergrößerte Kantenlänge und die zusätzlichen Ecken bei der fraktalen Antenne sorgen ebenfalls für ein insgesamt vergrößertes Nahfeld. Auch in diesen Spektren zeigt die Sierpinski-BT die erwartete Rotverschiebung der Kopplungsmoden, die in diesen Spektren beide erkennbar sind. Die Peaks in Abb. 6.5 b) bei 750 nm (rote Kurve) und 690 nm (blaue Kurve) sind den *Anti-bonding*-Moden zuzuordnen. Bei den relativ breiten Peaks in Abb. 6.5 b) bei 550 nm (rote und blaue Kurve) handelt es sich vermutlich um Moden höherer Ordnung.

6.2 Hergestellte Strukturen

Die Herstellung der Vorstrukturen folgt dem EBL *Lift-off* Prozess aus den vorangehenden Kapiteln. Jeweils 25 Strukturen sind in $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ Feldern angeordnet. Der Abstand zwischen zwei Strukturen beträgt $5\ \mu\text{m}$. Ein Überblick über die mit HeFIB-Ätzen nachbearbeiteten Antennen befindet sich in Abb. 6.6. Es werden zwei Arten von Vorstrukturen hergestellt: sanduhrförmige und rechteckige Strukturen. Bei den sanduhrförmigen Vorstrukturen wird mittels HeFIB-Ätzen die Substruktur und die Lücke definiert. Die rechteckigen Vorstrukturen werden zunächst in eine Sanduhrform geätzt. Danach werden

6 Sierpinski-Bow-tie Nanoantennen

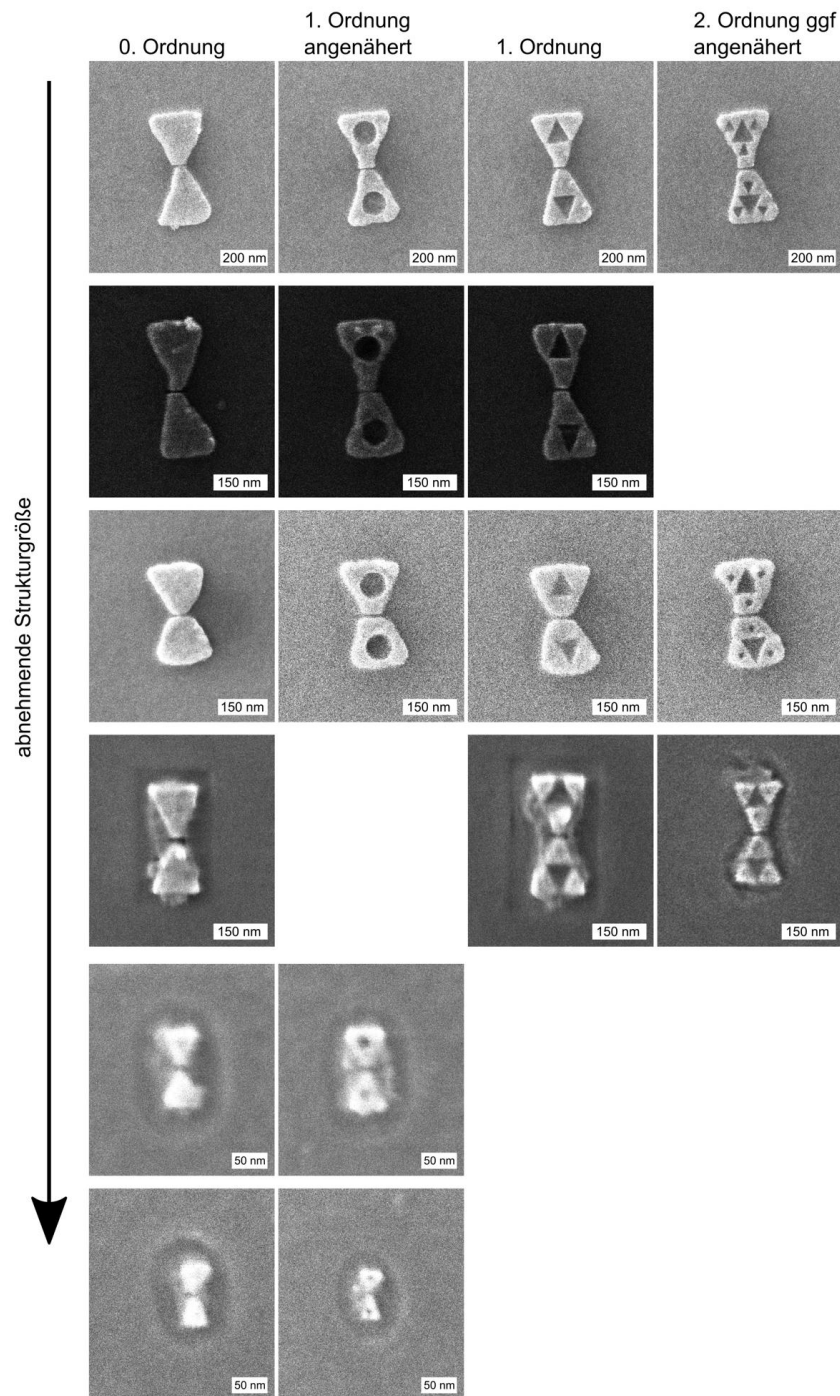


Abbildung 6.6: Übersicht über hergestellte Nanostrukturen. Von links nach rechts nimmt die fraktale Ordnung zu. Von oben nach unten sinkt die Strukturgröße. In jeder Reihe sind Strukturen gleicher Grundfläche dargestellt. Die Vorstrukturen wurden von Lisa Seidl hergestellt. Die Substrukturierung wurde von mir durchgeführt.

die Substruktur und die Lücke definiert. Ein Vorzug der aus den rechteckigen Vorstrukturen geätzten Antennen ist, dass sie scharfe Kanten und Ecken mit kleineren Radien (ca. 6 nm bis 12 nm) aufweisen. Zudem können die Abmessungen der Grundgeometrie sehr gut kontrolliert werden. Jedoch ist das Ätzzvolumen und damit die Schädigung des Substrats relativ groß. Antennen, die aus sanduhrförmigen Vorstrukturen hergestellt werden, variieren in ihren Abmessungen und ihre Ecken haben, im Vergleich zu mittels HeFIB geätzten Strukturen, relativ große Radien von 25 nm bis 35 nm. Jedoch ist das Ätzzvolumen kleiner und damit auch die Beschädigung des Substrats geringer.

6.3 Charakterisierung der Antennen mittels Dunkelfeldspektroskopie

Die Dunkelfeldmessungen werden mittels Transmissionsdunkelfeldspektroskopie aufgenommen. Die optischen Messungen, Kurvenanpassungen und Auswertungen der Strukturgrößen wurden von Lisa Seitzl im Rahmen ihrer Masterarbeit mit dem Titel ‚*Fabrication and Characterization of Plasmonic Fractal Nanoantennas Defined by Focussed Helium Ion Beam Milling*‘, durchgeführt [178]. Das verwendete Mikroskop ist ein ‚Nikon Eclipse Ti-S‘. Der Eingangsschlitz des Spektrometers ist auf 100 μm eingestellt. Die Detektionsfläche beträgt somit, mit dem verwendeten 60fach Objektiv, 1,67 μm auf 1,75 μm . Von jeder Struktur werden fünf Spektren mit 2 s Belichtungszeit aufgezeichnet, über die dann gemittelt wird. Die Spektren werden mit dem Hintergrundsignal, dem Lampenspektrum und dem Dunkelstrom des Detektors korrigiert, siehe Kap. 3.4.1. Vier Messreihen mit Antennen unterschiedlicher Größen werden im Folgenden vorgestellt. Je Messreihe werden eine konventionelle BT und Sierpinski-BTs verschiedener Ordnung vermessen. Aus den Simulationen werden drei Peaks für konventionelle BTs und zwei Peaks für Sierpinski-BTs erwartet. In den Dunkelfeldspektren zeigt sich jedoch ein weiteres Feature. Es handelt sich um einen – relativ zu den sonstigen Moden – schmalen Peak bei ca. 470 nm, der keine Verschiebung bei veränderter Antennengeometrie zeigt. Die Intensität des Peaks scheint mit der HeFIB-geätzten Fläche bzw. dem geätzten Volumen zu korrelieren. Die Ursache dieses Peaks muss noch untersucht werden.

Messreihe 1 Bei der ersten Messreihe handelt es sich um Strukturen aus sanduhrförmigen Vorstrukturen. Durch HeFIB-Ätzen werden die Lücken und die Substruktur definiert. Die Abmessungen der Basislänge und Höhe der Dreiecke betragen ca. 220 nm. Die konventionelle BT wird BT 1.1 genannt. Die Struktur mit ausgeschnittenem Kreis zur Annäherung des Sierpinski-Fraktals erster Ordnung wird cBT 1.2 genannt, die BT aus Fraktalen erster Ordnung wird als fBT 1.3 bezeichnet und die BT aus Fraktalen zweiter Ordnung fBT 1.4. Die vollständige Liste der Abmessungen ist in Tabelle 6.1 aufgeführt. Eine signifikante Abweichung in den Geometrien ist die Lückengröße von fBT 1.4 von 9 ± 1 nm im Vergleich zu den übrigen Lückengrößen von ca. 5 nm. Diese Abweichung fließt in die Diskussion der Messergebnisse mit ein. Die Messungen der vier Strukturen sind in Abb. 6.7 dargestellt. In

6 Sierpinski-Bow-tie Nanoantennen

Tabelle 6.1: Abmessungen der Strukturen der ersten Messreihe. Die Auswertung der Bilder wurde von Lisa Seitzl durchgeführt. Die Messungenauigkeit beträgt 2,9 nm für alle Messwerte außer g. Die Ungenauigkeit für g beträgt 1 nm. Die Ungenauigkeiten werden aus der Pixelgröße der HIM-Bilder bestimmt.

Struktur	x [nm]	y [nm]	g [nm]	d_1 [nm]	x_1 [nm]	y_1 [nm]	x_2 [nm]	y_2 [nm]
BT 1.1	221	241	5	-	-	-	-	-
cBT 1.2	220	222	4	95	-	-	-	-
fBT 1.3	207	225	5	-	87	87	-	-
fBT 1.4	212	222	9	-	79	73	33	34

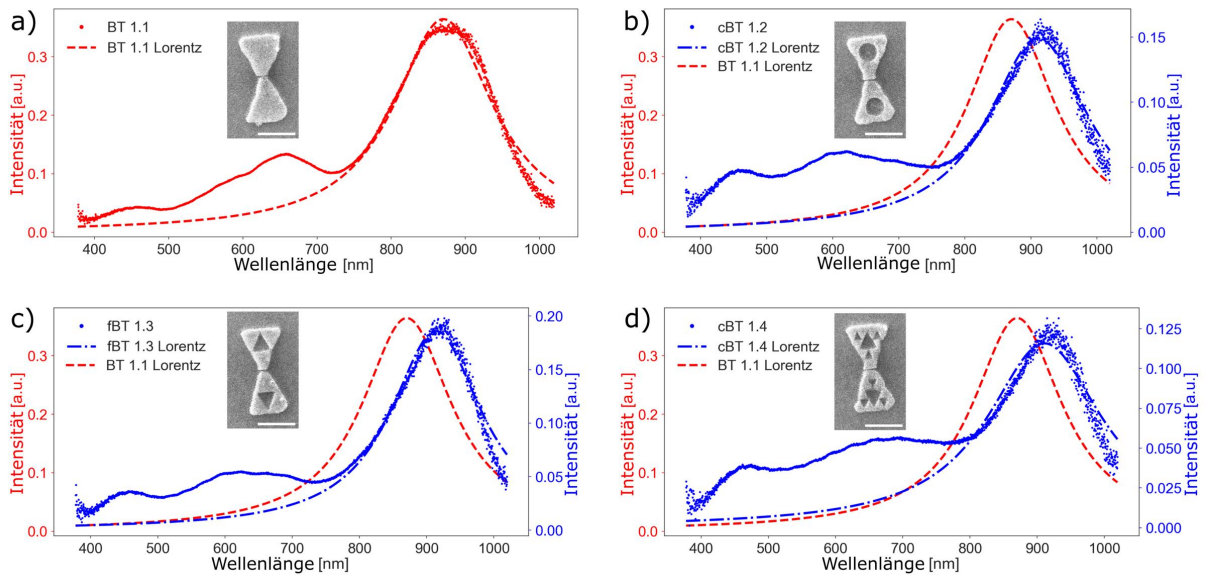


Abbildung 6.7: HIM-Aufnahmen und Spektren der Strukturen von Messreihe 1. a) Dunkelfeldspektrum von BT 1.1. An die Kopplungsmode ist eine Lorentzkurve angepasst. b) Dunkelfeldspektrum von cBT 1.2 mit an Kopplungsmode angepasster Lorentzkurve, die Lorentzkurve aus a) ist ebenfalls dargestellt, um die Verschiebung des Peaks zu verdeutlichen. c) Dunkelfeldspektrum von fBT 1.3 und Lorentzkurven wie in b). d) Dunkelfeldmessung von fBT 1.4 und Lorentzkurven wie in b). Von Lisa Seitzl wurden die Vorstrukturen hergestellt und die Messungen durchgeführt. Die Substrukturierung der Antennen wurde von mir vorgenommen. Die Abbildung ist nach [178] reproduziert.

6.3 Charakterisierung der Antennen mittels Dunkelfeldspektroskopie

Tabelle 6.2: Abmessungen der Strukturen der zweiten Messreihe. Die Auswertung der Bilder wurde von Lisa Seidl durchgeführt. Die Messungenauigkeit beträgt 2,9 nm für alle Messwerte außer g. Die Ungenauigkeit für g beträgt 1 nm.

Struktur	x [nm]	y [nm]	g [nm]	d_1 [nm]	x_1 [nm]	y_1 [nm]	x_2 [nm]	y_2 [nm]
BT 2.1	164	150	4	-	-	-	-	-
cBT 2.2	162	143	5	68	-	-	-	-
fBT 2.3	162	154	6	-	57	57	-	-
fBT 2.4	159	141	12	-	64	61	12	12

den Spektren sind drei Moden sichtbar. Eine Mode um 450 nm bisher ungeklärter Herkunft, eine Mode um 650 nm, die der Basisanregung zuzuordnen ist, und die dominante Mode um 900 nm, die der Kopplung der Dimere zugeordnet werden kann. Im Vergleich zu den konventionellen BTs zeigen die fraktalen Strukturen eine Rotverschiebung der Kopplungsmode. Die sonstigen Moden bleiben weitestgehend in ihrer spektralen Position unverändert. Für cBT 1.2 und fBT 1.3 ist die *Bonding*-Mode im Vergleich zur Peakposition von BT 1.1 um 42 nm bzw. 44 nm rotverschoben. Aufgrund der größeren Lücke von fBT 1.4, im Vergleich zu den übrigen Antennen dieser Messreihe, wird die Rotverschiebung dieser Antenne unterschätzt. Die Rotverschiebung, die durch die fraktale Geometrie erzeugt wird, wird durch die Blauverschiebung, die durch die größere Lücke verursacht wird, verkleinert. Mithilfe der Grafik aus Abb. 6.4 a) kann die Verschiebung, die durch die fraktale Geometrie verursacht wird, abgeschätzt werden. Der Kopplungspeak einer Antenne mit 9 nm Lücke ist um ca. 30 nm zu dem Kopplungspeak einer Antenne mit 5 nm Lücke blauverschoben. Wird diese Verschiebung zur vorhandenen Rotverschiebung addiert, liegt die totale Rotverschiebung von fBT 1.4 bei 74 ± 10 nm. Die FWHM der Peaks bleibt in dieser Messreihe weitestgehend konstant.

Messreihe 2 Für die zweite Messreihe werden Strukturen mit Basislänge und Höhe von ca. 150 nm spektroskopisch vermessen. Wie in Messreihe 1 wurde die innere Struktur und die Lücke mittels HeFIB definiert. Die genauen Abmessungen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die Bezeichnungen der Strukturen folgen der Systematik der ersten Messreihe. Bei der BT aus Fraktalen zweiter Ordnung wurde diese mit Kreisen angenähert. Wiederum weicht die Lückengröße der BT aus Fraktalen zweiter Ordnung signifikant von den Lückengrößen der übrigen Strukturen ab. Dies fließt in die Diskussion der Messwerte ein. Bei fBT 2.3 wurde versehentlich ein Viertel weniger Dosis beim HeFIB-Ätzen eingesetzt. Die Dunkelfeldspektren der Strukturen sind in Abb. 6.8 dargestellt. Im Vergleich zu Messreihe 1 ist im Falle der konventionellen BT der Kopplungspeak aufgrund der kleineren äußeren Abmessungen der Strukturen um 65 nm blauverschoben. Alle Verschiebungen werden im Folgenden in Bezug auf den Kopplungspeak der konventionellen BT der Messreihe analysiert. Er zeigt eine Rotverschiebung für cBT 2.2 von 84 nm. Der Kopplungspeak von fBT 2.3 zeigt eine Rotverschiebung von lediglich 30 nm. Dies kann auf das unvollständige Ätzen der Substruktur

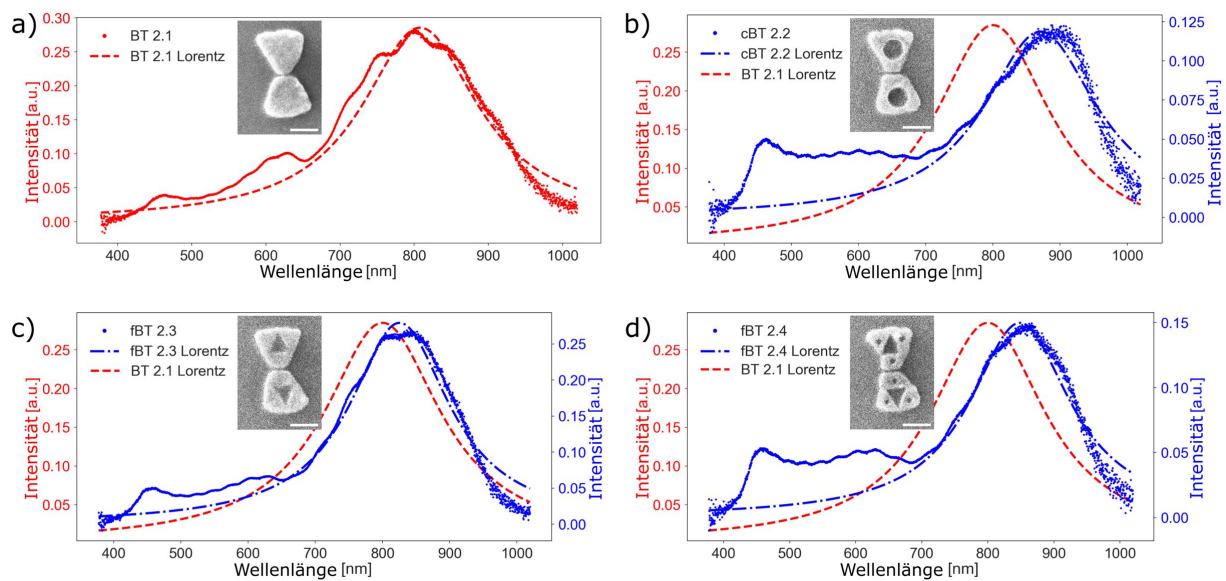


Abbildung 6.8: HIM-Aufnahmen und Spektren der Strukturen von Messreihe 2. a) Dunkelfeldspektrum von BT 2.1, an die Kopplungsmode ist eine Lorentzkurve angepasst. b) Dunkelfeldspektrum von cBT 2.2 mit an Kopplungsmode angepasster Lorentzkurve, die Lorentzkurve aus a) ist ebenfalls dargestellt, um die Verschiebung des Peaks zu verdeutlichen. c) Dunkelfeldspektrum von fBT 2.3 und Lorentzkurven wie in b). d) Dunkelfeldmessung von fBT 2.4 und Lorentzkurven wie in b). Von Lisa Seitzl wurden die Vorstrukturen hergestellt und die Messungen durchgeführt. Die Substrukturierung der Antennen wurde von mir vorgenommen. Die Abbildung ist nach [178] reproduziert.

Tabelle 6.3: Abmessungen der Strukturen der dritten Messreihe. Die Auswertung der Bilder wurde von Lisa Seitzl durchgeführt. Die Messungenauigkeit beträgt 2,9 nm für alle Messwerte außer g. Die Ungenauigkeit für g beträgt 1 nm.

Struktur	x [nm]	y [nm]	g [nm]	d_1 [nm]	x_1 [nm]	y_1 [nm]
BT 3.1	132	118	6	-	-	-
cBT 3.2	128	111	5	26	-	-
fBT 3.3	131	112	7	-	35	30

zurückgeführt werden. fBT 2.4 zeigt eine Rotverschiebung von 56 nm. Wird die wesentlich größere Lücke im Vergleich zu BT 2.1 beachtet, können etwa 60 nm zur vorhandenen Verschiebung hinzuaddiert werden, vergleiche Messreihe 1. Das ergibt eine effektive Verschiebung von 116 ± 10 nm. Bei dieser Messreihe zeigt sich eine Abnahme der FWHM des Kopplungspeaks. Die FWHM des Kopplungspeaks der konventionellen BT beträgt 250 nm und die der Sierpinski-BTs erster und zweiter Ordnung jeweils 215 nm. Die FWHM des Kopplungspeaks von cBT 2.2 ist mit 243 nm vergleichbar mit der FWHM der konventionellen BT.

Messreihe 3 In der dritten Messreihe werden Strukturen mit Basis und Höhe von ungefähr 120 nm untersucht. Bei diesen Strukturen wurden sowohl die äußere Geometrie als auch die inneren Strukturen, sowie die Lücke mittels HeFIB-Ätzen definiert. Aufgrund der geringeren Abmessungen konnten Fraktale zweiter Ordnung nicht realisiert werden. Die Abmessungen sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Die Spektren und HIM-Aufnahmen der Strukturen sind in Abb. 6.9 dargestellt. Aufgrund der kleineren äußeren Abmessung der Strukturen der Messreihe 3 ist der Kopplungspeak der konventionellen BT im Vergleich zu den Spektren aus Messreihe 1 und 2 blauverschoben. Der Kopplungspeak der Strukturen mit Substruktur ist wiederum rotverschoben. Die Kopplungsmode der cBT 3.2 wird um 69 nm rotverschoben. Für die BT aus Fraktalen erster Ordnung, fBT 3.3, wird der Kopplungspeak um 86 nm rotverschoben. Bei dieser Messreihe sind die Varianzen der Lückengrößen im Rahmen der Messungenauigkeit vergleichbar. Die FWHM des Kopplungspeaks von BT 3.1 beträgt 273 nm. Die der fBT 3.3 ist mit 226 nm wesentlich kleiner. Die FWHM des Kopplungspeaks von cBT 3.2 ist im Vergleich zu BT 3.1 mit 284 nm unwesentlich größer.

Messreihe 4 Es ist technisch möglich, wesentlich kleinere BTs mithilfe des HeFIB-Ätzens herzustellen. Bei Strukturen dieser Größenordnung können lediglich Kreise in die dreieckigen Nanostrukturen geätzt werden. In Abb. 6.10 a) ist die Struktur BT 4.1 dargestellt und in b) ist cBT 4.2 dargestellt. Abb. 6.10 c) zeigt die Spektren der Nanoantennen aus Abb. 6.10 a) und b). Bei diesen Strukturen sind, wie in Messreihe 3, die äußere Geometrie, die Substruktur und die Lücke durch HeFIB-Ätzen definiert. Die Basis dieser Strukturen beträgt 30 nm und die Höhe 40 nm. Die Lücken der BTs sind ca. 4 nm breit. Die Radien der Kreise, die in die Dreiecke von cBT 4.2 eingeschnitten sind, betragen etwa 7 nm. Ein

6 Sierpinski-Bow-tie Nanoantennen

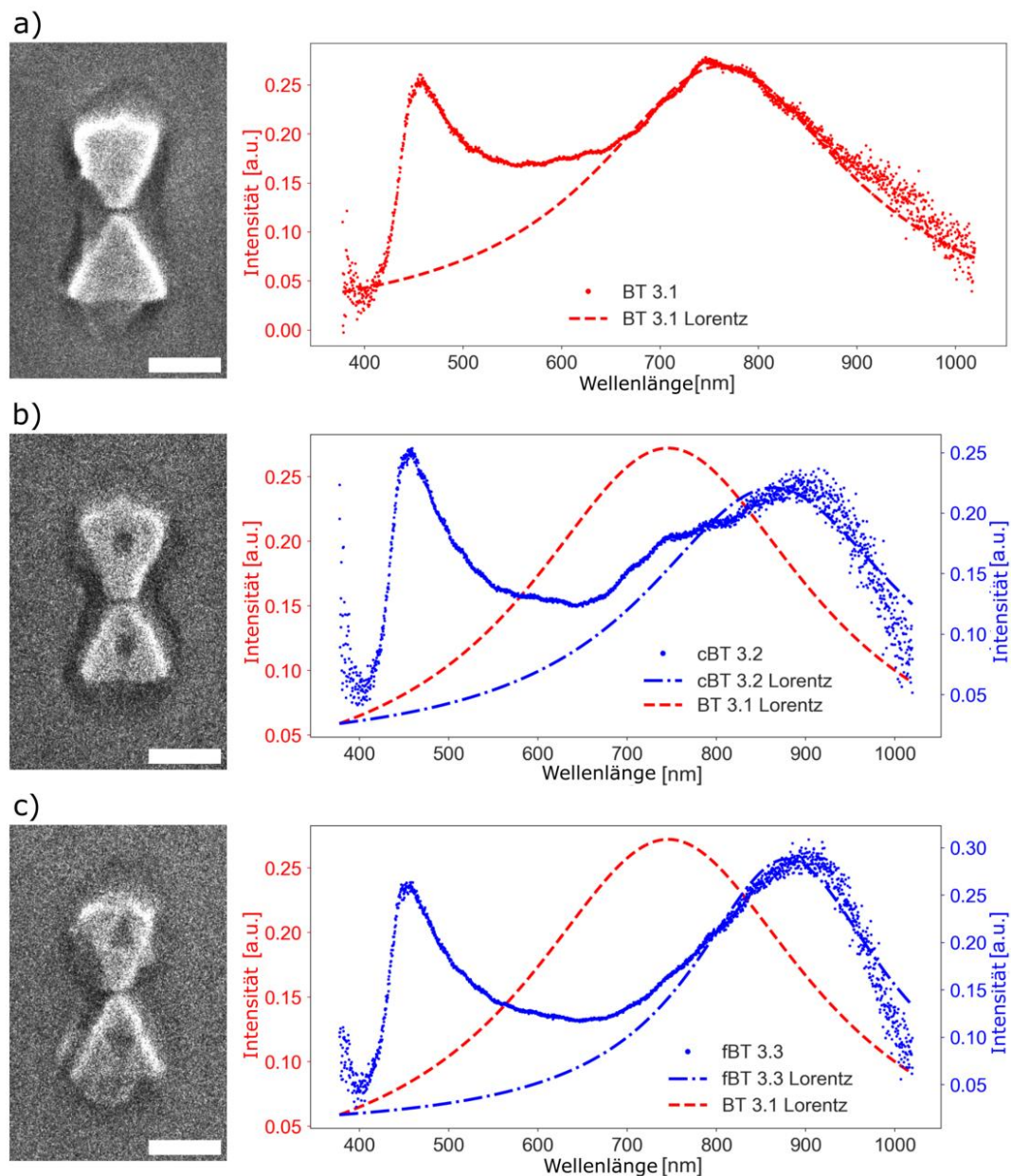


Abbildung 6.9: Dunkelfeldspektren und HIM-Aufnahmen der Messreihe 3. An die Kopplungsmoden sind jeweils Lorentzkurven angepasst. a) Konventionelle BT, BT 3.1. b) BT aus angenäherten Fraktalen erster Ordnung, cBT 3.2. c) BT aus Fraktalen erster Ordnung, fBT 3.3. Von Lisa Seitl wurden die Vorstrukturen hergestellt und die Messungen durchgeführt. Die Substrukturierung der Antennen wurde von mir vorgenommen. Die Abbildung ist nach [178] reproduziert.

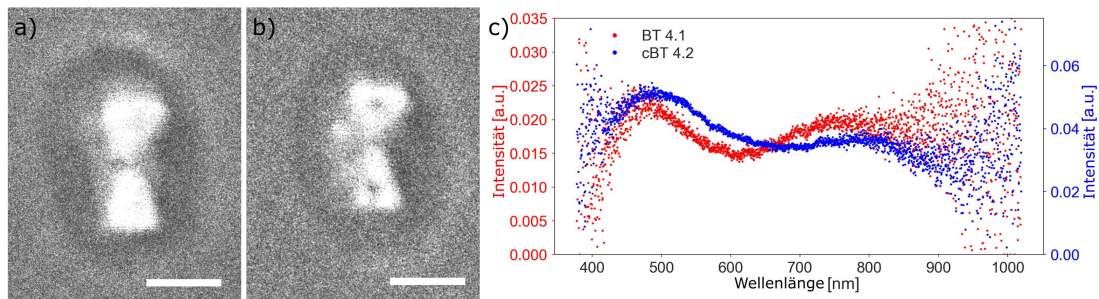


Abbildung 6.10: a) HIM-Aufnahme einer BT. Messbalken: 50 nm. b) HIM-Aufnahme einer BT, aus der zur Näherung an ein Fraktal erster Ordnung ein Kreis ausgeschnitten wurde. Messbalken: 50 nm. c) Dunkelfeldspektren der Nanostrukturen aus a) (rot) und b) (blau). Von Lisa Seitzl wurden die Vorstrukturen hergestellt und die Messungen durchgeführt. Die Substrukturierung der Antennen wurde von mir vorgenommen.

definiertes Dreieck in die Strukturen einzuschneiden ist nicht möglich.

Aufgrund des geringen Volumens der Strukturen ist es nur noch begrenzt möglich, auswertbare Dunkelfeldspektren von diesen Antennen aufzunehmen. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist, im Vergleich zu den Messungen aus Abb. 6.7, Abb. 6.8 und Abb. 6.9, gering. Die Anpassung einer Lorentzkurve an die Peaks um 750 nm ist daher nicht möglich. Eine Rotverschiebung zwischen den Kurven kann in Abb. 6.10 c) lediglich qualitativ festgestellt werden.

6.4 Diskussion

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass miniaturisierte BT-förmige Antennen, die aus Sierpinski-Fraktalen bestehen, mithilfe eines fokussierten Heliumionenstrahls hergestellt werden können. Hierzu wird eine entsprechende Substruktur in zuvor hergestellte BTs geschnitten. Die Herstellung der BT erfolgt entweder mittels EBL und *Lift-off*, alternativ wird die BT durch HeFIB-Ätzen aus Vorstrukturen geschnitten, siehe Kap. 5. Die Lücke der BTs wird in jedem Fall mit dem fokussierten Ionenstrahl definiert. Die Breite der Lücken liegt damit reproduzierbar unter 10 nm.

Es konnten erstmals BT Nanostrukturen verschiedener fraktaler Ordnung hergestellt werden, die im sub- μm bis nahe des optischen Bereichs resonant sind. Die Auswertung der Spektren zeigt, dass die Kopplungsmode der Antennen mit Substruktur (Dreiecke oder Kreise), zu BTs ohne Substruktur rotverschoben ist. Die Rotverschiebung steigt mit steigender Ordnung der Fraktale. Die Vergrößerung der Rotverschiebung zeigt sich deutlicher, wenn die Lückengröße der Antennen einer Messreihe in die Auswertung mit einfließt. Der

Prozess muss daraufhin optimiert werden, dass die Lückengröße unabhängig von der Ordnung der Fraktale konstant bleibt. Es zeigt sich, dass im Prozess der Herstellung die Lücke für kompliziertere Substrukturen tendenziell größer wird. Bei Substrukturen, die aus mehreren Geometrien bestehen, werden mehr Ätzschritte benötigt. Die deponierte Dosis, bevor die Lücke geschnitten wird, ist deshalb bei diesen Strukturen größer. In der Zukunft muss die Dosis beim Definieren der Lücke daraufhin angepasst werden.

Die Rotverschiebung tritt sowohl für BTs auf, die aus Sierpinski-Fraktalen bestehen, als auch für die Strukturen, bei denen die Fraktale durch Kreise angenähert werden. Die angenäherten Strukturen zeigen tendenziell eine etwas geringere Rotverschiebung. Dass sie eine Rotverschiebung zeigen, widerspricht den Simulationsergebnissen aus [52]. Hier wird für eine kreisförmige Substruktur eine Blauverschiebung vorhergesagt. Die Messergebnisse der vorliegenden Arbeit weisen darauf hin, dass der Betrag der Rotverschiebung mit kleinerer Grundfläche ansteigt. Dies bestätigt die Vorhersage aus [52]. Weiterhin zeigt sich (ab Messreihe 2), dass die FWHM der Kopplungsmode für Antennen, die aus Sierpinski-Fraktalen bestehen, in Bezug auf die Kopplungsmode der konventionellen BTs signifikant verringert wird. Die durch einen Kreis angenäherten Strukturen erster Ordnung zeigen dies jedoch nicht. Somit ist die Annäherung der Sierpinski-Fraktale durch Kreise nur in Bezug auf die Verschiebung der Kopplungsmode gültig. Außerdem widerspricht die Verringerung der FWHM der Erwartung, dass Sierpinski-BTs ein breitbandiges Spektrum an den Tag legen. Die hier gezeigten miniaturisierten fraktalen BTs zeichnen sich durch schmalbandige Maxima aus. In den Spektren sowie in der Simulation zeigt sich ebenfalls, dass bei Antennen mit Substruktur die *Anti-bonding*-Mode unterdrückt oder nicht detektiert wird. Durchgeführte Simulationen machen ersichtlich, dass die durch fraktale Geometrien auftretende zusätzliche Nahfeldverstärkung, wie in [52] vorhergesagt, mit der Strukturgröße abfällt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Nahfeldverstärkung bei Nanoantennen mit Resonanzen im optischen und nah-infraroten Bereich 5 % bis 10 % nicht überschreitet. Das integrierte Nahfeld von Sierpinski-BTs ist im Vergleich zu konventionellen BTs gleicher Grundfläche um ca. 18 % erhöht, was diese Geometrien für SERS prädestiniert. Die Erhöhung des integrierten Nahfelds kann auf die größere Oberfläche und die höhere Anzahl von Hotspots zurückgeführt werden.

Ein bisher ungeklärtes Phänomen in den Spektren, das auch nicht in den Simulationen auftritt, ist die Mode bei etwa 450 nm, die mit steigendem Ätzvolumen intensiver wird.

Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, dass die Substrukturierung von Nanostrukturen ein probates Mittel ist, um deren optische Eigenschaften zu modifizieren. So kann bei gleicher Grundfläche und Lückengröße die Kopplungsmode weiter rotverschoben werden.

In diesem Kapitel wurden erstmals Sierpinski-BTs, die im optischen Spektralbereich resonant sind, hergestellt und untersucht. Die Rotverschiebung der Kopplungsmode sowie die Erhöhung der Nahfeldverstärkung mit steigender Ordnung der Fraktale konnte bestätigt werden. Die Frage, ob ausgeschnittene Kreise aus einem Dreieck eine gute Annäherung an die Sierpinski-Fraktal-Geometrie bietet, kann in Bezug auf die Verschiebung der Kopplungsmode mit ‚Ja‘ beantwortet werden. Dies widerspricht der Erwartung, die in der Literatur geäußert wird. Dieses Kapitel erbringt einen Beitrag zur Diskussion über den Einfluss von Substrukturierung auf plasmonische Eigenschaften planarer Nanoantennen.

7 Erzeugung von Bow-ties mit ultra-kleinen Lücken mittels mechanisch kontrollierbarer Bruchkontakte

Ziel dieses Kapitels ist es eine Plattform zu entwickeln, die auf Grundlage von mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakten funktioniert, mit optischen Mikroskopen kompatibel ist und plasmonische Nanoantennen integriert. Mit dieser Plattform soll zum einen die Kopplung zwischen Dimeren mit Abständen im sub-1 nm Regime erforscht werden. Zum anderen sollen Messungen an Molekülen oder 2D-Materialien durchgeführt werden, bei denen klassische Transportmessungen mit optischen Messungen kombiniert werden sollen. Durch die plasmonischen Nanostrukturen mit ultra-kleiner Lücke sollen zusätzliche Untersuchungskanäle geöffnet werden. Das Prinzip und mögliche Anwendungen dieser Plattform sind in Abb. 7.1 schematisch dargestellt. Zur Erzeugung von sub-1 nm breiten Lücken zwischen zwei Kontakten sind mechanisch kontrollierbare Bruchkontakte prädestiniert [90, 179–181]. Mit diesen Bruchkontakten können die Lücken zwischen zwei metallischen Kontakten sowohl erzeugt als auch stufenlos variiert werden. Des Weiteren kann der Abstand der Kontakte im sub-1 nm Bereich durch die Messung des fließenden Tunnelstroms bei konstanter Spannung bestimmt werden.

MCBJs werden hauptsächlich zur Untersuchung der Leitfähigkeit und Struktur von Molekülen eingesetzt. [182–191]. Es kann durch die Leitfähigkeit auf die Struktur des Moleküls geschlossen werden [187]. Einige Moleküle verändern zum Beispiel ihre Leitfähigkeit, wenn diese mechanisch in die Länge gezogen werden [191]. Bei tiefen Temperaturen (ab 4 K) können in MCBJs Moleküle durch inelastische Elektronen-Tunnel-Spektroskopie untersucht werden. Dadurch kann auf Art und Struktur der Moleküle, die die Kontakte verbinden, geschlossen werden [192]. Ein weiteres Forschungsfeld im Rahmen der Molekülbruchkontakte sind Quanteninterferenzeffekte, die eine Feinabstimmung der Leitfähigkeit der Moleküle zulassen [190, 193, 194]. Als Material, aus dem die MCBJ gefertigt wird, wird meist Gold verwendet. Andere Metalle wie Aluminium, Platin oder Kupfer können ebenfalls als Materialien eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Materialien zeigen Unterschiede im Transport von Ladung [195, 196] und an den verschiedenen Materialien binden Moleküle unterschiedlich [197]. Es wurden in jüngster Vergangenheit auch MCBJs, die aus zwei Materialien bestehen, gezeigt. So wird in [193] eine MCBJ vorgestellt, deren Sollbruchstelle aus Graphen und deren Kontakte und Leiterbahnen aus Gold bestehen. Dieses weitver-

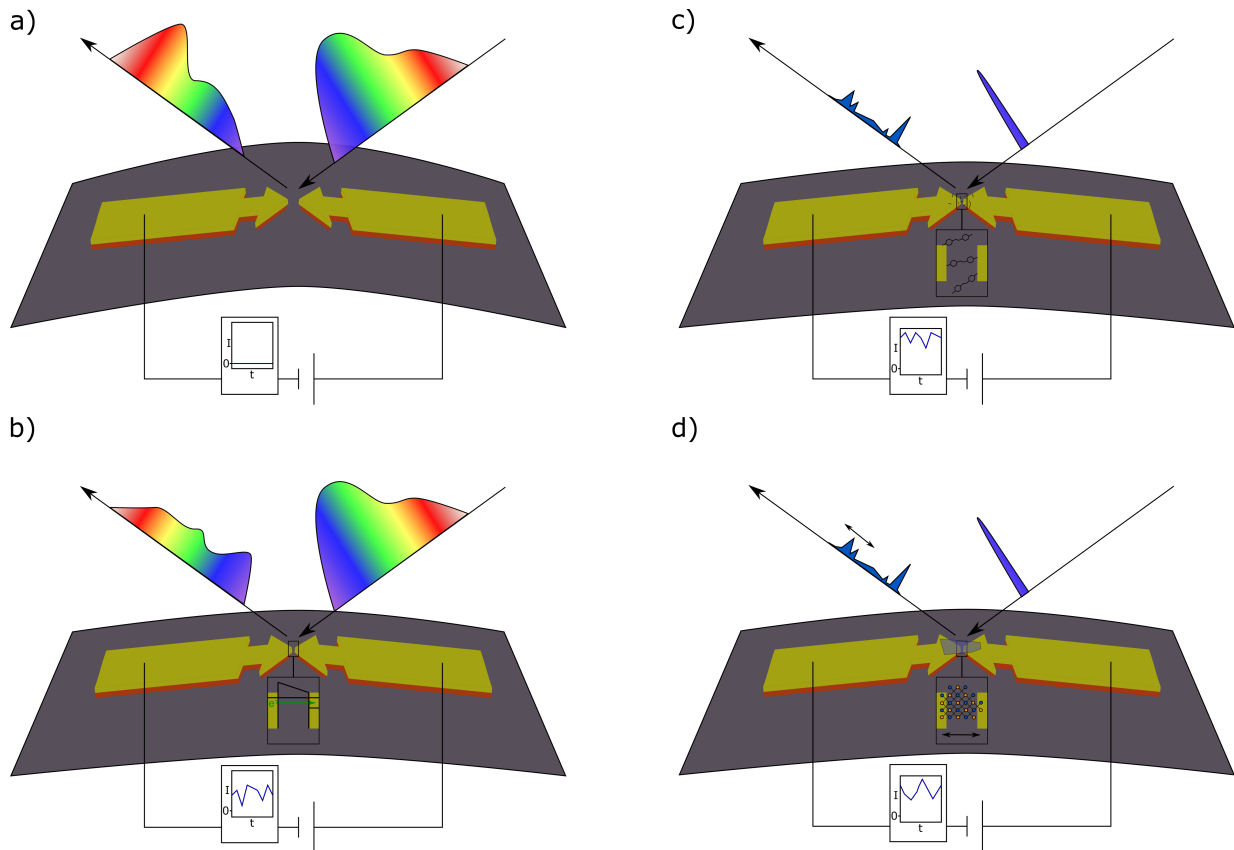


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung möglicher Anwendungen von BT Antennen, die in MCBJs integriert sind. a) In MCBJ integrierte BT auf stark gebogenem Substrat. Die Lücke ist groß, es fließt kein Tunnelstrom, das Spektrum entspricht dem einer klassisch gekoppelten BT. b) In MCBJ integrierte BT, in Vergleich zu a), weniger stark gebogenes Substrat. Die Lücke ist klein genug, sodass Elektronen durch die Lücke tunneln können, was eine Veränderung des Antennenspektrums zur Folge hat. c) Ein Molekül überbrückt die Lücke. Gleichzeitige SERS- und Transportmessungen können durchgeführt werden. d) Ein 2D-Material ist über die Lücke gelegt. Gleichzeitige SERS- und Transportmessungen können unter verschiedenen Dehnungszuständen des 2D-Materials durchgeführt werden.

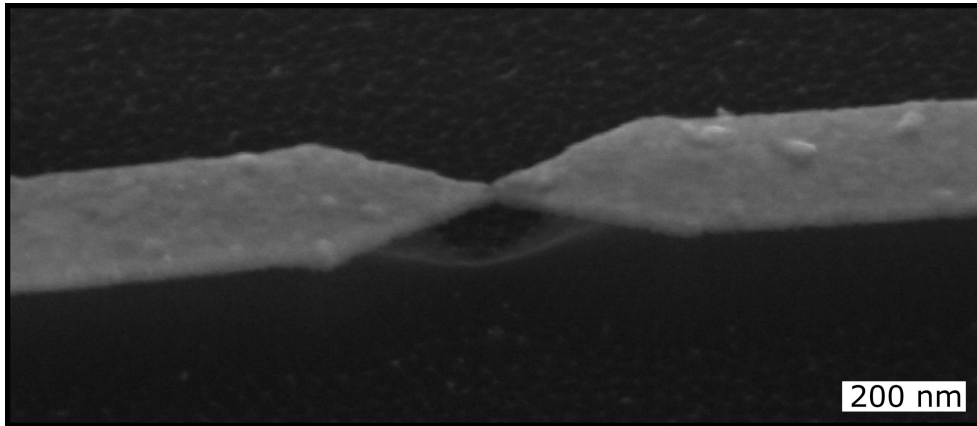


Abbildung 7.2: REM-Aufnahme einer intakten Sollbruchstelle eines klassischen mechanisch kontrollierten Bruchkontakts.

breitete und oft beschriebene System wird in diesem Kapitel zur Erzeugung ultra-kleiner Lücken zwischen zwei plasmonischen Nanostrukturen benutzt. Diese Herangehensweise erweitert den Stand der Forschung und ist, nach bestem Wissen des Autors, noch nicht in der Literatur beschrieben. Teile dieses Kapitels werden in [198] veröffentlicht.

Es werden zunächst Nanostrukturen ohne Lücke, d. h. zusammengewachsen, als Teil einer MCBJ hergestellt. Der Punkt, an dem die Nanostrukturen zusammengewachsen sind, stellt die Sollbruchstelle der MCBJ dar. Beide Antennen der Dimere sind separat kontaktiert. Beim Brechen der Antennen wird der Leitwert gemessen, um nachzuvollziehen, wann die Sollbruchstelle gebrochen ist. Im gebrochenen Zustand wird der Abstand (im sub-1 nm Bereich) über die Höhe des fließenden Tunnelstroms bestimmt. Konventionelle lithografisch hergestellte mechanisch kontrollierbare Bruchkontakte bestehen aus Leiterbahnen, die sich an einer Stelle verjüngen, an der sie im Belastungsfall brechen sollen, siehe Abb. 7.2. Der Bereich, an dem sich die Leiterbahn zur Sollbruchstelle hin verengt, ist im ungebrochenen Zustand eine sanduhrförmige Struktur, vergleiche Abb. 7.2. Im gebrochenen Zustand handelt es sich dann um eine *Bow-tie*-Geometrie.

Aufgrund der Zuleitungen können in diesen Strukturen keine lokalisierten Plasmonen angeregt werden. Kollektive Elektronenschwingungen, die induziert werden, propagieren durch die Zuleitungen von der Sollbruchstelle weg. Um die Lokalisierung der Plasmonen zu optimieren, werden die Strukturen optisch von den Kontakten entkoppelt. Um die plasmonischen Eigenschaften der Nanostrukturen so wenig wie möglich zu stören, müssen die Zuleitungen an Stellen ansetzen, an denen das Nahfeld minimal ist [82]. Für BTs bedeutet dies, dass die Ecken der Dreiecke zur Kontaktierung ungeeignet sind und die Zuleitungen an den Flanken und der Basis der Dreiecke angreifen müssen.

In diesem Kapitel werden zunächst verschiedene Herangehensweisen diskutiert, wie die Nanostrukturen kontaktiert werden können. Außerdem wird der Einfluss der Kontaktierung auf die plasmonischen Eigenschaften der Antennen untersucht.

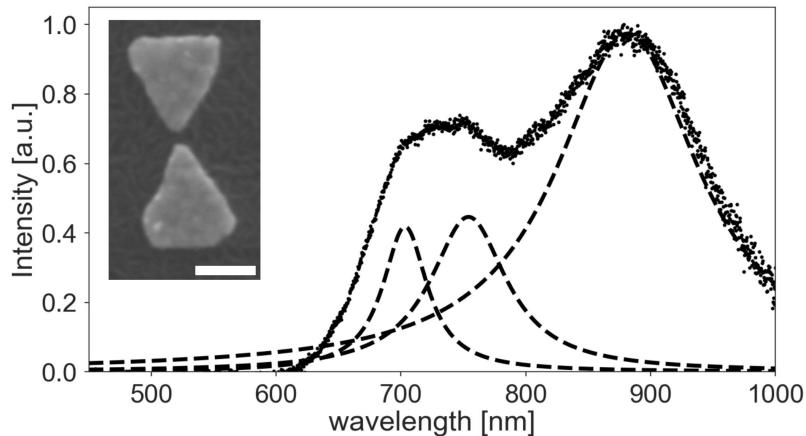


Abbildung 7.3: Referenzspektrum einer nicht kontaktierten BT mit einer Basis von 150 nm, einer Höhe von 155 nm und einer Lücke von 12 nm. Die Antenne befindet sich auf PDMS. Sie besteht aus einem 30 nm dicken polykristallinen Goldfilm und wurde mittels EBL *Lift-off*-Prozess hergestellt. Die *Bonding*-Mode bei 881 nm zeigt gegenüber der Überlagerung der Basismode (bei 703 nm) und der *Anti-bonding*-Mode (755 nm) eine um 30 % höhere Intensität.

7.1 Optische Entkopplung der Nanostrukturen von den Zuleitungen

Das Ziel ist es, eine BT Nanostruktur in eine MCBJ zu integrieren. Die Funktionalität der MCBJ muss dennoch gegeben sein und die plasmonischen Eigenschaften der Nanoantenne sollten so wenig wie möglich durch die Kontaktierung beeinflusst sein. Ein Referenzspektrum einer nicht kontaktierten BT mit 12 nm Lücke ist in Abb. 7.3 dargestellt. Um den Einfluss der Kontaktierung auf die plasmonischen Eigenschaften der BTs zu testen, werden im Folgenden kontaktierte BTs die jeweils Lücken um 10 nm aufweisen mittels Dunkelfeldspektroskopie untersucht. Die Spektren werden dann jeweils mit dem Referenzspektrum aus Abb. 7.3 verglichen. Die Strukturen wurden entweder mittels EBL *Lift-off* Prozess mit einer Lücke hergestellt oder die Lücke wurde nachträglich mittels HeFIB-Ätzen geschnitten.

7.1.1 Einschnürungen in den Leiterbahnen

Der erste Ansatz, um die BT Antenne an der Sollbruchstelle von den Leiterbahnen optisch zu entkoppeln, besteht darin, die Zuleitung einzuschnüren, siehe Abb. 7.4 a). Die Einschnürungen der Leiterbahn markieren den Übergang zwischen Leiterbahn und plasmonischer Nanostruktur. Sie bewirken, dass Anteile der kollektiven Elektronenschwingungen in der Struktur lokalisiert bleiben. Die dünnste Stelle der Einschnürung muss breiter sein als die Sollbruchstelle, die sich in der Mitte der sanduhrförmigen Nanostruktur befindet. Bei

7.1 Optische Entkopplung der Nanostrukturen von den Zuleitungen

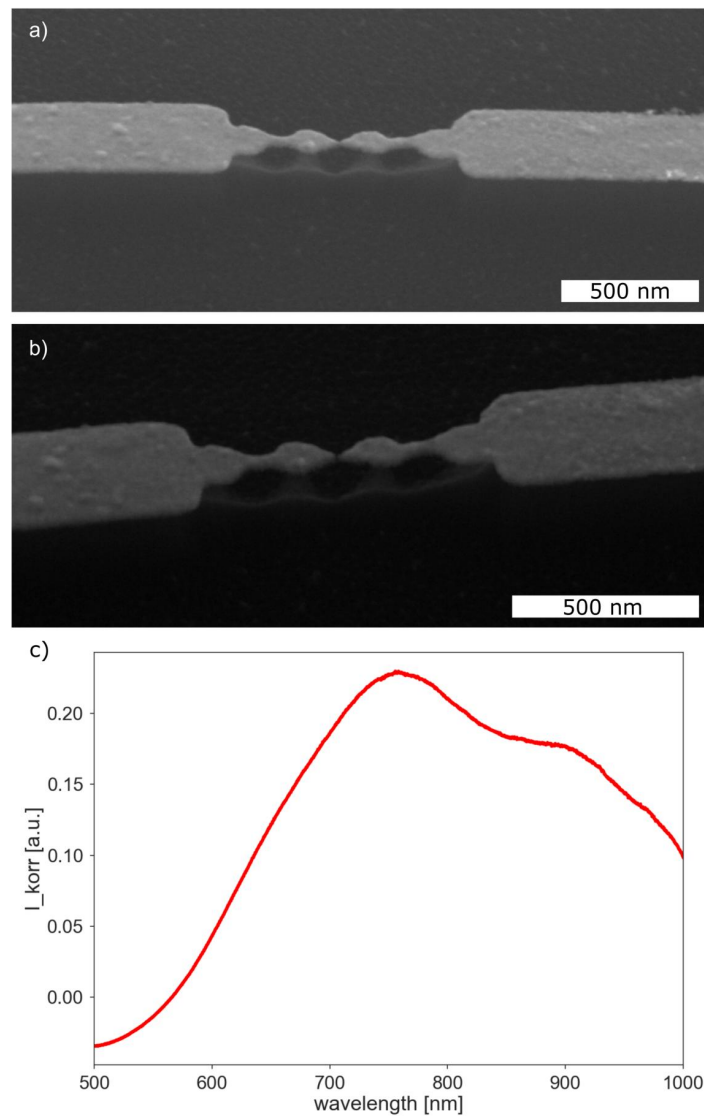


Abbildung 7.4: a) REM-Aufnahme der intakten Sollbruchstelle eines mechanisch kontrollierten Bruchkontakts mit Einschnürungen. b) REM-Aufnahme der gebrochenen Sollbruchstelle aus a). Durch den Bruch der Struktur entsteht aus der sanduhrförmigen Nanostruktur eine BT Antenne. Die Probe wurde durch starkes Biegen inelastisch verformt, um die entstandene Lücke im REM sichtbar zu machen. c) Reflexionsdunkelfeldspektrum der gebrochenen BT aus b). Anregung mit unpolarisiertem Licht. Die Überlagerung aus Basismode und *Anti-bonding*-Mode bei 765 nm dominiert das Spektrum, die Kopplungsmode bei 890 nm ist um 35 % schwächer als diese überlagerte Mode. Teile dieser Abbildung sind aus [198] entnommen.

einer so modifizierten MCBJ bricht die sanduhrförmige Nanostruktur unter mechanischer Belastung an der Sollbruchstelle. Damit entsteht eine BT mit mechanisch einstellbarer Lücke. Dies ist in Abb. 7.4 b) zu sehen. Dadurch, dass die Nanostrukturen elektrisch kontaktiert sind, kann der Bruchprozess über die Messung des Leitwerts überwacht werden und für ultra-kleine Lücken kann der Abstand zwischen den BT Dreiecken durch die Messung des Tunnelstroms bestimmt werden.

Die Position und die Art der Kontaktierung sind für die plasmonischen Eigenschaften der Antenne nicht optimal. Die Zuleitungen setzen in der Basismitte der Dreiecke der BT an. Dort ist das Nahfeld im Falle der Anregung der Basismode minimal. Diese Mode wird durch die Zuleitung daher wenig beeinflusst. Wird die Kopplungsmode angeregt, ist das Nahfeld an der Kontaktierungsstelle – global betrachtet – nicht minimal. Somit wird diese Mode durch die Kontaktierung negativ beeinflusst. In Abb. 7.4 c) äußert sich dies: Die Überlagerung der Basismode und der *Anti-bonding*-Mode ist um 765 nm deutlich sichtbar. Die Kopplungsmode bei 890 nm ist um 35 % schwächer als die überlagerte Basis- und *Anti-bonding*-Mode. Vergleicht man dieses Spektrum mit dem Referenzspektrum aus Abb. 7.3, ist die Abschwächung des Kopplungspeaks noch deutlicher. Einschränkend muss erwähnt werden, dass die Intensitäten der unterschiedlichen Peaks in den Spektren stark von der Fokussierung abhängig sind. Die Intensitäten sind deshalb kein quantifizierbares Maß dafür, in welchem Maße die *Bonding*-Mode bei so kontaktierten BTs unterdrückt wird.

Um den Einfluss der Kontaktierung näher zu untersuchen, werden Simulationen durchgeführt. Die Simulation folgt dem Modell 2 aus Kap. 3.4.2. Das Modell wird jedoch massiv vergrößert. Das Simulationsmodell ist in Abb. 7.5 e) dargestellt. Die Zuleitungen enden jeweils im *perfectly matched layer*. Dort werden alle elektrischen Felder absorbiert. Die Enden der Kontakte haben dadurch keinen Einfluss auf das Streuspektrum. Anders verhält es sich für kollektive Elektronenschwingungen. Diese werden immer noch am Ende des Kontakts zurückgestreut, wodurch sich in den Kontakten stehende Wellen ausbilden können, die das Simulationsergebnis verfälschen. Auf der Probe sind die Kontakte – in den Skalen der Nanostruktur– quasi unendlich lang. Deshalb werden die Leiterbahnen in der Simulation so lang wie möglich gemacht. In den vorgestellten Simulationen sind die Leiterbahnen jeweils 1 μm lang. Da das Modell die Leiterbahnen einschließen muss, wird es, im Vergleich zu den Modellen die zur Simulation der Nanostrukturen verwendet werden, sehr groß. Aus diesem Grunde wird die Geometrie der Nanostruktur und der Leiterbahnen etwas vereinfacht. Vor allem durch gröbere Abrundungen der Ecken und Kanten wird das *Mesh* vereinfacht und damit der Speicherplatzbedarf gesenkt. Durch die weniger abgerundeten Ecken und Kanten wird in den Simulationsergebnissen das elektrische Feld lokal überschätzt. Im simulierten Streuspektrum erscheinen einige Peaks aus demselben Grund ungewöhnlich spitz (Abb. 7.5 TM-Spektrum bei 660 nm und im TE-Spektrum bei 720 nm).

In Abb. 7.5 sind das Simulationsmodell, die an der Struktur gestreute Leistung, sowie die Ladungsdichteverteilungen bei den Extrema der Streuspektren dargestellt. Neben der Basismode (720 nm im TE-Spektrum), der *Anti-bonding*-Mode (620 nm im TM-Spektrum) und der *Bonding*-Mode (880 nm im TM-Spektrum) tritt in beiden Spektren ein Peak um 580 nm auf, der von der Zuleitung verursacht wird. Die *Bonding*-Mode ist, im Vergleich zum Referenzspektrum, weniger ausgeprägt. Dies bestätigt sich auch in den Messungen.

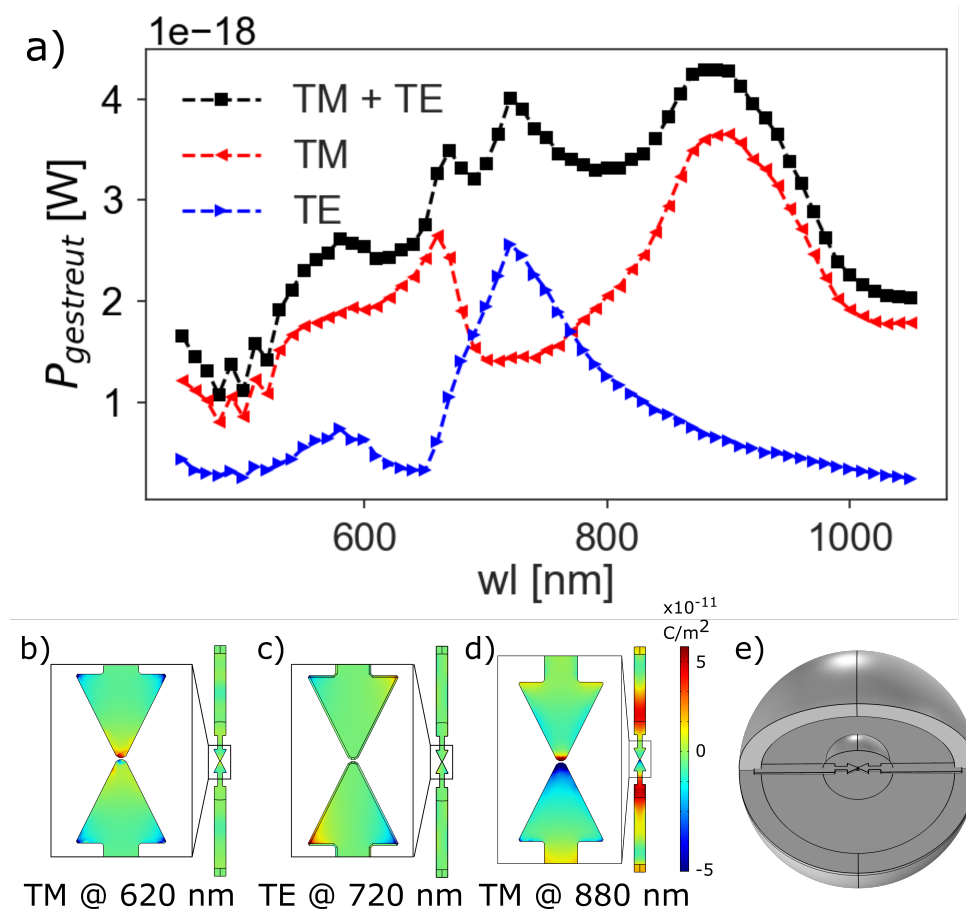


Abbildung 7.5: Simulationsergebnisse einer kontaktierten BT auf Polyimid. a) TM und TE sowie die Addition des TM- und TE-Spektrums. Die BT hat eine Basis von 150 nm und eine Höhe von 155 nm. Die Lücke ist 12 nm breit. In b) ist die Oberflächenladungsdichte der Nanostruktur (anregendes Feld: TM, 620 nm) dargestellt. Die gleich gepolten Ladungsdichten an der Lücke zeigen, dass es sich hierbei um die *Anti-bonding*-Mode handelt. c) zeigt die Oberflächenladungsdichte der Nanostruktur bei TE-Anregung mit einer Wellenlänge von 720 nm. Diese Ladungsdichteverteilung entspricht derjenigen, die bei der Anregung der Basismode erwartet wird. In d) ist die Oberflächenladungsdichte der Nanostruktur (anregendes Feld: TM, 880 nm) dargestellt. Die unterschiedliche Polarität der Ladungsdichteverteilung an den Ecken der Lücke spricht dafür, dass es sich hierbei um die *Bonding*-Mode handelt. e) Bild des für die Simulation verwendeten ‚Comsol‘ Modells. Die Leiterbahnen reichen bis in die äußerste Kugel hinein und damit in das PML.

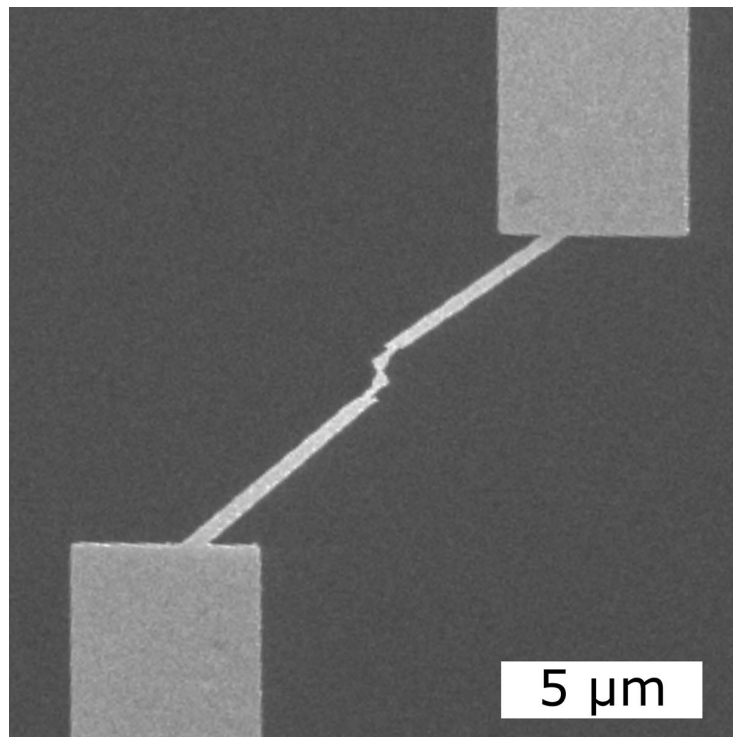


Abbildung 7.6: REM-Aufnahme einer intakten MCBJ mit 45° Zuleitungen. Diese Abbildung ist aus [198] entnommen.

Schräge Kontaktierung kombiniert mit Einschnürung Eine Variation der im letzten Absatz vorgestellten Kontaktierungsart ist, die Leiterbahnen unter einem Winkel von 45° auf die BT zuzuführen. Die Leiterbahnen greifen immer noch in der Mitte der Basis an und sind dort eingeschnürt. Beide Zuleitungen verlaufen zueinander parallel. Eine REM-Aufnahme einer MCBJ mit schrägen Zuleitungen ist in Abb. 7.6 dargestellt. Diese Kontaktierung sollte bei der Verwendung von linear polarisiertem Licht, dessen Polarisationsrichtung parallel zur Hauptachse der Nanostruktur ausgerichtet ist, die *Bonding*-Mode weniger stören. Optische Messungen an einem konfokalen Mikroskop weisen darauf hin, dass MCBJs mit diesem Design ebenfalls brechen. Ob die schräge Kontaktierung tatsächlich die optischen Eigenschaften der Nanoantennen weniger stört als die gerade Kontaktierung, muss weiter untersucht werden.

Im Folgenden werden andere Möglichkeiten, Nanostrukturen in MCBJs zu kontaktieren, aufgezeigt und diskutiert.

7.1.2 Seitliche Kontaktierung

Der Kontaktierungspunkt, bei dem die Kopplungsmode am wenigsten gestört wird, ist in der Mitte der Flanken der Dreiecke [82]. Das Nahfeld ist dort im Kopplungsfall minimal. MCBJs mit einer solchen Kontaktierung sind in Abb. 7.7 a) und b) dargestellt. Bruch-

7.1 Optische Entkopplung der Nanostrukturen von den Zuleitungen

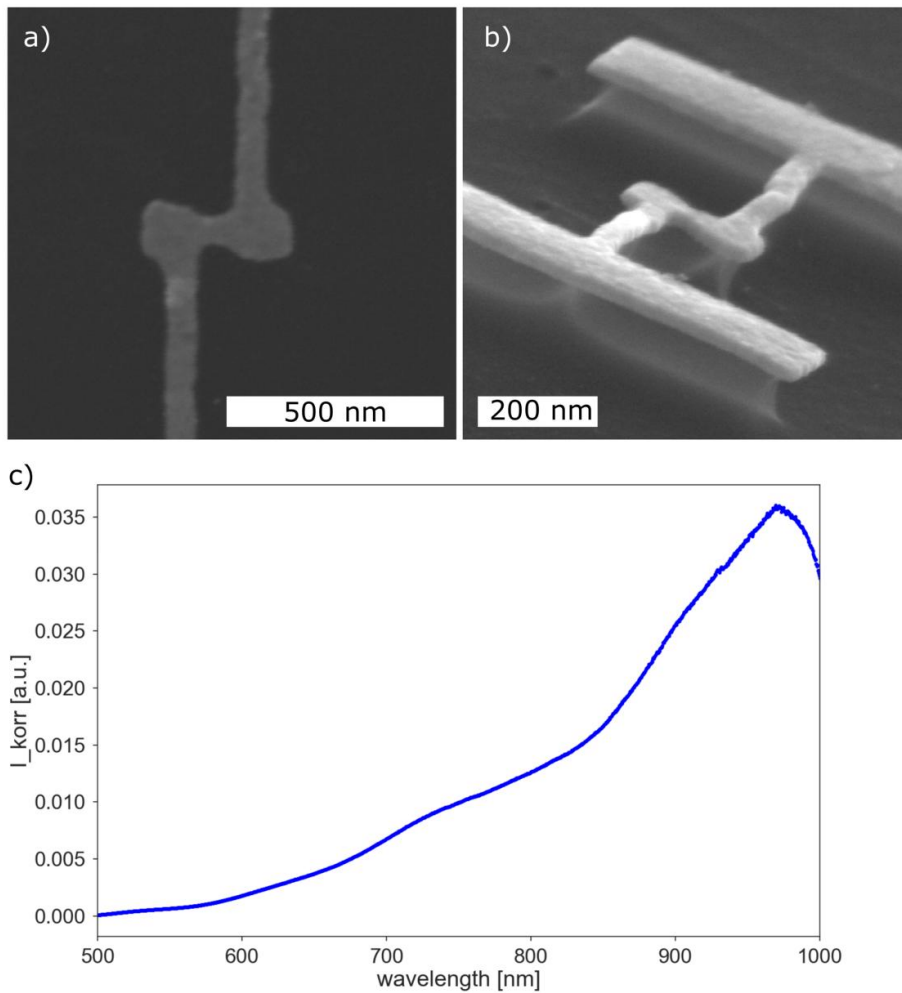


Abbildung 7.7: REM-Aufnahmen von seitlich kontaktierten Sanduhrstrukturen. a) Draufsicht. b) Ansicht unter 80° . c) Reflexionsdunkelfeldspektrum einer Struktur vergleichbar der in a) und b), jedoch mit einer Lücke von ca. 10 nm die durch Unterbelichtung im EBL-Prozess entstand. Anregung mit unpolarisiertem Licht. Die Basismode ist bei 750 nm noch zu erkennen. Der Kopplungspeak bei 970 nm dominiert das Spektrum.

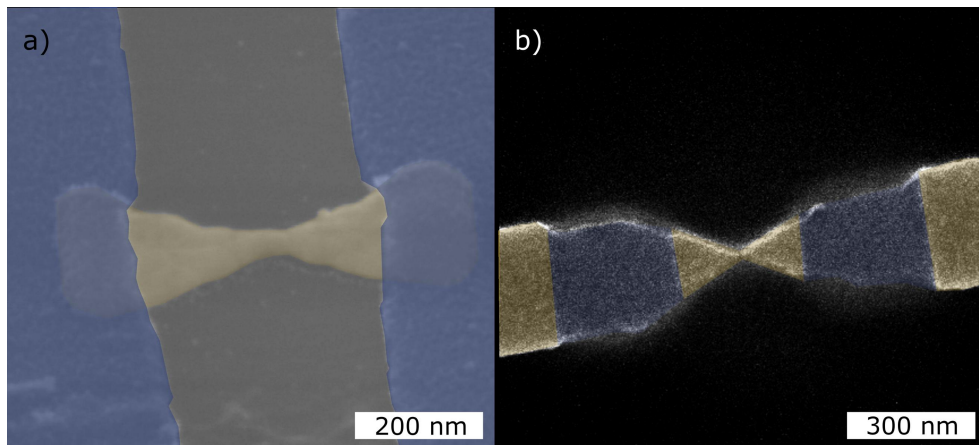


Abbildung 7.8: a) Nachträglich gefärbte REM-Aufnahme einer Sanduhrstruktur aus Gold (gelb) mit ITO-Zuleitungen (blau). Diese Struktur wurde mittels Doppelbelichtung hergestellt. b) Nachträglich gefärbte REM-Aufnahme einer Sanduhrstruktur aus Gold (gelb) mit ITO-Zuleitungen (blau). Die MCBJ wurde mit dem HeFIB-Ätzprozess hergestellt.

versuche zeigen jedoch, dass diese Geometrie nicht an der Sollbruchstelle in der Mitte der sanduhrförmigen Struktur bricht. Wird das Substrat gebogen, verformen sich die seitlichen Kontaktierungen und brechen schließlich ab. Die Kontaktierung der Nanostrukturen überträgt bei dieser Geometrie keine mechanische Spannung auf die Sollbruchstelle. Wird das Spektrum der Teststruktur aus Abb. 7.7 c), mit einer Lücke von ca. 10 nm, mit dem Referenzspektrum verglichen, fällt auf, dass die Kopplungsmode bei 950 nm das Spektrum der seitlich kontaktierten BT dominiert. Dies hat zwei Gründe. Zum einen ist die Lücke der seitlich kontaktierten BT kleiner, als die der BT von der das Referenzspektrum stammt. Zum anderen wird die Basismode bei dieser Kontaktierungsart negativ beeinflusst. Da die MCBJ nicht an der Sollbruchstelle bricht, wird diese Kontaktierungsart nicht weiterverfolgt.

7.1.3 Entkopplung durch transparente Kontaktierung

Durch die Verwendung eines transparenten und leitfähigen Materials zur Kontaktierung der Nanostrukturen können diese fast vollständig optisch entkoppelt werden. Indium Zinn-oxid ist für diesen Zweck optimal geeignet. Wie in Kapitel 3.1.5 beschrieben, ist ITO leitfähig und weitgehend transparent für elektromagnetische Strahlung im optischen und nah-infraroten Spektrum. Um sanduhrförmige Nanostrukturen mit ITO Leiterbahnen zu kontaktieren, werden zwei Prozesse entwickelt. Der erste Prozess ist eine EBL Doppelbelichtung; das Ergebnis ist in Abb. 7.8 a) dargestellt. Beim zweiten Prozess wird HeFIB-Ätzen eingesetzt, um ITO Zuleitungen zu erzeugen, siehe Abb. 7.8 b). Die Prozesse werden im Laufe des Kapitels detailliert eingeführt. Die ITO-Kante die über die Dreiecke der sanduhrförmigen Struktur verläuft (siehe Abb. 7.8 a)) erschwert optische Messungen an diesen

7.1 Optische Entkopplung der Nanostrukturen von den Zuleitungen

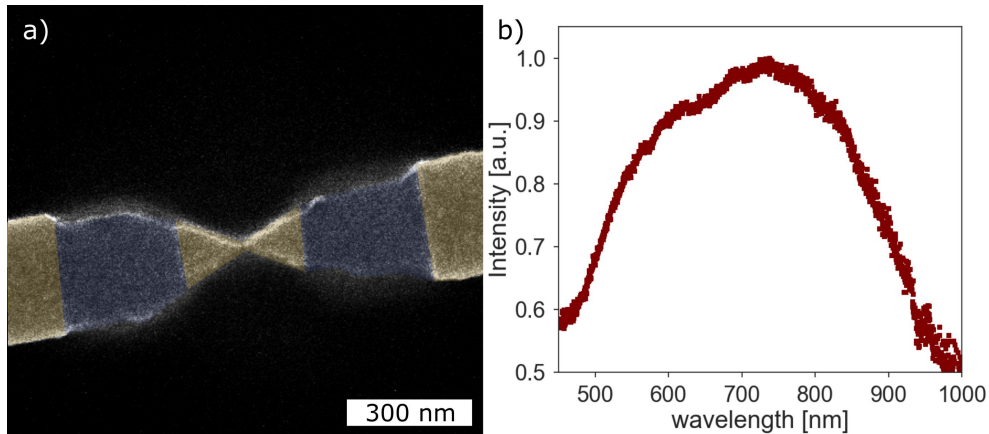


Abbildung 7.9: a) Nachträglich gefärbte REM-Aufnahme einer Sanduhrstruktur aus Gold (gelb) mit ITO-Zuleitungen (blau). b) Reflexionsdunkelfeldspektrum einer MCBJ mit ITO-Zuleitungen wie in a), mit einer mittels HeFIB geschnittenen Lücke mit 16 nm Breite.

Strukturen. Ob die MCBJs aus Abb. 7.8 a) an der Sollbruchstelle der Nanostruktur brechen, ist noch ungeklärt. Das Spektrum in Abb. 7.9 b) unterscheidet sich vom Referenzspektrum in Abb. 7.3, da die Abmessungen mit einer Basis von 140 nm und einer Höhe von 145 nm der BT etwas kleiner sind. Die Lücke ist mit 16 nm um 4 nm breiter als bei der Antenne aus Abb. 7.3. Außerdem ist durch die ITO-Zuleitungen der effektive Brechungsindex um die Struktur verändert.

Simulationen einer BT Antenne, die auf diese Weise kontaktiert ist zeigen, dass diese Art der Zuleitung die plasmonischen Eigenschaften nur minimal beeinflusst. Das simulierte Spektrum ist im Vergleich zum gemessenen Spektrum um 60 nm rotverschoben. Der Grund dieser Verschiebung konnte nicht abschließend geklärt werden. Es könnte auf verschiedene Brechungsindizes des ITO in der Simulation und der Probe zurückgeführt werden oder darauf, dass die reale MCBJ auf Pfeilern steht. Dies konnte in der Simulation aufgrund der hohen Komplexität der Struktur nicht beachtet werden. Die Form des Spektrums wird von der Simulation relativ gut wiedergespiegelt. Im Vergleich zu dem simulierten Spektrum der BT, die an der Basis mit Einschnürungen kontaktiert ist, vgl. Abb. 7.5, ist die *Bonding*-Mode bei der mit ITO kontaktierten BT deutlicher ausgeprägt. Das Spektrum aus Abb. 7.5 hat um 580 nm einen zusätzlichen relativ breiten Peak, der von der Zuleitung verursacht wird. Dieser Peak ist im simulierten Spektrum der mit ITO kontaktierten BT nicht vorhanden. Das simulierte Spektrum der BT, die auf diese Weise mit ITO kontaktiert ist, ist dem einer nicht kontaktierten BT sehr ähnlich. Der Vergleich zum Referenzspektrum bietet sich in diesem Fall nicht an, da sich die Lücken der BTs zu sehr unterscheiden. Ob die MCBJs aus Abb. 7.9 a) unter mechanischem Stress brechen, ist nicht bekannt. Auf die Gründe hierfür wird später im Kapitel eingegangen.

Im Folgenden wird das Fabrikationsverfahren von MCBJs auf Stahl-PI-Substraten vorgestellt. Daraufhin werden elektrische und optische Messungen vorgestellt, die an diesen

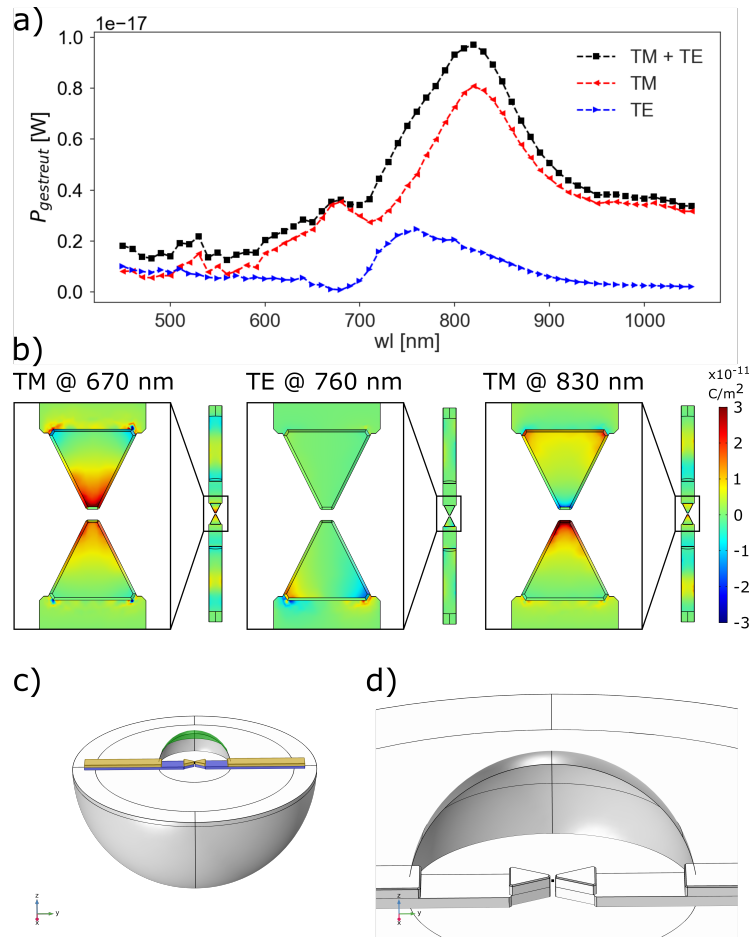


Abbildung 7.10: a) Simulationsergebnisse einer mit ITO kontaktierten BT. a) TM und TE sowie die Addition des TM und TE Spektrums. b) Ladungsdichteverteilungen bei den Maxima in den Streuspektren aus a). Von links nach rechts: Ladungsdichteverteilung bei TM Anregung und 670 nm Wellenlänge. Die Spitzen der Dreiecke an der Lücke sind gleich geladen. Deshalb wird diese Mode der *Anti-bonding* Mode zugeordnet. Ladungsdichteverteilung bei TE Anregung und 760 nm Wellenlänge. An den Ecken der Basis sind die Extrema der Ladungsdichteverteilung. Dies ist an dem unteren Dreieck besser zu erkennen als an dem oberen Dreieck. Dies liegt an der schrägen Einstrahlung und der Phase der anregenden Welle. Bei dieser Mode handelt es sich um die Basismode. Ladungsdichteverteilung bei TM Anregung und 830 nm Wellenlänge. Die Spitzen der Dreiecke an der Lücke sind ungleich geladen. Dies bedeutet, dass es sich hierbei um die *Bonding*-Mode handelt. c) Schnitt durch das ‚Comsol‘ Modell der Simulation, nachträglich eingefärbt. Die blauen Bereiche bestehen aus ITO, die gelben Bereiche sind aus Gold und der grüne Bereich markiert die Fläche, auf der die gestreute Leistung ausgewertet wird.

MCBJs durchgeführt wurden. Bei diesen Messungen stellte sich heraus, dass PI aufgrund seiner Lumineszenz die optische Messung stört. Daraufhin wird ein alternatives Substrat gesucht. Flexible Glassubstrate sind das Ergebnis der Suche. Es wird eine Fabrikationsmethode für MCBJs auf diesen Substraten entwickelt und zusammen mit ersten Machbarkeitsstudien vorgestellt.

7.2 Bruchkontakte auf Metall-Polyimid-Substraten

Zunächst wird als Substrat für MCBJs eine Kombination aus einem elastisch biegsamen Metall und Polyimid als isolierender Schicht benutzt. Diese Kombination wird in der Literatur häufig für MCBJs eingesetzt [94, 180, 181]. Als Metall wird im Rahmen dieser Arbeit gewalzter Stahl genutzt und als Polyimid ‚PI2611‘ von ‚DuPont‘.

Herstellung des Substrates Die Herstellungsprozesse für undurchsichtige und für transparente Zuleitungen sind in Abb. 7.11 schematisch dargestellt. Der grüne Pfad in Abb. 7.11 beschreibt den Herstellungsprozess für Gold-Zuleitungen. Der blaue Pfad zeigt die Herstellung der MCBJs mit ITO-Zuleitungen. In diesem Prozess wird ein zusätzlicher EBL-Schritt benötigt. Für das Metallsubstrat wird eine 150 μm dicke Stahlfolie in 1 cm \times 7 cm große Stücke geschnitten. Die Oberfläche des Stahls ist mit einem arithmetischen Mittenrauwert von $RA_{\text{Stahl}} = 3 \mu\text{m}$ relativ rau. Auf den Stahl wird Polyimid (‚PI2611‘, ‚DuPont‘) mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht. Das Polyimid bildet eine 3 μm bis 5 μm dicke Schicht aus. Es wird unter Stickstoffatmosphäre in einem programmierbaren Ofen ausgehärtet, die Prozessparameter befinden sich im Anhang D. Das PI gleicht die Rauigkeit der Stahloberfläche größtenteils aus. Die PI-Oberfläche ist mit $RA_{PI} = 300 \text{ nm}$ glatt genug, um darauf EBL durchzuführen.

Mit dem EBL *Lift-off* Verfahren werden sanduhrförmige Nanostrukturen und ca. 200 μm lange Zuleitungen definiert. Als Material für die MCBJs wird Gold verwendet. Die verwendeten Belichtungsmuster befinden sich in Anhang B. Um Nanostrukturen mit ITO-Zuleitungen herzustellen, werden zunächst eine sanduhrförmige Nanostruktur und mehrere Orientierungsstrukturen an definierten Orten um die Nanostruktur belichtet. Nach der Entwicklung wird Gold aufgedampft und ein *Lift-off* durchgeführt. Der zweite EBL-Schritt wird an den Orientierungsstrukturen, die im ersten Schritt hergestellt wurden, ausgerichtet. Hierfür wird die manuelle Marker-Erkennung der ECP-Software benutzt. Dabei werden Bereiche im Belichtungsfile definiert, an denen die Orientierungsmarker erwartet werden. Die Software macht Aufnahmen von diesen Bereichen und zeigt sie dem Benutzer an. Dieser wählt die Mitte der Marker per Mausklick aus. Aus der Position von drei Orientierungsstrukturen wird die erforderliche Position und Ausrichtung der zweiten Belichtung berechnet. Diese besteht aus zwei 200 μm langen Rechtecken, die jeweils ein Ende der im ersten Prozessschritt erzeugten Nanostruktur überschneiden. Zudem werden auch im zweiten Belichtungsschritt Orientierungsstrukturen erzeugt, die mit den Orientierungsstrukturen der ersten Belichtung deckungsgleich sind. Somit kann bereits nach erfolgter Entwicklung der Erfolg der Positionierung des zweiten EBL-Schrittes abgeschätzt werden.

7 Nanostrukturen mit ultra-kleinen Lücken durch MCBJs

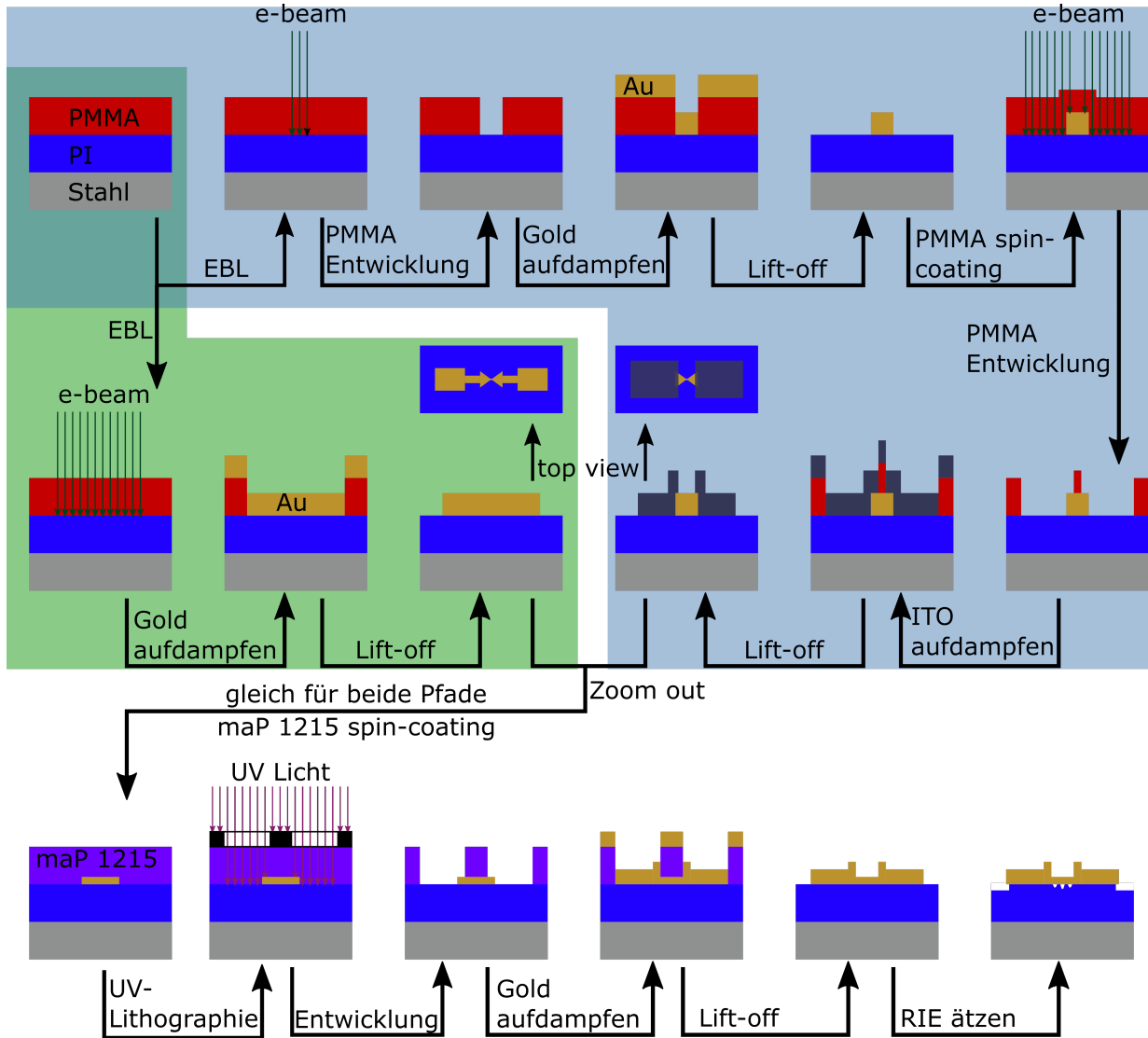


Abbildung 7.11: Herstellungsverfahren für MCBJs auf Stahl-PI-Substraten. Grün hinterlegt ist die Herstellung von BJs aus einem Material. Blau hinterlegt ist das Verfahren für die Herstellung von BJs aus zwei Materialien. Gold wird für die Nanostruktur und ITO für die Zuleitungen verwendet. Nachdem die mikroskopische Struktur erstellt ist, werden makroskopische Leiterbahnen mittels UVL definiert. Dieser Prozess ist unabhängig vom Material der mikroskopischen Leiterbahn. Teile dieser Abbildung sind aus [198] entnommen.

Überlappen sich die Marker, wird ITO aufgedampft und ein *Lift-off* durchgeführt.

In Abb. 7.12 sind REM-Bilder nach dem zweiten *Lift-off* dargestellt. Die Sollbruchstelle ist bereits durch *reactive ion etching* (RIE) unterätzt (Details hierzu folgen in diesem Kapitel). Nach der EBL werden die makroskopischen Kontakte via UVL definiert. An diese Kontakte werden Drähte oder Klemmen angebracht, um die Bruchkontakte in einen Schaltkreis zu integrieren. Ein UV-sensitiver Positivlack wird mittels Rotationsbeschichtung auf die Probe aufgebracht, Parameter finden sich in Anhang A. Mit der Maskenpositionierungseinheit des UV-Belichters („SÜSS Micro Tec“) wird die Maske für die mikroskopischen Leiterbahnen ausgerichtet. Nach der Belichtung wird der Lack entwickelt, eine Goldschicht aufgedampft und ein *Lift-off* durchgeführt.

Um die Sollbruchstelle zu unterätzen, wird das Polyimid mittels *reactive ion etching* (RIE) geätzt. Beim RIE-Ätzen treten sowohl chemische als auch physikalische Ätzprozesse auf. Die chemischen Ätzprozesse verhalten sich isotrop. Die physikalischen Prozesse sind vor allem für anisotropes Ätzen in die Tiefe verantwortlich. Durch die Wahl der Ätzgase, des Drucks in der Ätzkammer und der verwendeten Leistung kann das Verhältnis zwischen isotropem und anisotropem Ätzen eingestellt werden. Die Prozessparameter wurden experimentell bestimmt, sodass die laterale Ätzrate zur vertikalen Ätzrate im Verhältnis 1:2 steht. Die Parameter sind in Anhang E aufgeführt. Durch den lateralen Anteil beim RIE-Ätzen wird die gewünschte Unterätzung der Goldstrukturen an der Sollbruchstelle der MCBJs realisiert. Die Ätzdauer wird so gewählt, dass das PI unter der Sollbruchstelle entfernt ist, die Dreiecke der sanduhrförmigen Struktur jedoch noch von einer PI-Säule unterstützt werden. Die verwendete Ätzzeit variiert mit der Geometrie der Sanduhrstruktur. Zwischen 200 nm und 300 nm tief wird in das PI geätzt. Die Länge der freistehenden Brücke beträgt zwischen 100 nm und 150 nm. Bei den Einschnürungen der Leiterbahnen links und rechts von der Sanduhr entstehen ebenfalls freistehende Strukturen, siehe Abb. 7.13. Der Bereich um die Sollbruchstelle erinnert an ein Viadukt. Die Gesamtlänge des Viadukts beträgt ca. 500 nm bis 750 nm, je nach Größe der Antenne. Das Bruchverhalten der MCBJs weist darauf hin, dass diese Gesamtlänge dem U in Formel 2.5.3 entspricht.

In Abb. 7.14 sind REM-Bilder von zwei MCBJs in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. In a) und d) sind jeweils die Bilder kleinster Vergrößerung. In diesen Bildern sind die UVL Kontakte zu erkennen, die MCBJs kontaktieren. In a) ist die gesamte Leiterschleife zu sehen, die die MCBJ kurzschließt und auf gleichem Potenzial hält. Dies verhindert das Durchbrennen der MCBJ bei der weiteren Fabrikation und beim Transport sowie beim Einbau der Probe in die Biegeapparatur. Diese Leiterschleife wird erst kurz vor der Messung durchtrennt. In Abb. 7.14 b) ist die MCBJ aus a) vergrößert dargestellt. Die Enden der UVL Kontakte sind noch sichtbar. Am unteren UVL Kontakt war der *Lift-off* nicht vollständig. In Abb. 7.14 c) ist die integrierte BT deutlich in der Mitte der MCBJ zu erkennen. In Abb. 7.14 e) ist die MCBJ aus d) vergrößert und unter einem Winkel von 80° abgebildet. Das Ergebnis der RIE-Ätzung ist zu erkennen, sowie die Säulen unter den Dreiecken und dass die Sollbruchstelle und die Einschnürungen freitragend sind. In Abb. 7.14 f), einer vergrößerten Ansicht von e), ist dies noch deutlicher sichtbar. Zwei Leiterschleifen, die an beiden Seiten mit Silberleitlack kontaktiert wurden und auf der der MCBJ abgewandten Seite durchtrennt wurden, sind in Abb. 7.15 abgebildet. Mit dem Silberleitlack

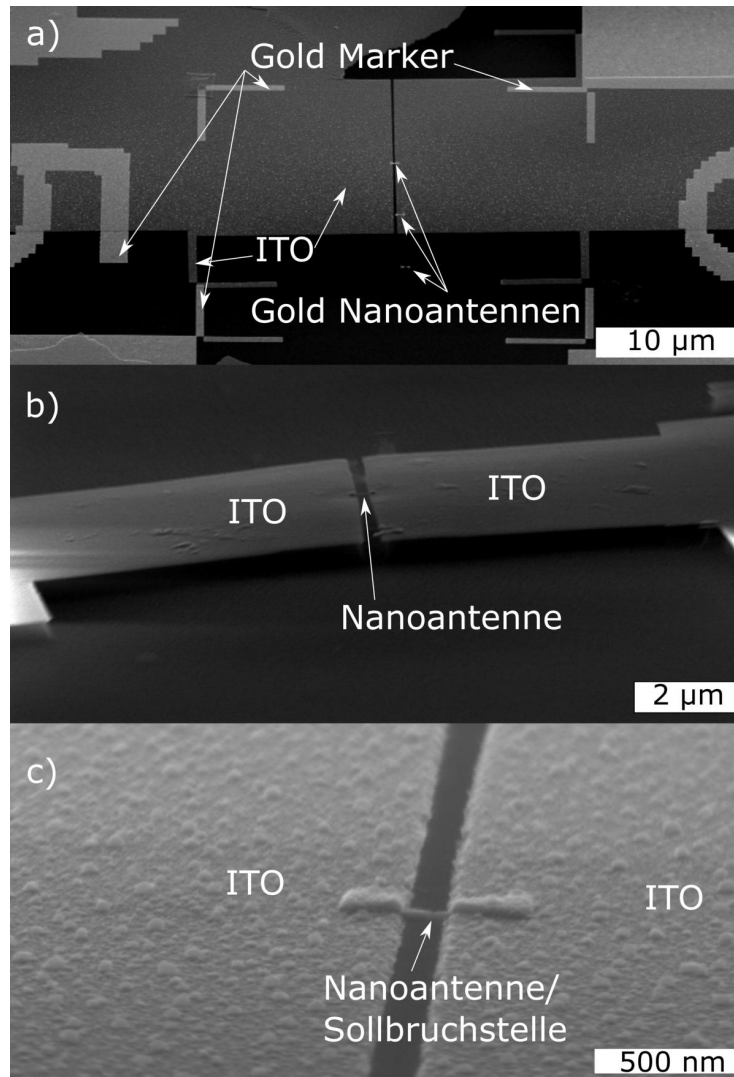


Abbildung 7.12: a) Draufsicht auf die ITO Kontakte mit einer sanduhrförmigen Nanostruktur, die die Kontakte verbindet. Die Orientierungsstrukturen sind ebenfalls im Bildausschnitt zu sehen. Die Positionierung der zweiten Belichtung ist perfekt, wenn die L-förmigen ITO und Gold Orientierungsstrukturen sich vollständig überlappen. Im hier gezeigten Fall ist die zweite Belichtung in der y-Achse um 5 µm verschoben. In x-Richtung ist die Neupositionierung fast perfekt. Der Grund hierfür ist unbekannt. Es ist jedoch bei jedem Versuch so, dass die Positionierung in y-Richtung abweicht, die in x-Richtung auf etwa 100 nm genau ist. b) 75° gekippte Ansicht der Struktur aus a). c) 75° gekippte und vergrößerte Ansicht der Struktur aus a) und b).

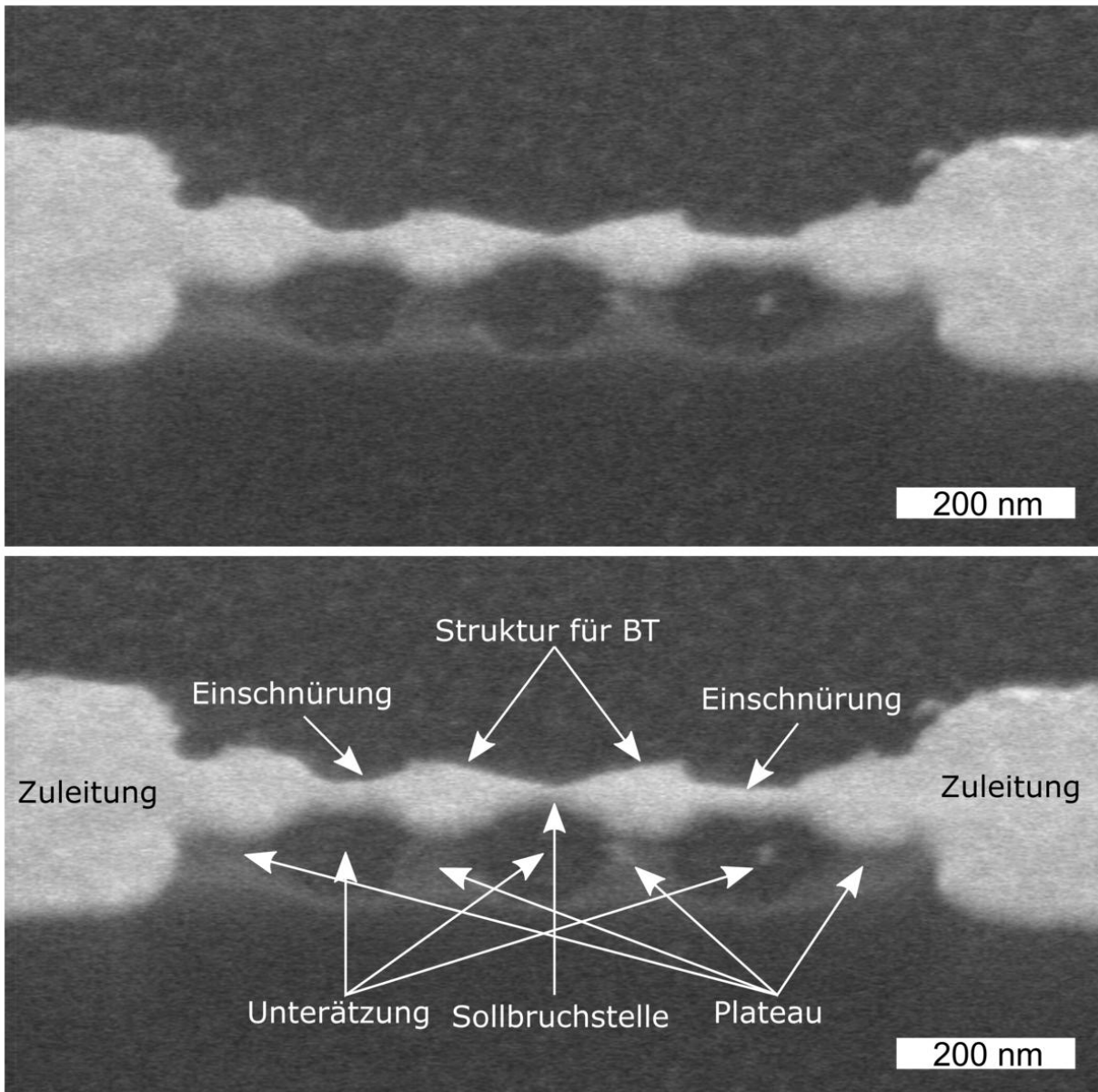


Abbildung 7.13: REM-Aufnahme einer MCBJ auf einem Stahl-PI-Substrat nach der RIE Behandlung. Unten: mit Beschriftung; oben: selbes Bild ohne Beschriftungen. Teile dieser Abbildung sind aus [198] entnommen.

7 Nanostrukturen mit ultra-kleinen Lücken durch MCBJs

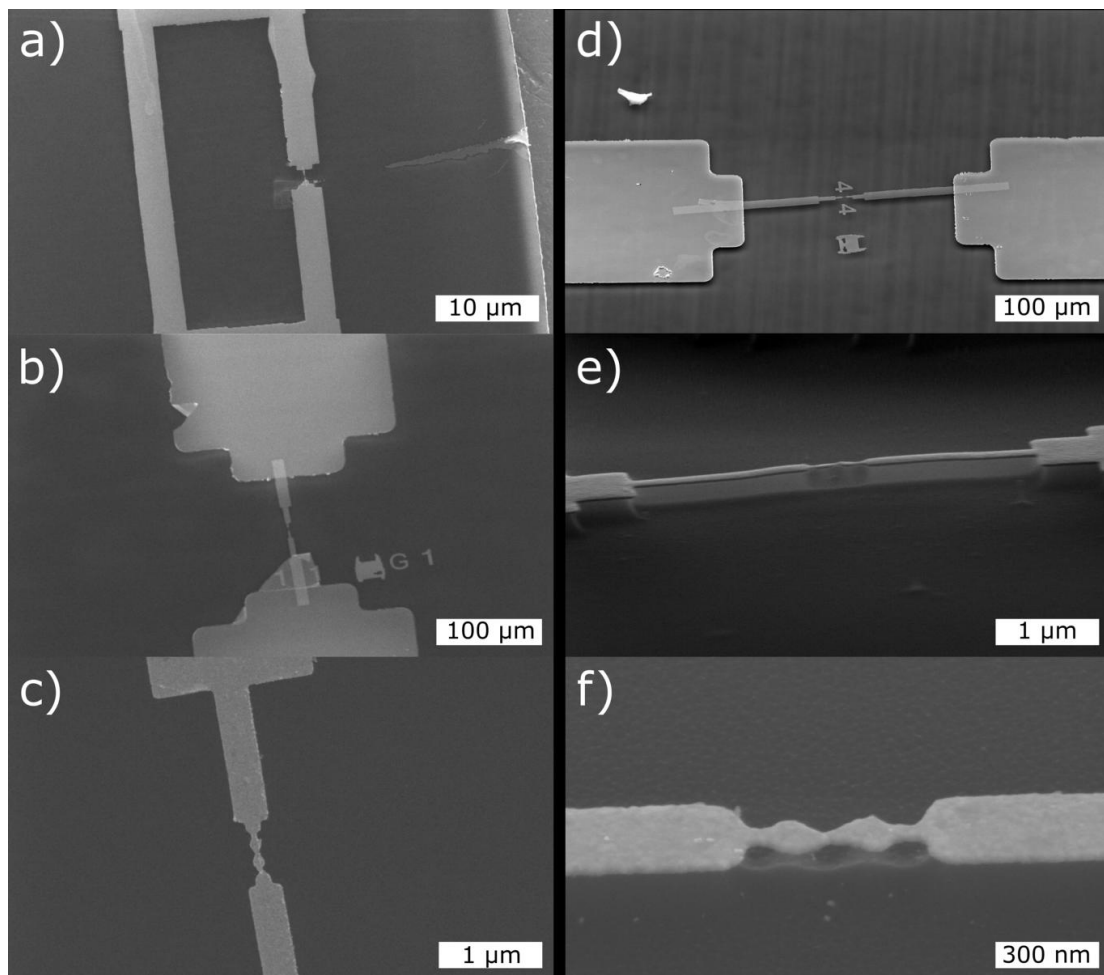


Abbildung 7.14: REM-Bilder von zwei MCBJs (MCBJ 1: a) bis c); MCBJ 2: d) bis f)) in verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen. In a), b) und d) ist sichtbar, wie sich die UVL-Kontakte mit den durch EBL definierten Strukturen überschneiden. In c) und f) sind die BT Antennen und die Einschnürungen zu erkennen. e) und f) sind jeweils unter einem Winkel von 75° aufgenommen. Die Unterätzung und die freistehenden Sollbruchstellen sind auf diesen Bildern zu erkennen. Teile dieser Abbildung sind aus [198] entnommen.

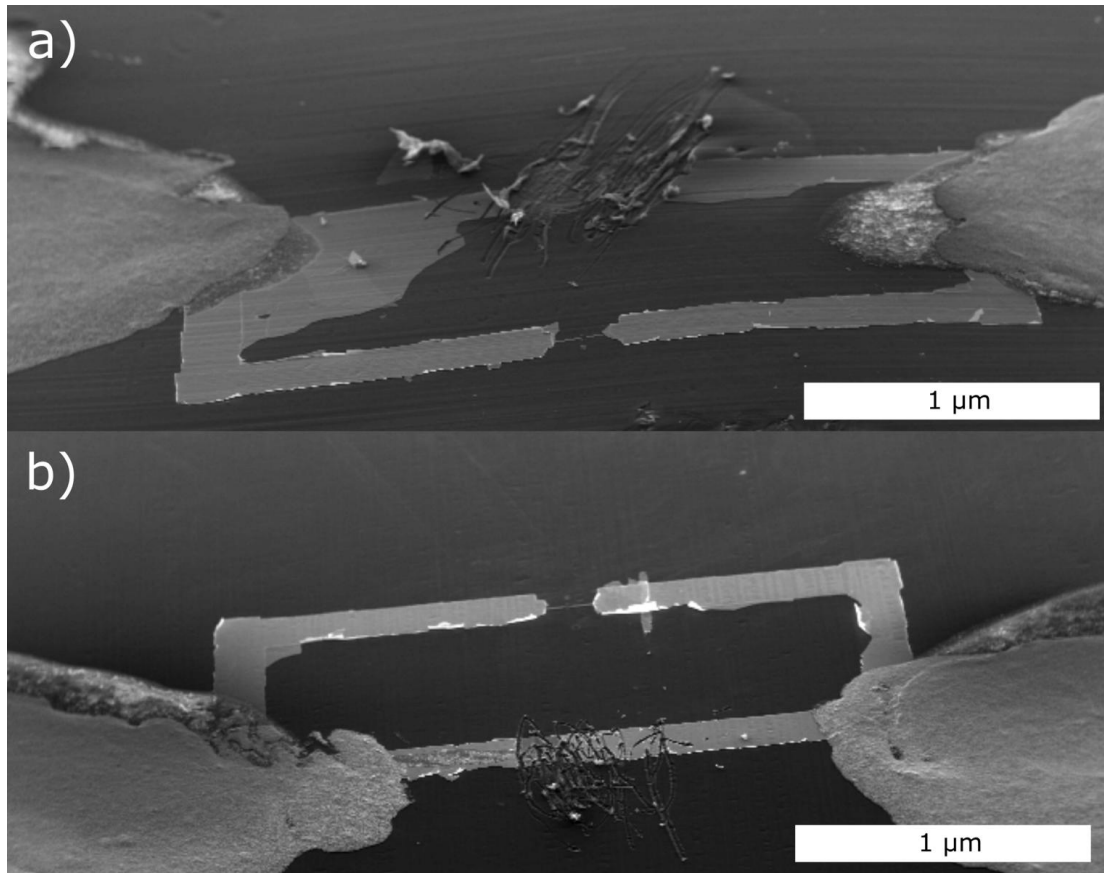


Abbildung 7.15: REM-Bilder zweier MCBJs nach der Messung. Die Leiterschleifen sind an beiden Seiten mit Silberleitlack kontaktiert und durchtrennt, sodass die MCBJ nicht mehr kurzgeschlossen ist.

sind die MCBJs mit makroskopischen Kabeln verbunden. Eines dieser Kabel führt direkt zur Spannungsquelle. Das andere führt zum Vorverstärker. Ab dem Moment in dem die Leiterschleife durchtrennt wird bis zur Messung sind die makroskopischen Kabel kurzgeschlossen und übernehmen so die Aufgabe der Leiterschleife. Keine MCBJ wurde durch das mechanische Durchtrennen der Leiterschleife zerstört. In Abbildung 7.16 sind weitere MCBJs mit integrierten BT Nanoantennen abgebildet. Die in Abb. 7.16 links dargestellten Strukturen haben noch relativ große BTs an der Sollbruchstelle. Diese Strukturen wurden zum Optimieren des Herstellungsprozesses verwendet. Messungen wurden an den Strukturen, die in Abb. 7.16 rechts dargestellt sind, durchgeführt. Hier sind die Basen der BTs ca. 130 nm breit und die Höhe der Struktur beträgt, bevor die MCBJ gebrochen wird, ca. 315 nm. Die eingeschnürten Zuleitungen weisen eine Breite von 60 nm auf und die Sollbruchstelle ist zwischen 20 nm und 40 nm breit. Nachdem die Herstellung der MCBJs eingefahren war, wurde auf die REM-Bildgebung vor den optischen und elektrischen Messungen verzichtet, um Kohlenstoffkontamination zu vermeiden. Auf den Durchmesser der Sollbruchstelle wurde durch die Messung des initialen elektrischen Widerstands geschlos-

7 Nanostrukturen mit ultra-kleinen Lücken durch MCBJs

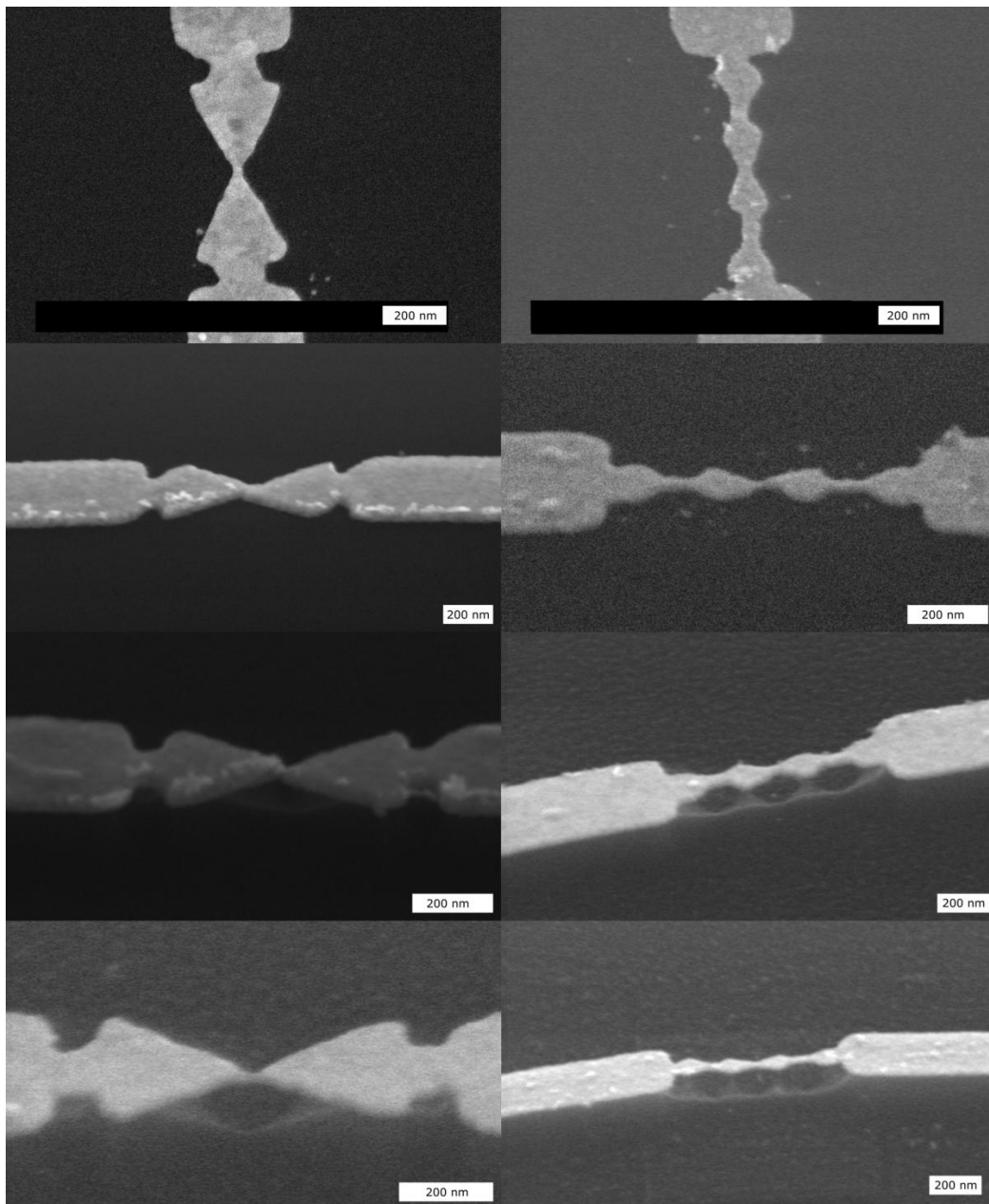


Abbildung 7.16: REM-Aufnahmen verschiedener MCBJs auf Stahl-PI-Substraten. Links: Große BTs mit Basen von 280 nm und Höhen (beide Dreiecke, vor dem Bruch) von 528 nm. Diese Strukturen wurden benutzt, um den Herstellungsprozess zu optimieren. Rechts: MCBJs mit BTs mit Basen von 130 nm und Höhen (beide Dreiecke, vor dem Bruch) von 315 nm. Die Zuleitungen in der Einschnürung sind 60 nm breit und die Sollbruchstelle variiert von Belichtung zu Belichtung zwischen 20 nm und 40 nm. Teile dieser Abbildung sind aus [198] entnommen.

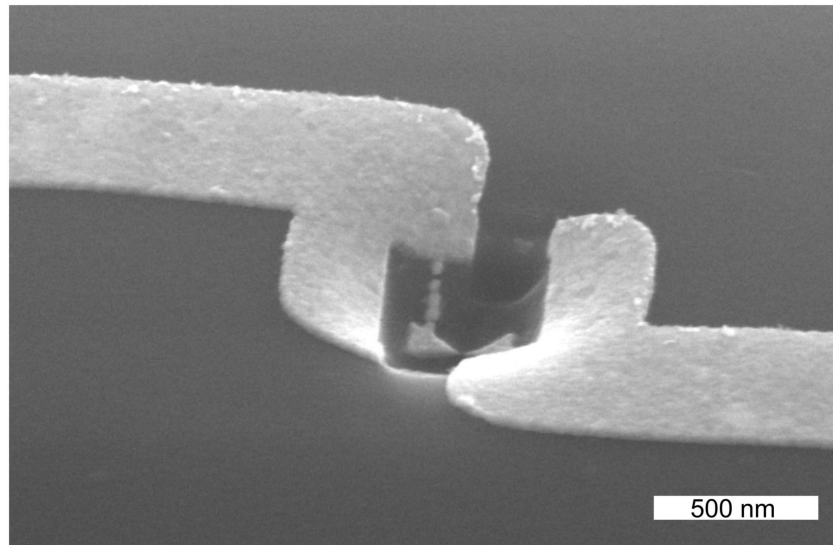


Abbildung 7.17: REM-Bild einer mit HeFIB geschnittenen MCBJ auf PI. Durch das Schrumpfen des PI unter Heliumionenbeschuss entsteht eine Vertiefung um die potenzielle Sollbruchstelle.

sen. Der Versuch, MCBJs auf Polyimid mittels HeFIB zu definieren, schlug fehl. Das PI schrumpft unter Ionenbeschuss, siehe Abb. 7.17. Es handelt sich um Schrumpfen und nicht um Ätzen, da der Effekt auch unterhalb intakter Metallfilme auftritt. Aus diesem Grund ist die Kontaktierungsvariante die in Abb. 7.8 b) dargestellt ist, auf einem PI-Substrat nicht möglich.

7.3 Elektrische und optische Messungen an Bruchkontakten auf Polyimid

Um gleichzeitige elektrische und optische Messungen durchzuführen, wird eine Biegeapparatur entworfen, die mit einem von Kai Braun (Arbeitsgruppe Prof. Meixner, Universität Tübingen) gebauten inversen konfokalen Mikroskop kompatibel ist. Die Basisversion der Biegeapparatur wurde von Kai Braun entworfen und gebaut bzw. in Auftrag gegeben. Diverse Umbauten und Verbesserungen an der Apparatur wurden gemeinsam vorgenommen. Die Motorisierung und Automatisierung der Messung wurde von Martin Eberle in der Arbeitsgruppe Prof. Meixner im Rahmen seiner Bachelorarbeit und Tätigkeit als studentische Hilfskraft durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 22 Proben auf Metall-PI-Substraten hergestellt. Auf jeder Probe befinden sich drei bis sechs MCBJs, die separat kontaktiert werden können. Die Ausfallwahrscheinlichkeit der einzelnen MCBJ ist relativ hoch. Ursachen hierfür sind der aufwendige Herstellungsprozess und vor allem die Sensibilität der Proben auf äußere elek-

tromagnetische und elektrostatische Einflüsse. Etwa das erste Drittel der Proben wurde dafür verwendet, die Probengeometrie zu optimieren, sodass sie unter Biegung brechen. Meilensteine hierzu waren zum einen der richtige Grad der Unterätzung (siehe Abb. 7.13) und die Integration eines Stempelhalters mit dem es möglich ist, den Stempel entlang der langen Achse des Substrats zu bewegen. Damit war es möglich, den Biegepunkt nach Einbau der Probe an der MCBJ auszurichten. Mit dem zweiten Drittel der Proben wurde das Messsetup dahingehend optimiert, dass die MCBJ auf das Mikroskop gestellt und an die Spannungsquelle angeschlossen werden kann, ohne dass die MCBJ zerstört wird. Die wichtigsten Schritte hierfür waren die Optimierung des Faradaykäfigs, die doppelte Erdung des Benutzers und die Identifizierung diverser Störquellen im Labor. Mit dem letzten Drittel der Proben war es in einigen Fällen möglich, Messungen durchzuführen. Allerdings kam es immer noch dazu, dass die MCBJs trotz maximaler Stempelbewegung nicht brachen oder die MCBJs scheinbar spontan durchbrannten. Im eingebauten Zustand konnten elektrische Messungen an insgesamt sechs MCBJs durchgeführt werden, optische Messungen waren an drei MCBJs möglich. An zwei MCBJs konnten kombinierte Messungen durchgeführt werden. Diese MCBJs zeichneten sich dadurch aus, dass sie über mehrere Stunden funktional blieben und viele Male geöffnet und geschlossen werden konnten. Generell ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durch die Instabilität der MCBJs beeinträchtigt. Die Leitwertmessung mit Molekülen wurde an einer MCBJ durchgeführt. Die anderen gezeigten Ergebnisse wurden an mindestens zwei unterschiedlichen MCBJs gesehen.

7.3.1 Biegeapparatur auf einem konfokalen Mikroskop

Im Gegensatz zu herkömmlichen MCBJ-Biegeapparaturen, bei denen sich lediglich der mittlere Stempel bewegt und die Gegenlager fest sind (siehe Kap. 2.5.1), wurde eine Apparatur entworfen (Kai Braun), bei der sich sowohl die zwei Gegenlager als auch der Stempel in der Mitte der Probe bewegen können. Ein Schema der Apparatur ist in Abb. 7.18 a) dargestellt, ein Foto findet sich in b). Sowohl Stempel als auch Gegenlager werden mithilfe von Mikrometerschrauben mit 300 μm Vorschub pro Umdrehung bewegt. Die Gegenlager werden beim Einbau der Proben mittels Spiralfedern vorgespannt. Die Mikrometerschrauben der Gegenlager sind bei einer entspannten Probe vollständig ausgefahren. Der mittlere Stempel und eines der Gegenlager können durch Motoren bewegt werden.

Nach dem Einbau der Probe in die Biegeeinrichtung wird eine MCBJ kontaktiert. Dafür werden zwei Klemmen auf das Substrat gesetzt. Mittels Leitsilber wird jede Klemme mit einem makroskopischen Kontakt der MCBJ verbunden. Mit Drähten, die an die Klemmen angelötet sind, wird die MCBJ in den Stromkreis integriert. Diese Drähte sind während der Kontaktierung und dem Transport verbunden, um beide Seiten der MCBJ auf demselben Potenzial zu halten. Die Biegeapparatur samt Probe wird auf dem Proben Tisch des inversen konfokalen Mikroskops platziert. Der Proben Tisch ist auf einer Piezostage befestigt. Zur groben Positionierung der Biegeapparatur kann diese mittels Mikrometerschrauben in x- und y-Richtung auf dem Proben Tisch bewegt werden. Eine schematische Übersicht der gesamten Messeinrichtung ist in Abb. 7.18 a) dargestellt. Ist die Apparatur auf dem Mikroskop installiert, wird ein Faradaykäfig (gebaut von Kai Braun) um den Aufbau plat-

7.3 Elektrische und optische Messungen an Bruchkontakten auf Polyimid

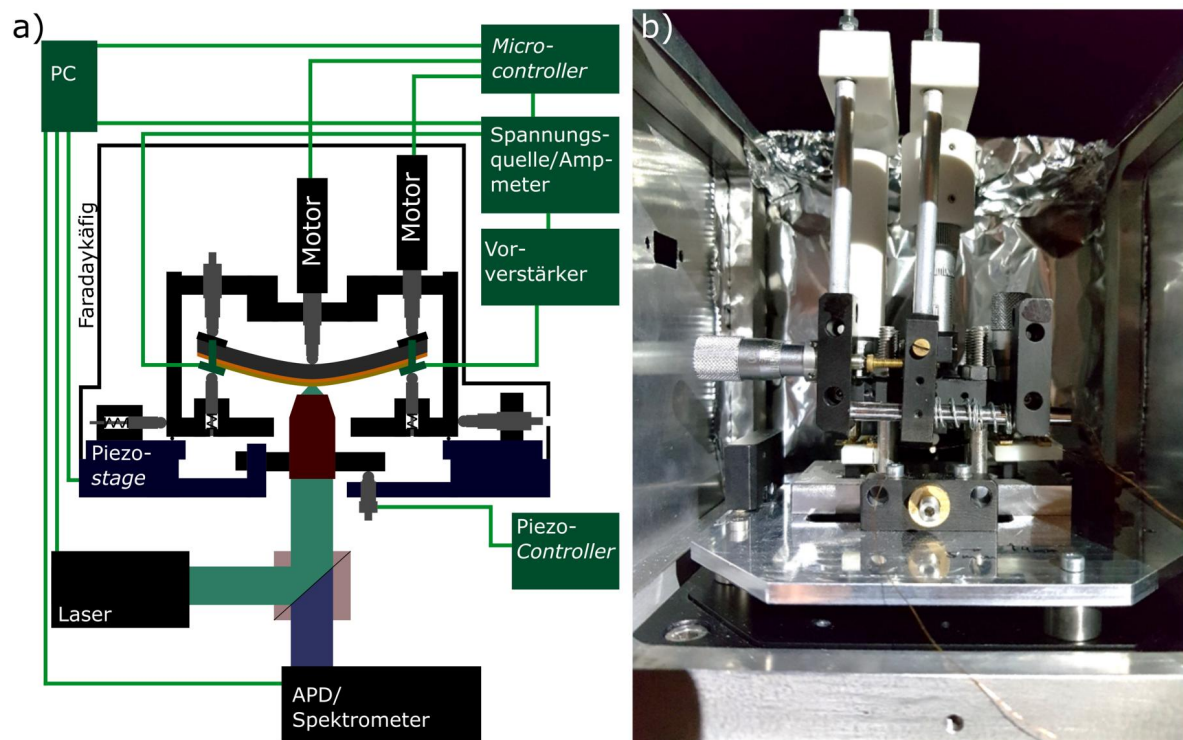


Abbildung 7.18: a) Schematische Darstellung der Biegeapparatur und des konfokalen Mikroskops. b) Fotografie der Biegeapparatur im Faradaykäfig und auf dem konfokalen Mikroskop. Sowohl Biegeapparatur als auch das Mikroskop wurden von Kai Braun gebaut. Diese Abbildung ist abgewandelt aus [198] entnommen.

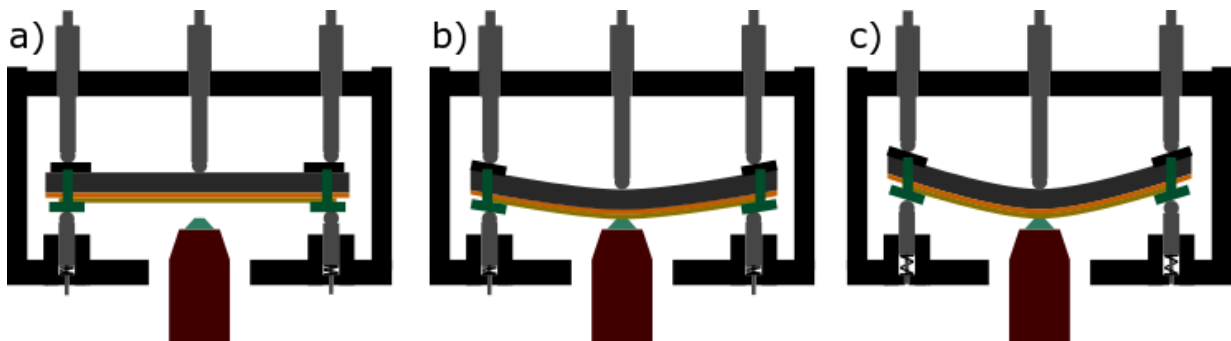


Abbildung 7.19: Schematische Darstellung der Biegeapparatur und der Verwendung des Stempels und der beweglichen Gegenlager. Das Gerät wurde von Kai Braun entworfen und gebaut. Anpassungen und Verbesserungen wurden in gemeinsamer Arbeit implementiert. Diese Abbildung ist aus [198] entnommen.

ziert. Zwei Motoren werden in die weißen Vorrichtungen (gebaut und implementiert von Martin Eberle) eingesteckt, siehe Abb. 7.18 b). Ein Motor dreht die Mikrometerschraube des mittleren Stempels und ein weiterer Motor bewegt die eines Gegenlagers. Die Drähte werden mit der Spannungsquelle mit integriertem Strommessgerät verbunden. Zwischen MCBJ und Messgerät befindet sich ein Vorverstärker, der das Signal je nach Einstellung um den Faktor 10^3 bis 10^8 verstärkt. Die Spannungsquelle liefert eine stabilisierte Gleichspannung U_{bias} .

Eine typische Messung läuft wie folgt ab: Mit dem mittleren Stempel wird bei angelegter Biasspannung die Probe gebogen. Der Stempel kann wahlweise manuell oder durch einen Motor bewegt werden. Der durch die MCBJ fließende Strom wird permanent gemessen. Der Vorverstärker ist auf den Faktor 10^3 eingestellt. Die gemessene Stromstärke befindet sich in der Größenordnung von $300 \mu\text{A}$. Fällt der Strom signifikant ab, weist das auf den Beginn des Bruchprozesses hin. Die Sollbruchstelle der kontaktierten MCBJ wird dann in den Fokus des konfokalen Mikroskops gebracht. Ab diesem Zeitpunkt wird eine zusätzliche Biegung des Substrats durch die Bewegung der Gegenlager erzeugt. Die Bewegung des Gegenlagers wird ausschließlich von einem Motor übernommen. Damit bleibt die Probe weitestgehend im Fokus des Mikroskops; es sind nur kleine Korrekturen der Position und des Fokus notwendig. Veränderungen in der x- und y-Position können meist durch die Piezostage korrigiert werden. Der Fokus muss manuell nachjustiert werden. Dieser Ablauf ist in Abb. 7.19 schematisch dargestellt. Durch die Bewegung der Gegenlager wird die MCBJ vollständig gebrochen.

Die Proben reagieren äußerst empfindlich auf elektromagnetische Impulse wie das Einschalten einer Leuchtstoffröhre, das Einstecken eines Netzsteckers oder das Einschalten einer Steckdosenleiste. Der Faradaykäfig um den Messaufbau schützt die Proben weitestgehend vor EM-Strahlung. Gegen Impulse, die über die Kabel eingekoppelt werden, ist die Probe ungeschützt. Deshalb müssen Benutzer, die die Biegeapparatur oder Kabel im Aufbau berühren, geerdet sein. Alle benötigten Geräte müssen angeschaltet sein, bevor die

Bruchkontaktprobe in den Messstromkreis integriert wird; alle nicht unbedingt benötigten Geräte sollten ausgeschaltet und ausgesteckt sein. Trotz der Sicherheitsvorkehrungen kommt es mitunter zur spontanen Zerstörung des Bruchkontakts. Im Anhang F sind Bilder von zerstörten MCBJs aufgeführt.

7.3.2 Elektrische Messungen

Rein elektrische Messungen an den Bruchkontakten werden durchgeführt, um zu untersuchen, ob die MCBJs brechen und ob die Bruchkontakte stabil bei verschiedenen Tunnelströmen gehalten werden können. Je nach Ausdehnung der Sollbruchstelle ist der Leitwert unterschiedlich. Für relativ dünne Sollbruchstellen mit einer Ausdehnung von ca. 30 nm beträgt der Leitwert etwa 8,3 mS. Für dickere Sollbruchstellen von ca. 60 nm wird ein initialer Leitwert von 20 mS gemessen.

Als Biasspannung wird 50 mV gewählt. Der Vorverstärker wird auf den Faktor 10^4 eingestellt. Bevor die Leitwertmessung in Abb. 7.20 a) gestartet wird, wird die MCBJ-Probe manuell mit dem mittleren Stempel gebogen, bis der Leitwert sinkt. Dann wird die automatisierte Messung gestartet. Ein Motor dreht die Mikrometerschraube eines Gegenlagers kontinuierlich zurück. Der ‚Arduino‘, der die Motoren steuert, misst mit einer Abtastrate von 100 Hz die Stromstärke. Während der ersten 120 s der Messung sinkt der Leitwert kontinuierlich (vgl. Abb. 7.20). In diesen 2 min hat der Motor die Schraube einmal gedreht, was einer Anhebung des Gegenlagers um 300 μm entspricht. In den nächsten 90 s sind Stufen im Verlauf des Leitwerts sichtbar. Dieser Effekt resultiert aus der Leitwertquantisierung, die in Kapitel 2.5 vorgestellt wird. In der Vergrößerung in Abb. 7.20 ist erkennbar, dass der Leitwert vorzugsweise ganzzahlige Vielfache von G_0 annimmt. Während des Bruchprozesses werden Stufen übersprungen und manche Konfigurationen sind stabiler als andere. So verbleibt die MCBJ relativ lange bei $4G_0$. Die $3G_0$ wird nur kurz besucht und $2G_0$ und $1G_0$ wurden übersprungen. Welche Leitwerte von dem Bruchkontakt angenommen werden, hängt von der Anordnung der Atome an der Verbindungsstelle der Kontakte ab, ist zufällig und variiert von Messung zu Messung. In 7.20 b) werden die Messwerte in einem Histogramm aufgetragen. Diese Darstellung hat sich zur Verdeutlichung der Leitwertquantisierung in der Literatur durchgesetzt [199]. Dafür werden die dem Schaubild 7.20 a) zugrundeliegenden Leitwert-Messwerte in einem Histogramm mit 5 *Bins* pro Skalenteil eingeteilt, dies ergibt eine *Bin*-Breite von $0,2G_0$. Dieses Schaubild zeigt die Häufung der Werte um die Vielfachen eines Leitwertquants, was ebenfalls auf die Leitwertquantisierung hinweist. Dass Leitwertquantisierung auftritt, ist ein deutliches Zeichen dafür, dass die MCBJ bricht und nicht Probleme mit der Kontaktierung den Abfall der Leitfähigkeit verursachen.

In Abb. 7.21 sind weitere Leitwertkurven von verschiedenen MCBJs dargestellt. Die Leitwertkurve in a) fällt innerhalb von 0,2 s von $60G_0$ auf null ab. Während der Messung sind $46G_0$ und $27G_0$ Stufen zu erkennen. In b) fällt der Leitwert in ca. 5 s von $80G_0$ auf 0 ab. Bei dieser Kurve ist vor allem interessant, dass der schnelle Abfall des Leitwerts sich ab $43G_0$ verlangsamt und dass bei $1G_0$ eine Stufe sichtbar ist. In der Messung die in c) dargestellt ist, öffnet und schließt sich die MCBJ selbstständig, obwohl die Biegung des

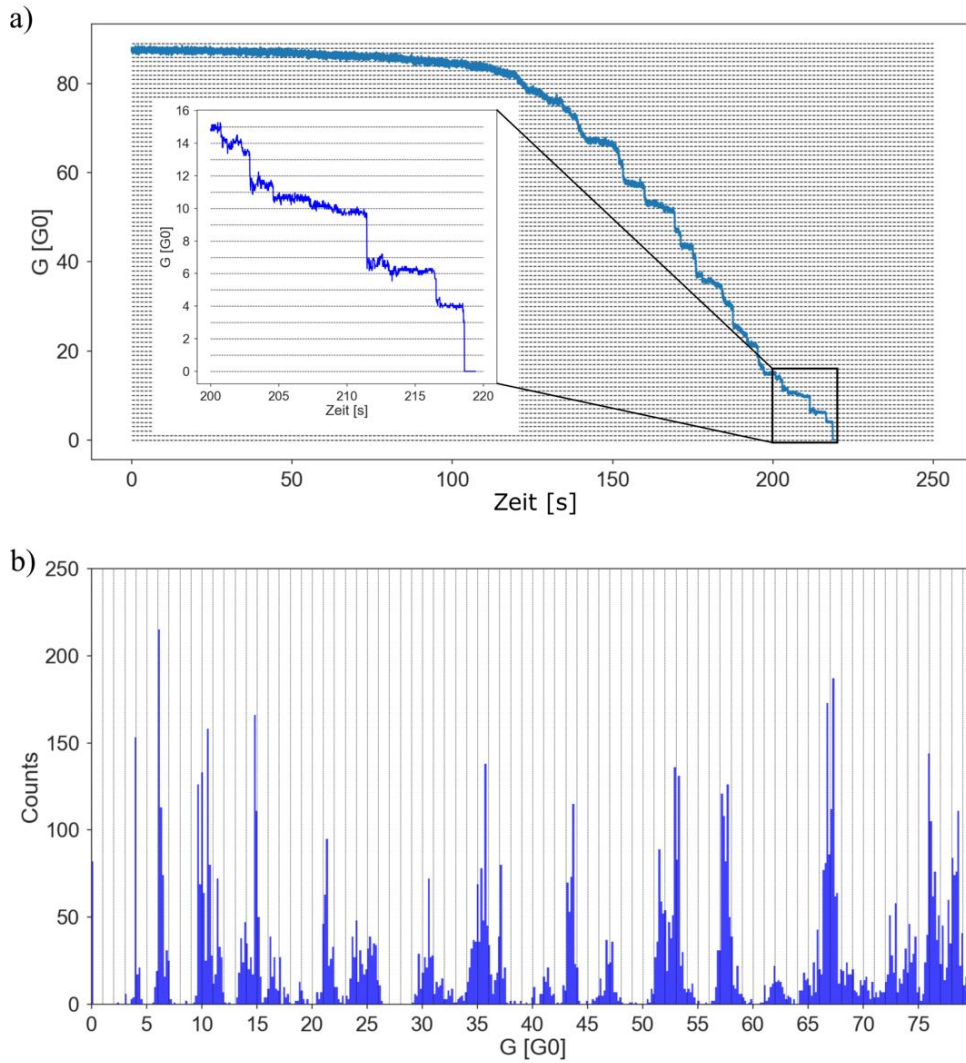


Abbildung 7.20: a) Messung des Leitwerts. Der Faktor des Vorverstärkers beträgt 10^4 . Die Biegung der Probe wird kontinuierlich erhöht. Der Leitwert nimmt erst kontinuierlich, dann stufenförmig ab. In der Vergrößerung wird deutlich, dass der Leitwert vor allem Werte ganzzahliger Vielfacher von G_0 annimmt. b) Messwerte aus a) in einem Histogramm dargestellt. Die Messwerte häufen sich meist um ganzzahlige Vielfache von G_0 , was auf die Leitwertquantisierung hindeutet. Diese Abbildung ist aus [198] entnommen.

7.3 Elektrische und optische Messungen an Bruchkontakten auf Polyimid

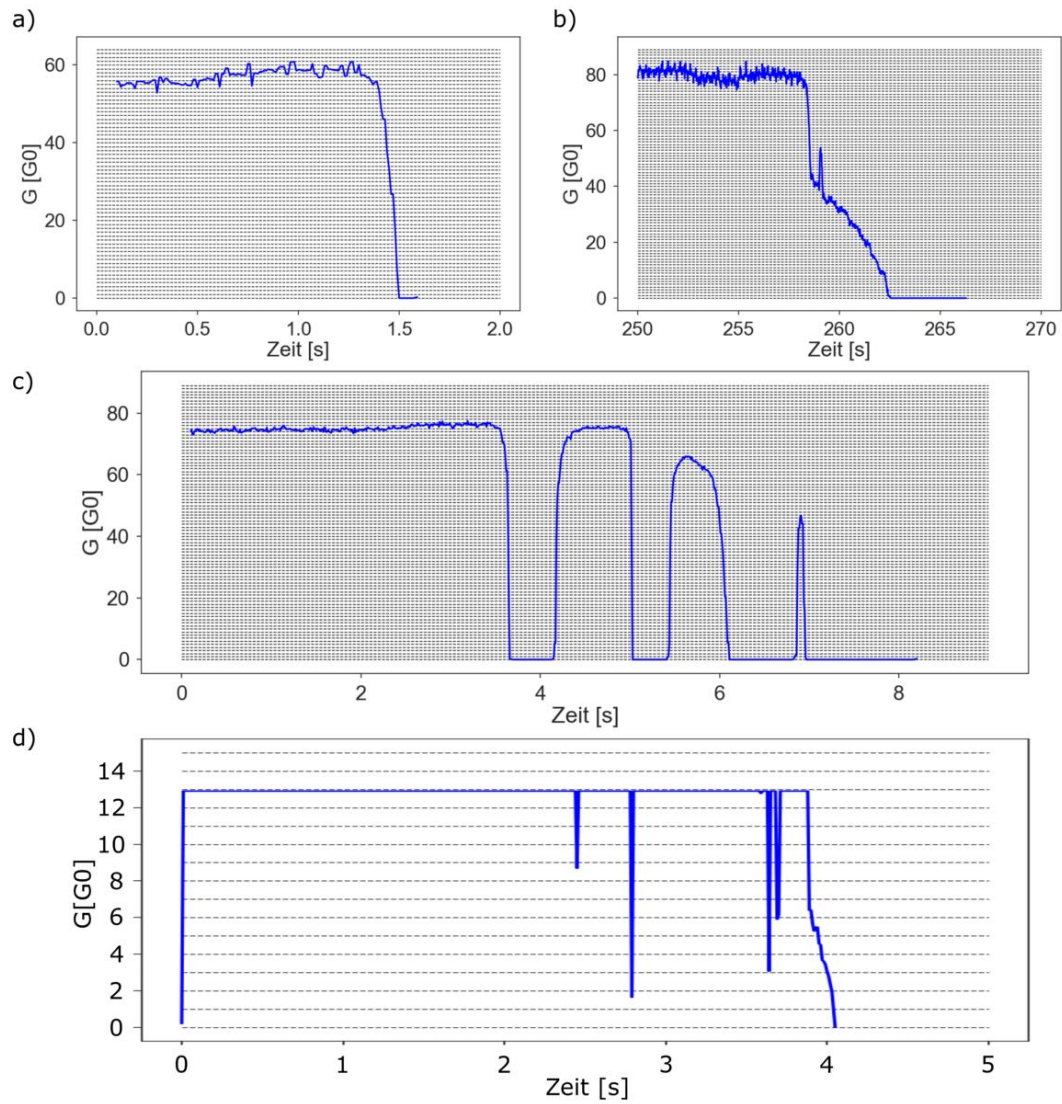


Abbildung 7.21: a) Messung des Leitwerts während die Biegung der Probe kontinuierlich erhöht wird. Der Faktor des Vorverstärkers beträgt für a) bis c) 10^4 . Bei d) ist der Vorverstärkerfaktor 10^5 . Der höhere Verstärkungsfaktor erhöht die Messgenauigkeit für Leitwerte im Bereich von einstelligen G_0 . Allerdings geht das Messgerät ab $13 G_0$ in Überlast.

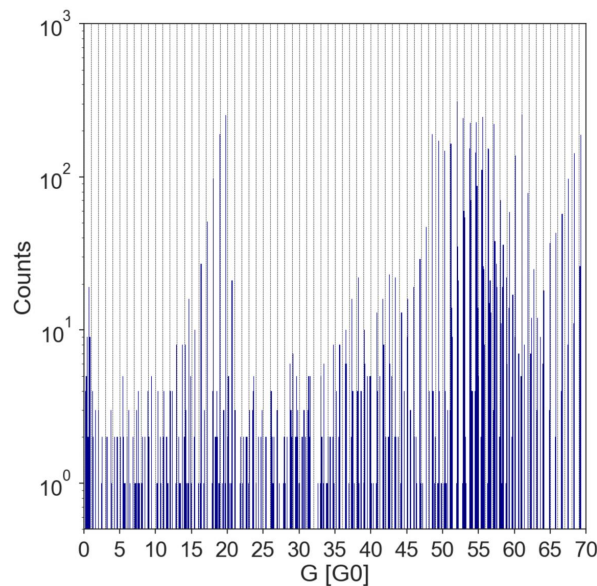


Abbildung 7.22: Histogramm der Leitwerte aus den Messungen, die in Abb. 7.21 und Abb. 7.20 dargestellt sind. Die Binbreite beträgt $0,2 G_0$. Die gestrichelten senkrechten Linien markieren die ganzzahligen Vielfachen von G_0 .

Substrats auch hier kontinuierlich erhöht wird. Es handelt sich höchstwahrscheinlich nicht um Kontaktverluste, die an anderer Stelle auftreten, da an den ansteigenden und abfallenden Flanken Stufen erkennbar sind.

In Abb. 7.22 sind die Messwerte der Messkurven aus Abb. 7.21, Abb. 7.20 und fünf weiteren Messungen, die jeweils einer der gezeigten Messungen ähneln, in einem Histogramm zusammengefasst. Die Werte, bei denen das Messgerät in Überlast ist, sind für die Erstellung des Histogramms herausgefiltert. Das Histogramm zeigt Anhäufungen der Leitwerte bei bestimmten Leitwerten, die Maxima der Anhäufungen sind regelmäßig und äquidistant. In diesem Schaubild liegen die Maxima der Peaks im Histogramm nicht direkt bei den ganzzahligen Vielfachen von G_0 . Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die Werte nicht mit dem Widerstand der Zuleitungen und der Kontaktierung korrigiert wurden und zum anderen auf die ungenügende Eichung des Messgeräts für die hier verwendeten Vorverstärkerstufen. Das Messgerät ist für die 10^8 Verstärkerstufe geeicht. Diese wird im Folgenden für die kombinierten Messungen verwendet. Die Leitwertquantisierung ist mit dieser Verstärkereinstellung nicht messbar. Die hier gezeigten Histogramme unterscheiden sich von denen, die in der Literatur gezeigt werden (wie zum Beispiel in [186]). Diese sind meist mit Daten von mehreren Messungen angefertigt und sind deshalb gefüllter.

Weiterhin werden Leitwertmessungen von Bruchkontakten durchgeführt, bevor und nachdem sie mit Molekülen bedeckt sind. Die 4,4'-Dimercaptostilbenen Moleküle sind in Ethanol gelöst und werden aufgetropft, um sie auf die Bruchkontakte zu applizieren. Die Histogramme der Leitwertmessungen sind in Abb. 7.24 dargestellt. Das Schaubild zeigt zwei Histo-

7.3 Elektrische und optische Messungen an Bruchkontakten auf Polyimid

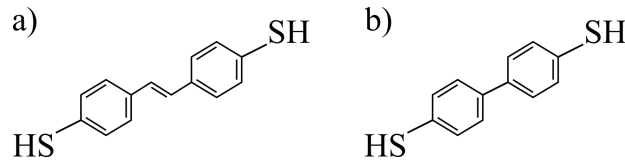


Abbildung 7.23: a) Summenformel von 4,4'-Dimercaptostilbene nach [202]. b) Summenformel von Biphenyl-4,4'-dithiol nach [203].

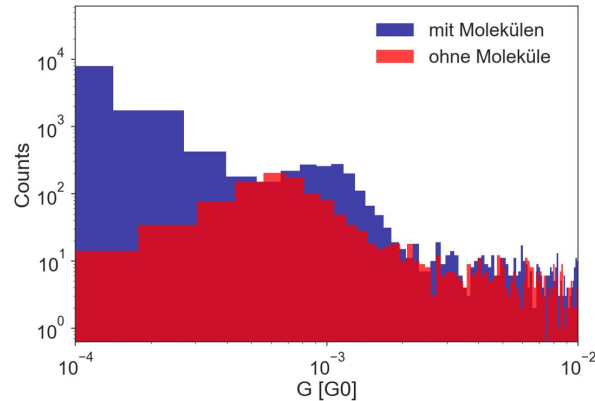


Abbildung 7.24: Histogramme zweier Leitwertmessungen der gleichen MCBJ. Einmal mit (blau) und einmal ohne 4,4'-Dimercaptostilbene Moleküle (rot). Der Vorverstärker ist auf den Faktor 10^8 eingestellt. In beiden Histogrammen ist ein Peak ungeklärter Herkunft um $10^{-3}G_0$ zu erkennen. Das rote Histogramm steigt für kleinere Leitwerte (gegen 10^{-4}), im Gegensatz zum blauen Histogramm, an. Dieser Anstieg kann auf die Anwesenheit von Molekülen in der Lücke zurückgeführt werden.

gramme, eines mit und eines ohne Moleküle in der Lücke. Beide Schaubilder zeigen einen Anstieg der Leitfähigkeit um $10^{-3}G_0$. Die Herkunft dieser erhöhten Leitfähigkeit bei dem Bruchkontakt ohne Moleküle ist ungeklärt, könnte jedoch auf Verunreinigungen der Probe zurückzuführen sein. Das Histogramm der Messung mit Molekülen steigt für noch kleinere Leitwerte ($10^{-3}G_0 - 10^{-4}G_0$) an. Das Histogramm der Messung ohne Moleküle fällt hier ab. Dieser Anstieg kann der Leitfähigkeit eines oder mehrerer Moleküle zugeführt werden. Bei $10^{-4}G_0$ endet der Messbereich, wodurch die genaue Position dieses Peaks nicht bestimmt werden kann. In [200] und [201] wurde die Leitfähigkeit einzelner Biphenyl-4,4'-dithiol Moleküle untersucht, die sich von den hier verwendeten 4,4'-Dimercaptostilbene Molekülen lediglich in der Verbindung der Benzolringe unterscheiden. Die Summenformeln der Moleküle sind in Abb. 7.23 dargestellt. Die Leitwertkurve der Biphenyl-4,4'-dithiol Moleküle zeigen Leitfähigkeiten von $2 \cdot 10^{-4}G_0$ in [200] und $1,7 \cdot 10^{-4}G_0$ in [201]. Diese Messwerte sind Indizien dafür, dass sich in der in diesem Kapitel präsentierten Messung Moleküle in den Lücken der BT Nanoantennen befunden haben. Für die effektive Messung der Leitwertquantisierung ist der Wechsel der Verstärkerstufen zu langsam. Der Aufbau ist zur Messung

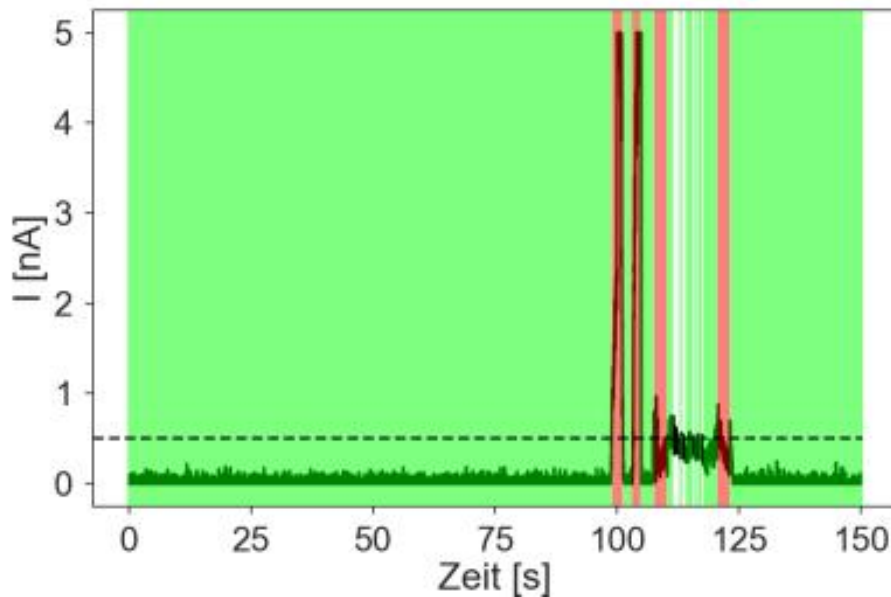


Abbildung 7.25: a) Leitwertmessung einer gebrochenen MCBJ mit 10^8 -facher Vorverstärkung. Die Software (Martin Eberle) kontrolliert den Motor des Gegenlagers. Die Spannung soll bei $0,5 \text{ nA}$ gehalten werden. In grün hinterlegten Bereichen wird die Probe entspannt. In roten Bereichen wird die Biegung erhöht. In weißen Regionen ist der Motor gestoppt. Diese Abbildung ist abgewandelt aus [198] entnommen.

des Leitwerts im Tunnelregime optimiert. Die Motorsteuerung der Biegeeinrichtung wird mit der Strommessung kombiniert. Ein ‚Arduino‘ misst den Strom und steuert die Motoren und somit die Biegung des Substrats. Das Ziel ist, einen gewünschten Stromfluss einzustellen und zu halten, damit Messungen bei definierten Lückengrößen durchgeführt werden können. In Abb. 7.25 ist eine Messung dargestellt, bei der der ‚Arduino‘ einen Strom von $0,5 \text{ nA}$ ansteuert und für mehrere Sekunden hält. Zu Beginn der Messung ist der Abstand der Kontakte der MCBJ so groß, dass kein Tunnelstrom gemessen werden kann. Die Software entspannt die Probe, bis der Strom ansteigt. Nach 100 s steigt die Stromstärke schnell an, bis der Vorverstärker bei 5 nA überlastet wird. Da der Zielstrom überschritten wurde, wird die Laufrichtung des Motors umgekehrt, woraufhin die Stromstärke wieder unter den messbaren Bereich sinkt. Dieser Regelzyklus wiederholt sich noch einmal. Hiernach wird die Stromstärke für 20 s zwischen $0,5 \text{ nA}$ und 1 nA gehalten. Danach fällt der Strom spontan auf null ab und die Messung wird beendet. Diese Messung illustriert die Arbeitsweise der Motorsteuerung und des implementierten *Feedback*. Des Weiteren zeigt die Messung, dass in Tunnelkontakten eine gewisse Dynamik steckt. Zum Beispiel steigt die Stromstärke in den relativ stabilen 20 s nicht an, obwohl die Biegung der Probe reduziert wird. Auch das spontane Abfallen auf null ist ein Beispiel dafür. Nach manuellem Entspannen der Probe konnte wieder Kontakt hergestellt werden. Die MCBJ ist bei dieser Messung nicht zerstört worden. Durch kontinuierliches mechanisches motorgestütztes Regeln ist es möglich, die

7.3 Elektrische und optische Messungen an Bruchkontakten auf Polyimid

Lücke für bis zu 40 s konstant bei Stromstärken zwischen 100 pA und 5 nA zu halten. Mit

$$G_t(d) = G_0 \cdot \exp(-\beta \cdot d) \quad (7.3.1)$$

aus Kapitel 2.5 und

$$G_t(d) = \frac{I}{U_{bias}} \quad (7.3.2)$$

ergibt sich für den Abstand d in Abhängigkeit von dem gemessenen Strom I :

$$d(I) = -\frac{1}{\beta} \cdot \ln\left(\frac{I}{U_{bias} \cdot G_0}\right). \quad (7.3.3)$$

Somit können Lücken zwischen $d(100 \text{ pA}) = 0,59 \text{ nm}$ bis $d(5 \text{ nA}) = 0,36 \text{ nm}$ untersucht werden. Um diesen Bereich auszudehnen, muss die Regelungstechnik weiter optimiert werden. Im Bruchkontakt herrschen aufgrund der angelegten Spannung hohe elektrische Felder. Die Goldatome an der Spitze sind daher relativ mobil. Auf atomarer Ebene verändert sich die Geometrie laufend. Im Tunnelstrom zeigt sich dies durch Drifts und Rauschen. Diese Effekte sind aus der Literatur bekannt. So wird in [204] der Leitwert eines wenige Atome dicken Kabels untersucht und die Fluktuation einzelner Atome nachgewiesen. In [205] wird das Zusammenwachsen von MCBJs unter angelegter Biasspannung beschrieben. Es ist möglich, den Tunnelstrom manuell bei einem für jede MCBJ unterschiedlichen Wert I_{stab} zu stabilisieren. I_{stab} liegt meist zwischen 1 nA und 4 nA. Der Ursprung dieses stabilen Wertes ist nicht hinreichend geklärt. Eventuell wird bei diesem Abstand der Prozess, der in [205] beschrieben wird, durch einen Prozess der den Bruchkontakt öffnet, aufgehoben. Die Art des öffnenden Prozesses ist jedoch unbekannt.

7.3.3 Kombinierte optische und elektrische Messungen

Bei den in diesem Kapitel verwendeten MCBJs liegt die stabile Lückengröße im Bereich zwischen 0,37 nm, $I_{stab} = 5 \text{ nA}$ und 0,59 nm, was einem Tunnelstrom von 100 pA entspricht. Zur Bildgebung wird anschließend der Laserfokus durch die Piezostage über die Probe gescannt. Als Beleuchtung wird ein *continuous wave* (CW) Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm und einer Leistung von 50 μW genutzt. Auf der Probe kommt eine Leistung von 35 μW an. Der Durchmesser des Fokus ($1/e^2$) ist $\sim 300 \text{ nm}$. Damit ist die maximale Energiedichte 49,5 kW cm^{-2} . Die gestreute Intensität wird von einer *avalanche photodiode* (APD) ausgewertet, siehe Abb. 7.18. Bei Abb. 7.26 a) – d) ist die Scan-Richtung vertikal. Bei Abb. 7.26 e) – h) ist die Scan-Richtung horizontal. Die Ausrichtung der Probe ist jeweils identisch. Die Messungen wurden an zwei verschiedenen Tagen aufgezeichnet.

In Abb. 7.26 a) und e) ist die gestreute Leistung pro Pixel von 50 μm mal 50 μm großen Feldern dargestellt. Die Pixelgröße ist bei diesen Bildern 0,785 μm^2 . Diese Bilder werden verwendet um den Bruchkontakt zu lokalisieren. In Abb. 7.26 b) und f) werden jeweils 5 μm auf 5 μm große Bereiche um die Nanoantenne in der MCBJ abgetastet. Bei diesen Bildern ist die Pixelgröße 78,5 nm^2 . Die Integrationszeit pro Pixel beträgt jeweils 50 ms. Zur Illustrierung der Position der MCBJ sind maßstabsgetreue REM-Bilder der MCBJ dem Scan

überlagert. In Abb. 7.26 c) und g) sind die Tunnelstrommessung pro Pixel dargestellt. In beiden dieser Abbildungen fällt auf, dass der Tunnelstrom in den Zeilen ansteigt, in denen sich der Laserfokus in der Nähe der MCBJ befand. In Abb. 7.26 d) und h) sind jeweils die Messwerte einer Linie aus c) bzw. g) dargestellt, die durch die BT führt und senkrecht zur Scanrichtung ausgerichtet ist. Die ausgewählte Linie ist in Abb. 7.26 c) und g) jeweils durch eine blaue Linie markiert. Die Messwerte in Abb. 7.26 d) und h) zeigen ein relativ großes Rauschen. Deshalb wird zusätzlich ein gleitender Durchschnitt (sieben benachbarte Werte) als blaue Kurve dargestellt, um den Trend in den Messdaten zu verdeutlichen. Die Ursache des Rauschens ist höchstwahrscheinlich eine Kombination aus der Mobilität der Goldatome an der Lücke und externe EM-Störsignale.

Aus Abb. 7.26 c) und g) wird ersichtlich, dass der fließende Strom ansteigt, wenn der Laserfokus in der Nähe der MCBJ ist. Die Erhöhung des Tunnelstroms kann zwei Gründe haben: zum einen thermische Ausdehnung der Kontakte [101] und zum anderen durch Photonen induziertes Tunneln, vgl. Kap. 2.5.2. Der Strom ist bei vertikaler Scan-Richtung jeweils in den Spalten erhöht, in denen sich der Laserfokus zu einem Zeitpunkt über der MCBJ befand. Bei horizontaler Scan-Richtung zeigen jeweils die ganzen Zeilen erhöhte Messwerte. Dies ist ein Indiz für einen, im Vergleich zu optischen Prozessen, langsamen Effekt. Dieses langsame Verhalten deutet auf einen thermischen Effekt hin. Alternativ könnte es sich auch um eine Zeitkonstante handeln, die vom Vorverstärker herrührt. Dafür spricht, dass dies unabhängig von der Scan-Richtung auftritt und dass in vergleichbaren Arbeiten eine thermische Ausdehnung der Kontakte oder des Substrats bei der Verwendung von CW-Lasern ausgeschlossen wird [83, 96]. Daher wird dies auch für diese Messung angenommen.

Aus der Auswertung von jeweils einer senkrecht zur Scan-Richtung stehenden Linie (siehe blaue Pfeile in Abb. 7.26 c) und g)) kann die Verstärkung des Tunnelstroms durch die Beleuchtung quantifiziert werden. Die Position der Linie wird jeweils so gewählt, dass es diejenige ist, bei der der Mittelpunkt des Laserfokus direkt über die Nanostruktur in der MCBJ gescannt ist. In Abb. 7.26 d) liegt der Strom ohne Beleuchtung bei 3 nA. Mit Beleuchtung steigt er auf bis zu 8,2 nA. Der gleitende Durchschnitt ist bei 6,4 nA maximal. In Abb. 7.26 h) liegt der Strom ohne Beleuchtung bei etwa 2 nA. Mit Beleuchtung steigt der Tunnelstrom auf maximal 4,4 nA. Der gleitende Durchschnitt ist bei 3,2 nA maximal. Die unterschiedlichen Ströme ohne Beleuchtung sind dadurch zu erklären, dass die MCBJ zwischen den Messungen geschlossen wurde. Die Konfiguration der Atome an der Bruchstelle ist deshalb bei den Messungen unterschiedlich, was zu unterschiedlichen Werten für I_{stab} führt.

Der Strom steigt, unabhängig von der Scan-Richtung, unter Beleuchtung an. Die maximale Erhöhung des Tunnelstroms durch die Beleuchtung ist in 7.26 d) 5,2 nA. In Abb. 7.26 h) beträgt der maximale Anstieg des Stroms 2,2 nA.

In Abb. 7.27 sind zwei weitere Messungen dargestellt, bei denen eine durch Photonen induzierte Erhöhung des Tunnelstroms gemessen werden konnte. Es werden jeweils die 2-D Abbildungen der fließenden Ströme und die Auswertung einer Linie gezeigt. In Abb. 7.27 a) und b) ist eine Messung an der MCBJ aus Abb. 7.26 gezeigt. Der Strom ohne Beleuchtung konnte hier bei 4,5 nA stabilisiert werden. Unter Beleuchtung steigt der Strom um bis zu 2,3 nA an. In Abb. 7.27 c) und d) ist eine Messung an einer anderen MCBJ darge-

7.3 Elektrische und optische Messungen an Bruchkontakten auf Polyimid

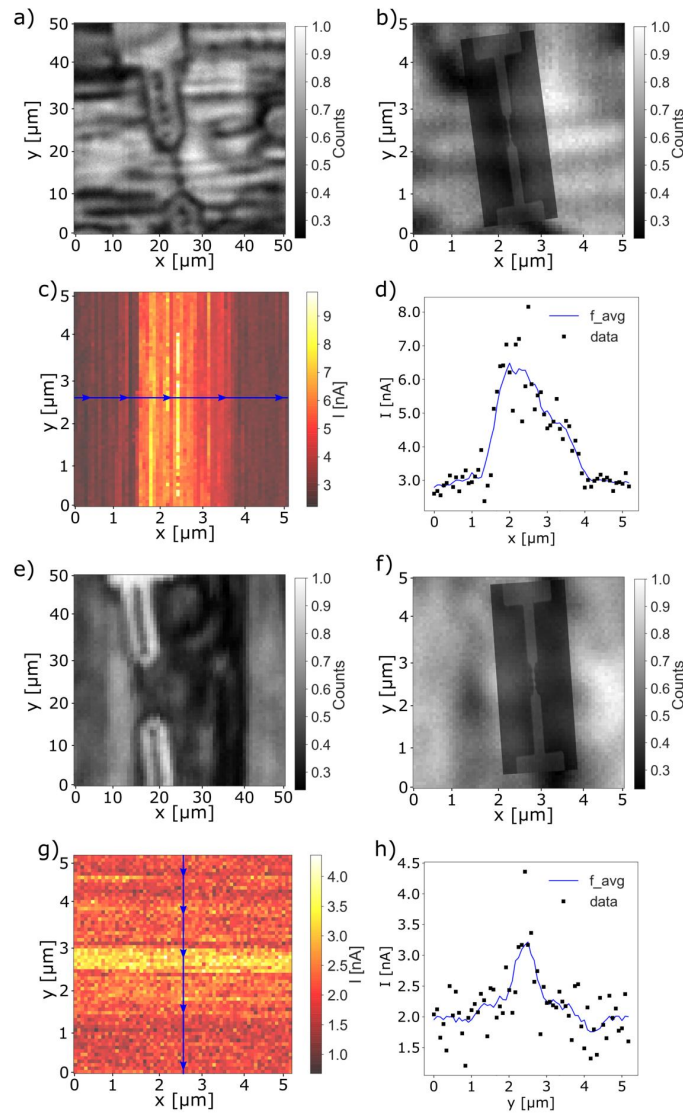


Abbildung 7.26: a) Gestreute Leistung pro Pixel eines $50\ \mu\text{m}$ auf $50\ \mu\text{m}$ großen gescannten Feldes. Die Zuleitungen zu den MCBJs verlaufen vertikal. Zwischen der oberen und unteren Zuleitung ist die MCBJ lokalisiert. b) Scan eines $5\ \mu\text{m}$ auf $5\ \mu\text{m}$ Feld mit der MCBJ im Zentrum des Feldes. Zur Verdeutlichung der Position des Bruchkontakts ist eine REM-Aufnahme überlagert dargestellt. Durch die starke Lumineszenz des PI Substrats ist die Auflösung begrenzt. c) Tunnelstrommessung pro Pixel, zeitlich mit der Messung aus a) korreliert. d) Messwerte einer Linie aus c), diese ist in c) blau markiert. Ein gleitender Durchschnitt ist zusätzlich zu den Datenpunkten dargestellt, um den Trend der Datenpunkte zu verdeutlichen. e) – h) sind analog zu a) – d). In e) – h) ist die Scan-Richtung horizontal. Diese Messungen wurden an derselben MCBJ, jedoch an einem anderen Tag aufgenommen.

stellt. Diese MCBJ konnte zwischen 0,1 nA und 0,2 nA stabilisiert werden. Die Lücke ist in diesem Fall mit 0,55 nm um etwa 0,1 nm größer als in den restlichen Messungen. Unter Beleuchtung steigt der fließende Strom um ca. 0,1 nA an. Diese MCBJ wurde nach dieser Messung zerstört.

Die begrenzte Anzahl der Messwerte lässt dennoch die Vermutung zu, dass mit kleiner werdender Lücke der durch Beleuchtung zusätzlich induzierte Strom ansteigt. Zum Vergleich mit Literaturwerten wird der Mittelwert der induzierten Ströme ermittelt. Der Mittelwert der maximalen Vergrößerungen ist 2,4 nA. Der Mittelwert der Vergrößerung der gleitenden Mittelwerte beträgt 1,6 nA.

Aus der Literatur sind Experimente bekannt, die eine Abhängigkeit zwischen Beleuchtung einer MCBJ und deren Leitwert herstellen. In [96, 206] wird die Leitfähigkeit von MCBJs, deren Leitwert unbeleuchtet $1 G_0$ beträgt, untersucht. Werden die MCBJs mit Laserlicht beleuchtet, steigt der Leitwert an. Dies wird auf ein Zusammenspiel von plasmonen- und photonenassistiertem Ladungstransport zurückgeführt. In [207] wird die Vergrößerung des Leitwerts in einer Metall-Molekül-Metall-Junction durch SPPs nachgewiesen. Aus der dem Autor bekannten Literatur ist das Experiment aus [83] dem Experiment, das in diesem Kapitel beschrieben wird, am ähnlichsten. Unterschiede in [83] sind, dass keine plasmonischen Nanostrukturen in die MCBJ integriert sind. Es wird ein 785 nm Laser verwendet und die Lücken sind mit ca. 0,2 nm wesentlich kleiner. Gemeinsamkeiten der Experimente sind das PI Substrat, die Verwendung eines CW-Lasers und die Energiedichte im Fokus. In [83] wird für eine eingestrahlte Laserleistung von $4,5 \text{ kW cm}^{-2}$ ein Fotostrom von ca. 1,5 nA bestimmt. Trotz wesentlich größerer Lücke ist der zusätzliche Strom in dem hier präsentierten Experiment gleich groß bis größer. Dies ist ein Indiz dafür, dass lokalisierte Oberflächenplasmonen die Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen weiter erhöhen. Weitere Experimente sind vonnöten, um dies zu bestätigen.

7.3.4 Optische Messungen mit 785 nm Laser

Die direkte Untersuchung der plasmonischen Eigenschaften mit dem 488 nm Laser ist nicht möglich. Die Photolumineszenz des PI-Substrates ist wesentlich heller als das Signal der Nanostruktur in der MCBJ, siehe Abb. 7.26 a). Aufgrund dessen wurde ein CW-Infrarot-Laser mit 785 nm Wellenlänge von Kai Braun beschafft. Die Fluoreszenz von PI fällt bei dieser Wellenlänge auf unter 1 % ab. Erste Testmessungen zeigen, dass die Nanostrukturen in der Mitte der Bruchkontakte mit dieser Beleuchtung lokalisierbar sind, siehe Abb. 7.28. Aus technischen Gründen war zu dieser Zeit keine Leitwertmessung möglich. Bei der Biegung der Probe wurde deshalb auf Erfahrungswerte zurückgegriffen. Weitere Messungen waren im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

7.3 Elektrische und optische Messungen an Bruchkontakten auf Polyimid

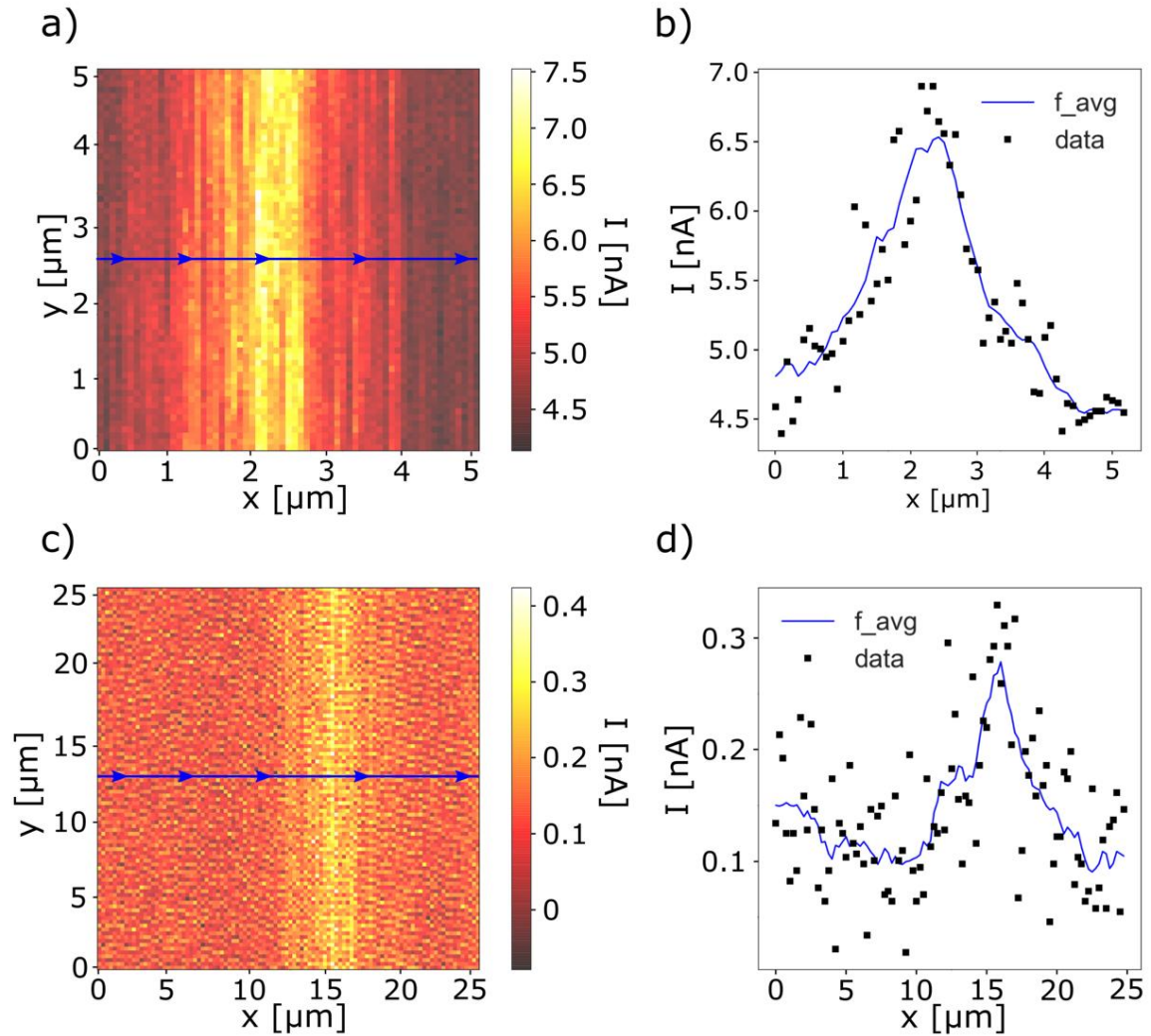


Abbildung 7.27: a) Messung des Tunnelstroms pro Pixel beim Scan über die MCBJ aus Abb. 7.26. b) Messwerte einer Linie aus a) (blaue Linie in a)). Als blaue Kurve ist ein gleitender Durchschnitt dargestellt. c) Messung des Tunnelstroms pro Pixel beim Scan über eine andere MCBJ. Es handelt sich hierbei um eine vorbereitende Messung (großes Scan-Feld). Die Erhöhung des Tunnelstroms wird dennoch deutlich. d) Messwerte einer Linie aus c) (blaue Linie in c)). Als blaue Kurve ist ein gleitender Durchschnitt dargestellt.

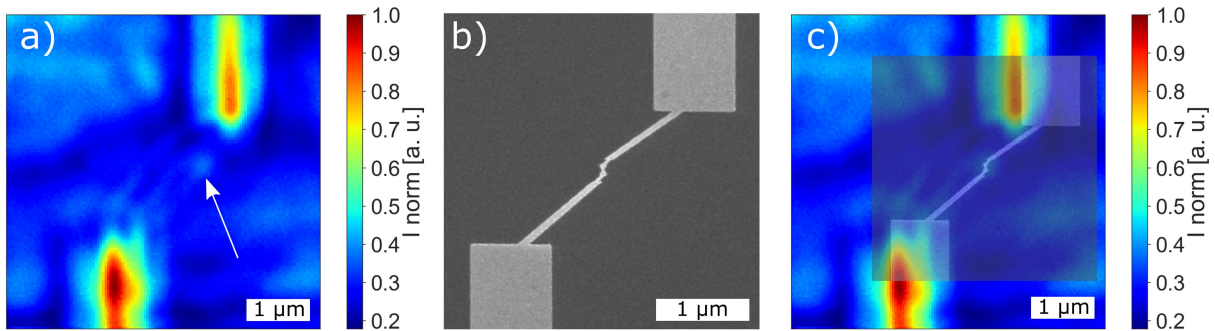


Abbildung 7.28: a) Bild einer MCBJ mit schrägen Zuleitungen, aufgenommen mit dem konfokalen Mikroskop (128 x 128 Pixel, 5 ms Integrationszeit pro Pixel). Die Probe ist gebogen. Aus technischen Gründen konnte kein Leitwert gemessen werden. b) REM-Bild der MCBJ. c) Maßstabgerechte Überlagerung von a) und b). Diese Abbildung ist aus [198] entnommen.

7.4 Herstellung von Bruchkontakten auf flexiblem Glas

Um die Lumineszenz des PI vollständig zu eliminieren, wird ein alternatives Substrat verwendet. Bei diesem Substrat soll keine Lumineszenz auftreten, sodass alle Laserwellenlängen zur Untersuchung der Strukturen eingesetzt werden können. Außerdem soll das Substrat eine glatte Oberfläche aufweisen, biegsam sein und eine sehr geringe Leitfähigkeit aufweisen.

Das flexible Aluminium-Silikat-Glas ‚AS 87 eco‘ von ‚Schott‘ erfüllt auf dem Papier diese Anforderungen [111]. Außerdem ist es im optischen Spektralbereich transparent. Ihre Biegsamkeit erhalten die Gläser durch das Implantieren von Kaliumionen. Diese werden durch Diffusion in das Glas eingebracht. Die Implantationsdichte ist deshalb an der Oberfläche des Glases am höchsten und nimmt mit zunehmender Tiefe ab. Darum sollte die Oberfläche bei der Fabrikation der MCBJ nicht durch einen Ätzprozess angegriffen werden, da sonst Bereiche mit hoher Fremdatomdichte entfernt werden und die Flexibilität des Glases sinkt. Des Weiteren muss der Einsatz von Laugen bei der Fabrikation minimiert werden. Diese lösen die implantierten Atome aus dem Glas heraus. Ebenfalls sollten Temperaturen über 200 °C vermieden werden, da ab dieser Temperatur die Ionen verstärkt aus dem Glas diffundieren.

Die gelieferten Glassubstrate erfüllten die Spezifikation in Hinblick auf die Biegsamkeit nicht. Die Substrate versagen bei etwa der Hälfte der erwarteten maximalen Biegung. Im Rahmen dieser Arbeit war es aufgrund dessen nicht möglich, eine MCBJ auf diesen Substraten zu brechen, da das Glas zuerst bricht. Nichtsdestotrotz wurde ein Herstellungsverfahren für die Fabrikation von MCBJs auf diesen Glassubstraten entwickelt. Dieser Prozess kommt ohne Ätzen, fluoreszierende Polymere, Laugen und Temperaturen über 150 °C aus. Der Prozess ist schematisch in Abb. 7.29 dargestellt.

Die MCBJs müssen weiterhin vom Substrat erhöht hergestellt werden und eine freistehende Sollbruchstelle aufweisen. Als Kernstück der Fabrikation wird eine selbstjustierende Dop-

7.4 Herstellung von Bruchkontakten auf flexiblem Glas

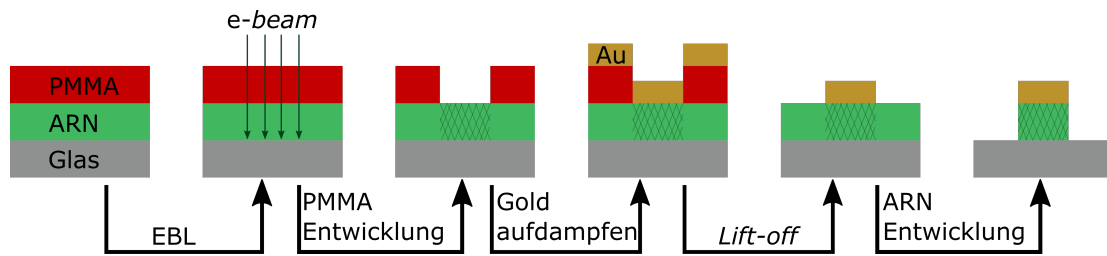


Abbildung 7.29: Schematische Darstellung des selbstjustierenden EBL-Prozesses. Auf das Substrat wird ein Negativ- und ein Positivlack aufgebracht. Die EBL belichtet beide Lacke. Zunächst wird der obere Positivlack entwickelt. Gold wird aufgedampft und ein *Lift-off* durchgeführt. Dann wird der Negativlack entwickelt.

pelbelichtung gewählt [208]. Hierbei wird ein elektronensensitiver Negativlack ‚SX ARN 8200/4, Allresist‘ mittels Rotationsbeschichtung auf die Probe appliziert und getrocknet. Dann wird PMMA als Positivlack aufgeschleudert. Zuletzt wird ein leitfähiges Polymer (‚Electra 92‘, ‚Allresist‘) als leitende Schicht aufgebracht. Die Parameter sind in Anhang A aufgelistet. Mit EBL werden MCBJs belichtet. Die Lacke sind so gewählt, dass sie bei einer ähnlichen Dosis vollständig belichtet sind. Genau so, dass der Negativlack minimal unterbelichtet bleibt, wenn der Positivlack bereits vollständig belichtet ist. Nach der EBL wird das PMMA entwickelt. Als Entwickler wird – abweichend zum Standardprozess – eine Wasser-Isopropanol-Mischung (3:7) verwendet. Dieser Entwickler wird gewählt, da das MIBK im Standardentwickler den unbelichteten Negativlack löst. Die Probe wird metallisiert und ein *Lift-off* durchgeführt. Danach wird der Negativlack entwickelt. Es resultieren Leiterbahnen mit einer definierten Sollbruchstelle auf einem Podest aus Negativlack. Aufgrund der minimalen Unterbelichtung des Negativlacks sind die belichteten Strukturen im Negativlack kleiner als die im Positivlack. Dies sorgt für einen Überhang der Goldstrukturen, siehe Abb. 7.30. Aus der Größe des Überhangs kann die Länge der freistehenden Brücke um die Sollbruchstelle abgeschätzt werden. Sie ist mit ca. 500 nm etwas geringer als bei den Stahl-PI-Substraten.

Um die MCBJ auf den flexiblen Glassubstraten mittels REM abzubilden, muss die MCBJ kontaktiert sein oder eine leitfähige Schicht die Oberfläche der Probe bedecken. In der Abbildung 7.30 wurde eine ca. 10 nm dicke Goldschicht aufgebracht. Damit ist es möglich, hochauflösende Bilder aufzunehmen. Kleine Details der Strukturen können allerdings von der Goldschicht abgedeckt werden. Die Proben sind nach der Bildgebung unbrauchbar, da die Goldschicht nicht mehr zu entfernen ist, ohne dabei die Strukturen zu zerstören. Sollen die Proben erhalten bleiben, kann das leitfähige Polymer ‚Elektra 92‘ aufgeschleudert werden. Für hochauflösende Bilder mit hoher Vergrößerung ist dieses Polymer ungeeignet. Zum einen treten Aufladungseffekte auf und zum anderen wird das Polymer zerstört und kann dann nicht mehr von der Probe entfernt werden. Weitere MCBJs auf flexiblem Glas, die mit diesem Prozess hergestellt wurden, sind in Abb. 7.31 dargestellt. Die makroskopischen Kontakte werden wie im obigen Abschnitt mittels UVL definiert. Es werden

7 Nanostrukturen mit ultra-kleinen Lücken durch MCBJs

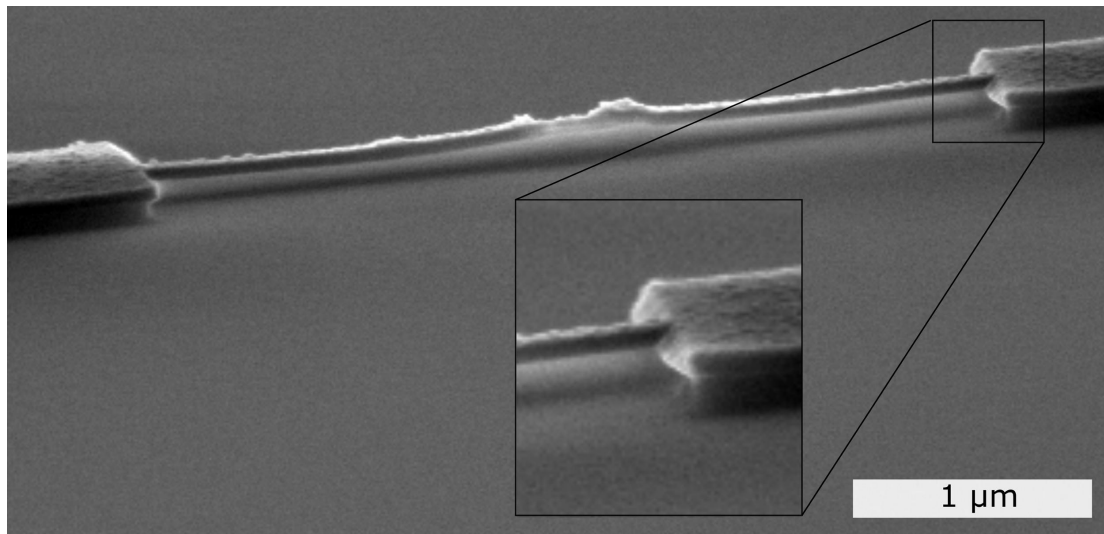


Abbildung 7.30: REM-Aufnahme einer MCBJ auf flexiblem Glassubstrat und Negativlack-Podest. Der Überhang der Goldleiterbahn über dem Podest ist vor allem im Detailbild zu erkennen.

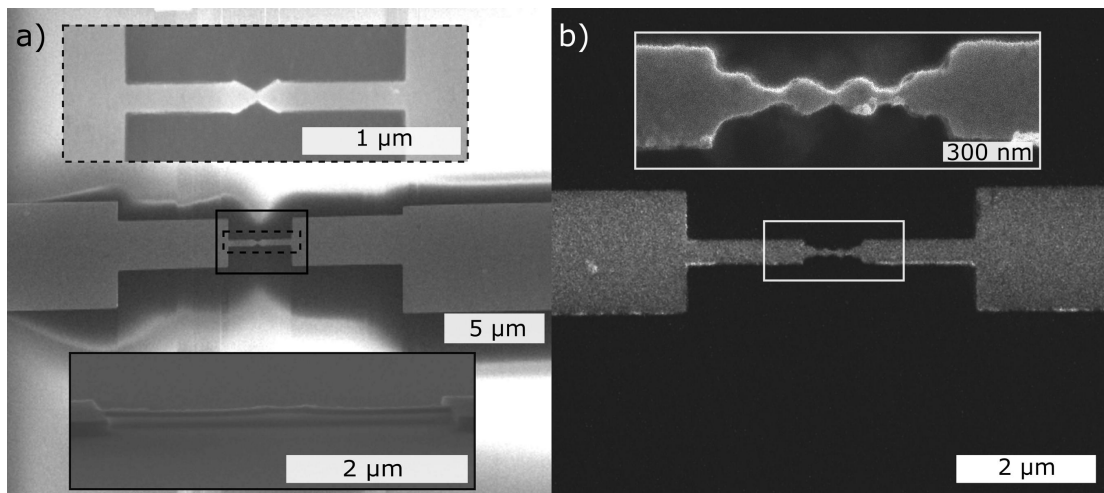


Abbildung 7.31: REM-Aufnahmen von MCBJs auf flexiblen Glassubstraten und Podest aus Negativlack. a) Klassisches MCBJ Design. Obere Detailaufnahme: Draufsicht auf die Sollbruchstelle. Untere Detailaufnahme: REM-Aufnahme der Sollbruchstelle unter einem Winkel von 80°. b) MCBJ mit BT Antenne an der Sollbruchstelle. BT ist an der Basis kontaktiert. Obere Detailaufnahme: Draufsicht auf die Sollbruchstelle. Untere Detailaufnahme: REM-Aufnahme der Sollbruchstelle unter einem Winkel von 80°.

7.4 Herstellung von Bruchkontakten auf flexiblem Glas

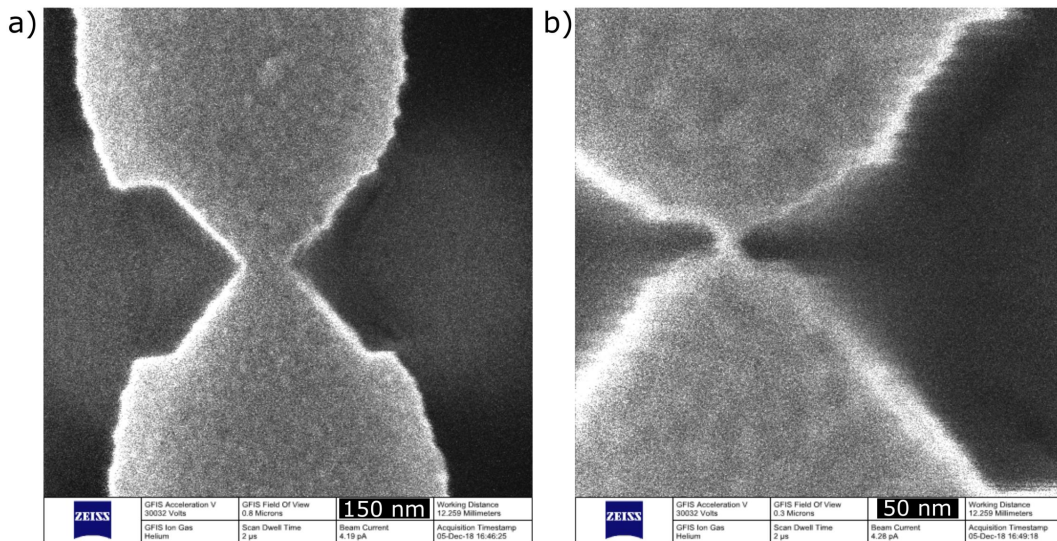


Abbildung 7.32: a) MCBJ auf flexiblem Glassubstrat und Negativlackpodest, die Sollbruchstelle ist durch HeFIB-Ätzen erzeugt. b) Minimierung des Kontakts der MCBJ aus a) durch weiteres HeFIB-Ätzen auf 13 ± 1 nm.

metallionenfrie Entwickler für die Entwicklung des UV-Lacks genutzt. Diese greifen das Glas nicht an, und die Flexibilität bleibt erhalten.

Der verwendete Negativlack ist im belichteten Zustand glasartig und lösemittelbeständig. Er verhält sich, im Gegensatz zu PI, unauffällig gegenüber Ionenexposition. Die MCBJs können somit nachträglich durch HeFIB-Ätzen modifiziert werden. Auf diese Weise kann die Geometrie der BT nachträglich verfeinert und an der Sollbruchstelle ausgedünnt werden, siehe Abb. 7.32. So kann potenziell die geringe Biegsamkeit der Substrate ausgeglichen werden. Das Ätzen mit der HeFIB ermöglicht es, MCBJs, die mit ITO-Zuleitungen versehen sind, herzustellen. Dieser Prozess wird im Folgenden vorgestellt.

7.4.1 MCBJ mit ITO-Leiterbahnen auf flexiblem Glas durch HeFIB-Ätzen

Wie im letzten Abschnitt gezeigt, kann HeFIB-Ätzen zum Strukturieren der MCBJs verwendet werden. Wird der Herstellungsprozess aus dem letzten Abschnitt abgewandelt, können MCBJs hergestellt werden, bei denen die Nanostruktur an der Sollbruchstelle mit transparenten Kontakten versehen ist. Das Verfahren ist in Abb. 7.33 dargestellt. Es wird der selbstjustierende Doppelbelichtungsprozess aus dem vorigen Unterkapitel verwendet. Die Belichtungsgeometrie eines klassischen Bruchkontakts kommt zum Einsatz, siehe Abb. 7.31 a). Nach der Entwicklung des PMMA wird zuerst eine 20 nm bis 30 nm dicke ITO-Schicht und dann eine 30 nm dicke Goldschicht aufgedampft. Nach dem *Lift-off* wird der Negativlack entwickelt. Das ITO wird mit einer milden KOH-Lösung teilweise geätzt, sodass es unter der Sollbruchstelle vollständig entfernt ist. Durch das Ätzen mit

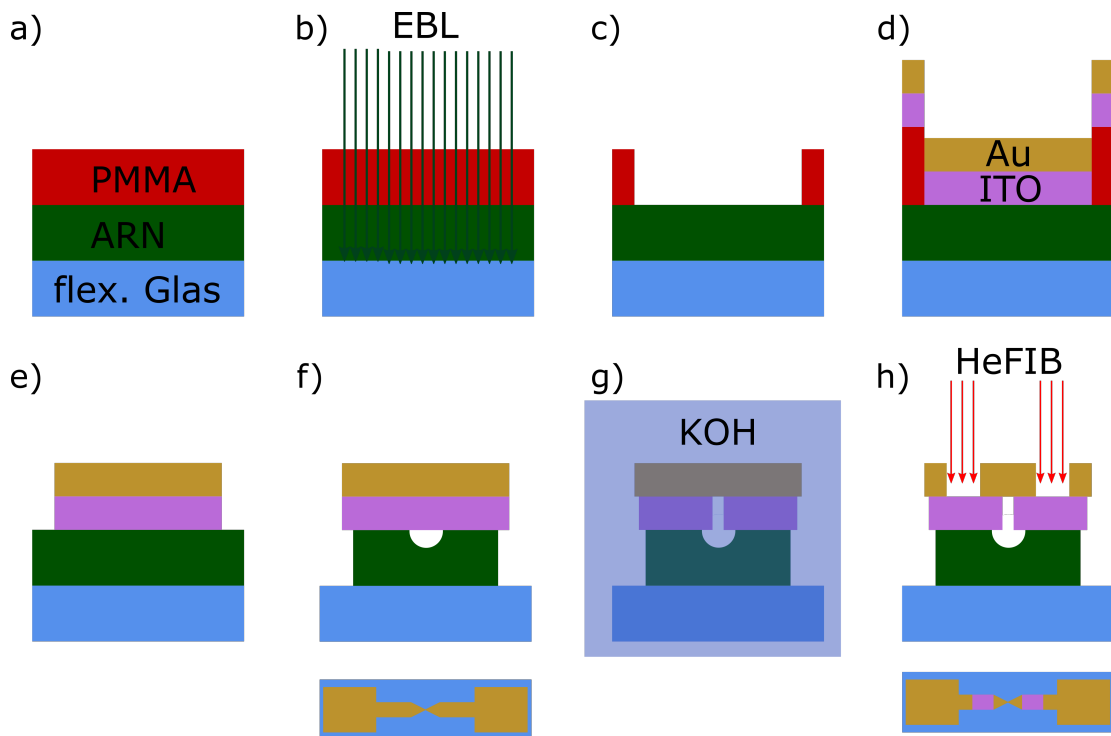


Abbildung 7.33: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses der MCBJ mit ITO-Zuleitungen durch HeFIB-Ätzen. a) Flexibles Glassubstrat mit ‚SX ARN 8200/4‘ (Negativlack) und PMMA (Positivlack) beschichtet. b) EBL. c) Entwicklung des PMMA. d) Aufdampfen von ITO und Gold. e) *Lift-off*. f) Entwicklung des Negativlacks. g) Nasschemisches Ätzen des ITO mit KOH. Das ITO wird dabei nur direkt unter der Sollbruchstelle vollständig entfernt. h) HeFIB-Ätzen der Goldzuleitung um die Sollbruchstelle herum.

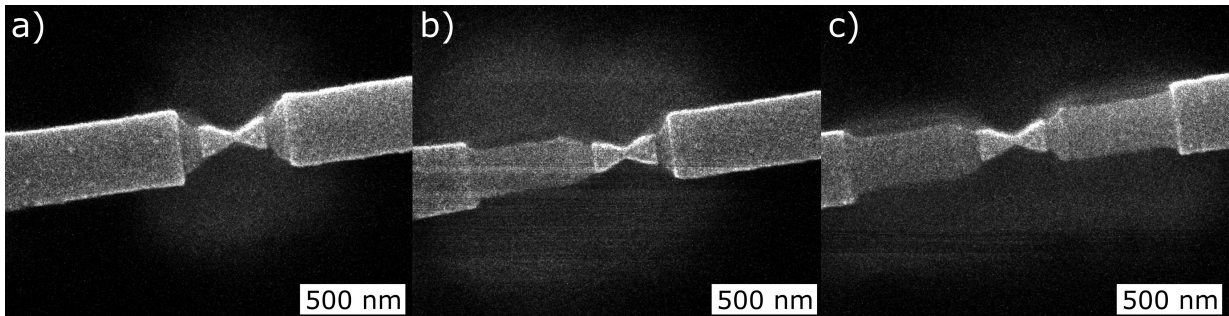


Abbildung 7.34: HIM-Aufnahmen des HeFIB-Ätzprozesses zur Fabrikation von sanduhrförmigen Nanostrukturen an der Sollbruchstelle mit ITO-Zuleitungen. a) Definieren der sanduhrförmigen Struktur durch Entfernen des Goldes links und rechts von ihr. b) Entfernen des Goldes von der Leiterbahn links der BT. c) Entfernen des Goldes von der Leiterbahn rechts der BT.

dem HeFIB des HIM werden jeweils 600 nm des Goldes der Leiterbahnen links und rechts der Nanostruktur entfernt, siehe Abb. 7.34. Dadurch entsteht eine sanduhrförmige Nanostruktur, die mit ITO-Zuleitungen kontaktiert ist. Die Längen der Zuleitungen, die vom Gold befreit werden, sind so gewählt, dass in der Detektionsfläche der Dunkelfeldmessung lediglich die Nanostruktur aus Gold besteht.

7.5 Optische Messungen an MCBJs auf flexiblem Glas

Wie bereits im Kap. 7.1 gezeigt, funktioniert die Entkopplung der Nanostrukturen von den ITO-Leiterbahnen sehr gut. Um dies zu validieren, werden MCBJs mit einer Lücke hergestellt. Hierzu wird zunächst eine sanduhrförmige Nanostruktur erstellt. Das Gold wird in einem Radius von 600 nm um die Nanostruktur herum von den Leiterbahnen entfernt. Dann wird die Nanostruktur durch einen HeFIB Linienschnitt in eine BT geschnitten. Dies ist schematisch in Abb. 7.35 a) dargestellt. In Abb. 7.35 b) und c) sind HIM-Bilder von zwei MCBJs mit einer HeFIB geschnittenen Lücke und ITO-Zuleitungen dargestellt. Die Lücke beträgt in b) 12 nm und in c) ca. 5 nm. Von den Strukturen aus 7.35 b) und c) werden jeweils Reflexionsdunkelfeldspektren aufgenommen. Der Schlitz des Spektrometers wird auf 120 μm eingestellt. Die Detektionsfläche mit dem 100fach Objektiv auf der Probenebene beträgt 1,2 μm auf 1,2 μm . Als Belichtungszeit werden 5 s gewählt und es wird über fünf Spektren gemittelt. Der Suchalgorithmus der Messsoftware kann nicht verwendet werden, da die Suche in x-y-Richtung durch das Streulicht der Zuleitungen gestört wird. Die automatische Fokussierung findet die Position, an der die Nanostruktur im Fokus ist, nicht verlässlich. Dies liegt an dem System von transparenten Schichten unter der Nanostruktur. Die Grenzflächen und die Flanken des Podests aus Negativlack streuen, wenn sie im Fokus sind, heller als die Nanostruktur. Folglich wird die Positionierung der Nanostruktur und die Fokussierung manuell durchgeführt. Dies senkt die Reproduzierbarkeit der Messungen, was sich vor allem an den Intensitäten der Moden widerspiegelt, vergleiche Abb. 7.36 a) und

7 Nanostrukturen mit ultra-kleinen Lücken durch MCBJs

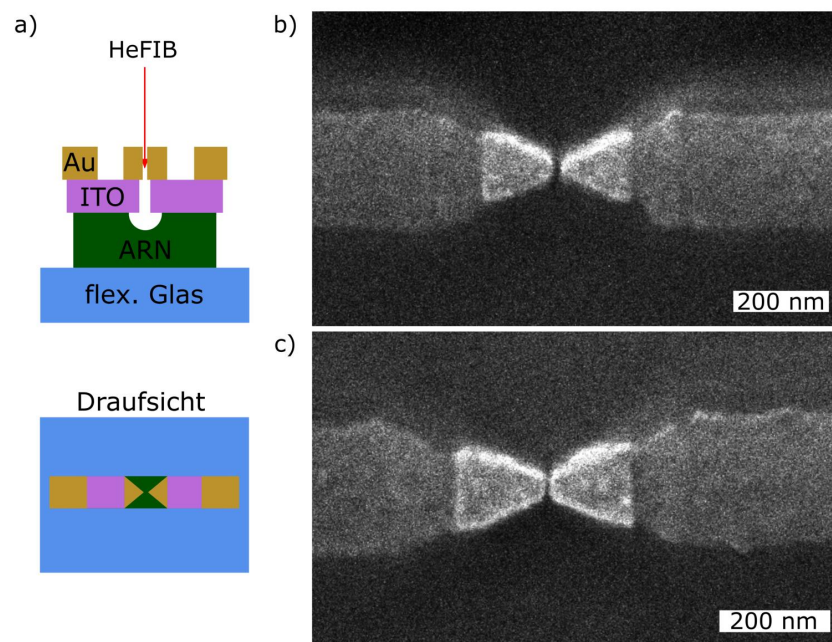


Abbildung 7.35: a) Schematische Seiten- und Draufsicht einer mittels HeFIB geschnittenen BT mit ITO-Zuleitung. b), c) HIM-Aufnahmen von BTs, hergestellt wie in Abb. 7.33 gezeigt. Die Lücken werden durch HeFIB-Ätzen definiert. Die BT in b) hat eine Lücke von 12 nm, diejenige in c) hat eine Lücke von 5 nm.

b). Die Positionen der Peaks bleiben relativ konstant. Die Kopplungsmode (rechter Peak) des Spektrums aus Abb. 7.36 a) liegt bei 835 nm und ist zum Kopplungspeak der Struktur aus Abb. 7.36 b), der bei 745 nm liegt, um 90 nm rotverschoben. Dies resultiert aus der wesentlich kleineren Lücke der Struktur in a) im Vergleich zu der in b) (5 nm und 12 nm). Eine weitere Mode ist in Abb. 7.36 a) bei 495 nm und in Abb. 7.36 b) bei 610 nm. Für die Basismode sind diese Peaks tendenziell zu weit im kurzwelligen Spektrum. Es könnte sich jedoch um die *Anti-bonding*-Mode handeln. Bei dem Peak um 495 nm (Abb. 7.36 a)) könnte es sich auch um den Peak ungeklärter Herkunft aus Kap. 6 handeln, der bei Nanoantennen auftritt, die mittels HeFIB-Ätzen hergestellt werden. Warum die Basismode in diesem Spektrum nicht auftritt, ist eine offene Frage. Elektrische und kombinierte optische und elektrische Messungen konnten nicht durchgeführt werden, da die Glassubstrate bislang brachen, bevor dies die MCBJs taten. Die Transparenz der Proben bietet eine weitere Möglichkeit, wie ultra-kleine Lücken generiert und diese gleichzeitig optisch untersucht werden können. Einen Ausblick auf diesen Innovationsschritt bietet das folgende Kapitel.

7.6 Von der Break junction zur Strain junction

Im Falle von MCBJs wird ein vorhandener elektrischer Kontakt an einer Sollbruchstelle mechanisch gebrochen. Der Abstand zwischen den Kontakten wird mechanisch moduliert und im Falle von Abständen unter 1 nm mittels Tunnelstrommessungen quantifiziert.

Bei *mechanically controllable strain junctions* (MCSJs) soll dieses Prinzip umgekehrt werden. Durch die Biegung des Substrats soll eine vorhandene Lücke verkleinert werden, bis ein Kontakt entsteht. Hierzu werden Strukturen wie in Abb. 7.35 b) hergestellt. Die Proben werden in die Biegeapparatur aus Kap. 7.3.1 eingebaut. Jedoch zeigt nun die strukturierte Seite der Probe in Richtung des mittleren Stempels. Es ist deshalb nötig, den Stempel so zu modifizieren, dass er lediglich auf die Ränder der Probe drückt und nicht die Zuleitungen und die *Strain junction* beschädigt. Da die Ausrichtung der Probe umgekehrt ist, resultiert aus einer vergrößerten Biegung eine Verkleinerung der Lücke. Wenn das Substrat weit genug gebogen wird, kommen die Kontakte in Berührung.

Da die flexiblen Glassubstrate transparent sind, können weiterhin optische Messungen durch das Substrat und während des Biegens durchgeführt werden. Der entscheidende Faktor, wie weit die MCSJ gebogen werden muss, um Lücken im quantenmechanischen Regime zu erzeugen, ist die Lückenbreite vor dem Biegeprozess. Je kleiner die initiale Lücke, desto weniger Stempelweg wird benötigt. Deshalb muss die Lücke durch HeFIB-Ätzen erstellt werden. Der Zusammenhang zwischen dem Stempelweg s und der Lückenbreite d wird aus Gleichung 2.5.3 bestimmt. Die Gleichung lautet:

$$d(s) = 6t \cdot \xi \frac{l_{\text{ätz}}}{l_{CS}^2} \cdot s. \quad (7.6.1)$$

Typische Werte für MCBJs auf flexiblem Glas sind: für die Probendicke $t = 105 \mu\text{m}$, Länge der Unterätzung $l_{\text{ätz}} = 200 \text{ nm}$, der Abstand der Gegenlager $l_{CS} = 6 \text{ cm}$ und für den Korrekturfaktor $\xi = 2$, wobei ξ von den Stahl-PI-MCBJs übernommen wurde. Das ξ

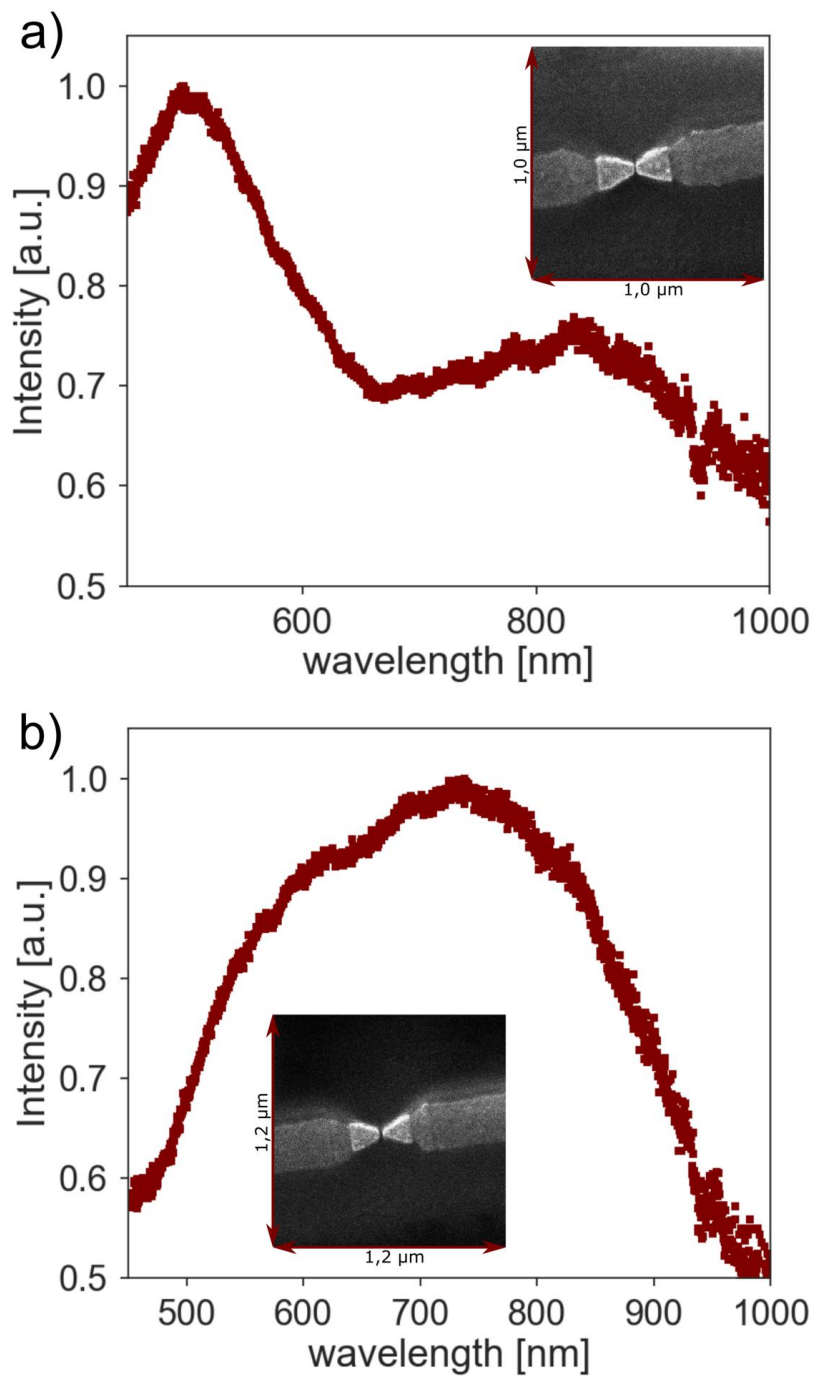


Abbildung 7.36: a) Reflexionsdunkelfeldspektrum der Antenne aus Abb. 7.35 c). b) Reflexionsdunkelfeldspektrum der Antenne aus Abb. 7.35 b).

der Glas-MCBJs kann bestimmt werden, wenn diese brechen und elektrische Messungen durchgeführt wurden. Die Länge der Unterätzung ist aus dem Überhang aus Abb. 7.30 abgeschätzt. Werden diese Werte in Gleichung 7.6.1 eingesetzt, kann der Stempelweg berechnet werden, der benötigt wird, um eine gegebene Lücke der *Strain junction* zu schließen. Die minimale Lückengröße, die mit HeFIB-Ätzen hergestellt werden kann, ist ~ 3 nm groß. Soll diese Lücke geschlossen werden, muss der Stempel um $s = 4$ cm bewegt werden. Da die Glassubstrate meist bei einem Stempelweg von 1 cm brechen, muss das Probedesign optimiert werden. Die Größe $l_{\text{ätz}}$ kann in der Fabrikation modifiziert werden. Kann die Länge der freistehenden Brücke auf $1 \mu\text{m}$ vergrößert werden, kann eine 3 nm große Lücke mit einem Stempelweg von 0,9 cm geschlossen werden. Vorversuche wurden durchgeführt, jedoch hat auch hier das Versagen der Glasproben den Erfolg des Experiments verhindert.

7.7 Diskussion

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass mechanisch kontrollierbare Bruchkontakte ein probates Mittel sind, um sub-1 nm Lücken zwischen Nanostrukturen zu erzeugen. Die optische Entkopplung der Nanostrukturen von den Kontaktierungen ist für mehrere Geometrien und Substrate in verschiedenen Graden gelungen. Es kann zudem gezeigt werden, dass es möglich ist, die Bruchkontakte in den Fokus eines konfokalen Mikroskops zu bringen und kombinierte optische und elektrische Messungen durchzuführen. Das Integrieren der Nanostrukturen in die MCBJs stellt eine Erweiterung des Standes der Forschung dar. Für elektrische Messungen sind MCBJs auf Stahl-PI-Substraten geeignet, wobei die Fluoreszenz des PI den Aussagewert der optischen Messungen stark limitiert. Durch die elektrischen Messungen kann Leitwertquantisierung beobachtet werden. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass der Abfall des Leitwerts durch das Brechen der MCBJ verursacht wird. Weiterhin weisen rein elektrische Messungen auf die Anwesenheit von Molekülen, die die Lücke überbrücken, hin. Trotz der Fluoreszenz des Substrates konnten kombinierte elektrische und optische Messungen an einer gebrochenen MCBJ mit einer Lücke von ca. 0,4 nm durchgeführt werden. Der Anstieg des Tunnelstroms bei Beleuchtung der Bruchstelle ist ein Hinweis auf photonenassistiertes Tunneln. Der Leitwert steigt um $0,8 \pm 0,1$ mS. Um diesen Wert einzuordnen, wird er mit Werten aus [83] verglichen. Der Vergleich deutet auf eine Verstärkung des durch Photonen induzierten Tunnelns bei den MCBJs mit plasmonischen Nanostrukturen hin. Diese plasmonische Verstärkung des Tunneleffekts erfordert weitere Untersuchungen. Bestätigt sich die Vermutung, dass lokalisierte Plasmonen die Tunnelwahrscheinlichkeit in dem Bruchkontakt erhöhen, ist dies hier erstmals experimentell gezeigt.

Zwei Wege wurden begangen, um direkte optische Messungen an den Nanostrukturen an der Sollbruchstelle zu ermöglichen. Zum einen wurde ein 785 nm CW-Laser beschafft. Die Fluoreszenz des PI ist bei der Anregung mit dieser Wellenlänge um zwei Größenordnungen kleiner als mit 488 nm. In der Tat sind die Nanostrukturen mit dem neuen Laser im Streubild sichtbar.

Die andere Variante, wie die Fluoreszenz des PI umgangen wurde, ist der Austausch des

Substrats. Als neues Substrat wurden flexible Gläser benutzt. Auf den Gläsern wurden MCBJs hergestellt. Neben der Vermeidung von PI haben diese Proben weitere entscheidende Vorteile. HeFIB-Ätzen kann eingesetzt werden, was zum einen eine Nachbearbeitung der Nanostruktur und der Sollbruchstelle möglich macht. Zum anderen können mithilfe von HeFIB-Ätzen Nanostrukturen mit ITO-Zuleitungen erzeugt werden. Die BTs mit ITO-Zuleitungen zeigen in Testmessungen Spektren, die nicht wesentlich von Spektren konventioneller BTs abweichen. Damit sind diese Proben eine vielversprechende Option, um die Kopplungseigenschaften von BT Antennen im sub-1 nm Regime zu untersuchen, sobald die Problematik mit den versagenden Substraten gelöst ist oder Bruchkontakte entwickelt sind die bei geringerer Biegung des Substrats brechen. Sowohl die Verwendung des flexiblen Glases als Substrat für Bruchkontakte als auch die MCBJ mit ITO als Leiterbahn und Gold an der Sollbruchstelle stellen Neuerungen dar.

Die Transparenz des Glassubstrats ermöglicht Messungen durch das Substrat hindurch und eröffnet die Realisierung von *Strain junctions*. Der Hauptvorteil der *Strain junctions* gegenüber der *Break junctions* wäre, dass keine zufällige Bruchkante entsteht, sondern die Geometrie durch die Fabrikation vorgegeben ist. Außerdem ist die Einbringung von Molekülen bei *Strain junctions* einfacher. Bis die Untersuchung der plasmonischen Eigenschaften der BT Nanostrukturen im Tunnelregime mit diesem Proben- und Messsetup möglich ist, müssen noch weitere Verbesserungen im Probendesign und der elektrischen Abschirmung vorgenommen werden. So muss die MCBJ-Geometrie angepasst werden, um die Bruchwahrscheinlichkeit bei kleinen Stempelauslenkungen zu erhöhen. Der Messaufbau an sich sollte zukünftig in eine Vakuumkammer mit integrierter Optik gebracht werden. An MCBJs im Vakuum können größere Biasspannungen angelegt werden. Des Weiteren schirmt die Vakuumkammer die Probe noch besser gegen EM-Strahlung ab als der Faradaykäfig im aktuellen Messaufbau. In einem weiteren Schritt könnte die Probe mittels eines Kryofingers gekühlt werden, was die Mobilität der Goldatome an der Lücke verringert und das Experiment weiter stabilisiert.

8 Fazit

In dieser Arbeit wurden verschiedene Herangehensweisen vorgestellt, wie die Lücke von *Bow-tie* Nanoantennen im Speziellen und Dimer-Antennen im Allgemeinen zu minimieren ist. Zunächst wurden konventionell hergestellte BT Antennen auf ein flexibles Substrat übertragen und durch mechanische Verformung des Substrats wurde die Lücke der BT Antenne modifiziert. Es konnte gezeigt werden, dass je nach Ausrichtung der BT die Lücke vergrößert und verkleinert werden kann. Die Veränderungen der Lücken können in situ durch die Messung des Streuspektrums nachverfolgt werden. Die Ergebnisse der optischen Messungen zeigen eine Hybridisierung der Kopplungsmode und sind im Einklang mit der *Plasmon-Ruler-Equation*. Durch die unter einem flachen Winkel einfallende Beleuchtung des Dunkelfeldmikroskops kann neben der *Bonding*-Mode auch die *Anti-bonding*-Mode angeregt werden. Diese Mode ist in den meisten optischen Untersuchungen nicht sichtbar und es muss auf EELS zurückgegriffen werden, um sie zu untersuchen.

Im Falle der Minimierung der Lücke war es möglich, die Lücke von BTs mit ca. 12 nm Lücken nachträglich in den sub-10 nm-Bereich zu verkleinern. Die verwendeten flexiblen Substrate können um 100 % gestreckt werden, ohne dass mit dem Versagen der Probe zu rechnen ist. Bei 100 %-iger Streckung halbiert sich die Breite der Probe durch Einschnürung. Dies bedeutet, dass die Lücke der Dimere ebenfalls halbiert wird. Solange die Ausrichtung der Dimere bekannt ist und diese auf einer Chrom-Oberfläche gefertigt werden, ist der Übertragungsprozess unabhängig von der Fabrikationsmethode. Die Verwendung des HeFIB-Ätzens zum Definieren der Lücke ist der nächste Schritt. Die kleinste Lücke, die durch HeFIB-Ätzen realisierbar ist, beträgt 3 ± 1 nm. Mit der maximalen nachträglichen Verkleinerung der Lücke durch das Verformen des PDMS-Substrats sind theoretisch Größen von 1,5 nm möglich. Der sub-1 nm-Bereich ist mit diesem Verfahren kurzfristig nicht zu erreichen.

Indessen sind die hergestellten Dimere auf PDMS ausgezeichnet für die Untersuchung der Kopplung von Dimeren geeignet. Dadurch, dass verschiedene Lückengrößen an ein und derselben Antenne einstellbar sind, kann der Einfluss der Lückengröße auf das Streuspektrum untersucht werden. Als Nebenprodukt stellten sich diese Proben als sehr gute Dehnungssensoren heraus, die sich durch einen großen Messbereich auszeichnen. Eine interessante Anwendung dieser Probe wäre der Einsatz als variables SERS-Substrat, bei dem die Resonanzfrequenz auf das zu untersuchende Molekül angepasst werden kann.

Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung von Nanostrukturen mit dem fokussierten Heliumionenstrahl eines HIM vorgestellt. Ein Hauptaugenmerk lag dabei auf der Minimierung der Prozesszeiten bei gleichzeitigem Erhalt der außerordentlichen Auflösung des Geräts. Je nach Prozess und Struktur konnten die Ätzzeiten von Stunden in wenige Minuten oder sogar Sekunden verringert werden. Diese enorme Zeitersparnis macht den Einsatz des HIM

zur Herstellung freistehender Nanostrukturen erst praktikabel.

Prozesse für polykristallines und einkristallines Gold wurden vorgestellt. Die gute Auflösung des HeFIB wurde durch die Fabrikation von möglichst kleinen, jedoch wohldefinierten Nanostrukturen mit dünnen Stegen, scharfen Kanten und spitzen Ecken demonstriert. Der Einsatz von einkristallinem Gold verstärkt die positiven Eigenschaften der fertigen Nanostrukturen zusätzlich. Es wurden BT Nanoantennen mit sub-5 nm Lücken hergestellt. Die reproduzierbar herstellbare Lückengröße beträgt 6 nm und ist damit etwa halb so groß wie bei der EBL an dem in dieser Arbeit verwendeten REM.

Aus der Literatur ist für Antennen, die bei Wellenlängen in der Größenordnung von μm bis cm resonant sind, bekannt, dass die Substrukturierung der Dreiecke die optischen Eigenschaften modifizieren und das Nahfeld verstärken kann. Unter anderen liefern BT Antennen, die aus zwei Sierpinski-Dreiecken aufgebaut sind, optimierte Antenneneigenschaften in Bezug auf klassische BT Antennen.

Dieses Prinzip wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen und auf Antennen mit Resonanzen im sub-1 μm Regime übertragen. Hierzu wurden, wie im vorigen Kapitel, Vorstrukturen erstellt, und diese durch HeFIB-Ätzen substrukturiert.

Nanoantennen verschiedener Grundflächen und Fraktalordnung wurden hergestellt und mit Dunkelfeldspektroskopie untersucht. Die Lücke zwischen den Fraktalen wurde ebenfalls durch HeFIB-Ätzen definiert. Wenn möglich wurden BTs aus Fraktalen nullter, erster und zweiter Ordnung erstellt. Wenn die Substruktur zu klein wurde, um ein Dreieck auszuschneiden, wurden die Dreiecke durch einen Kreis angenähert. Zur Überprüfung, ob dies eine gute Näherung darstellt, wurden für relativ große Grundflächen BTs mit so angenäherter erster Ordnung hergestellt. Eine Veröffentlichung, auf die in dieser Arbeit Bezug genommen wird, sagt für ausgeschnittene Dreiecke eine Rotverschiebung der Kopplungs-mode und für Kreise eine Blauverschiebung voraus [52]. In dieser Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass Antennen, aus denen ein Kreis ausgeschnitten wurde, ebenfalls eine Rotverschiebung zeigen, was im Einklang mit eigenen Simulationen ist. Die Verschiebung bei angenäherten Fraktalen ist zwar kleiner als bei vergleichbaren Antennen mit dreieckiger Substruktur, es handelt sich jedoch dennoch um eine gute Näherung. Bei BTs, die aus Fraktalen bestehen, sinkt die FWHM der Kopplungs-mode im Vergleich zu konventionellen BTs. Dies geschieht nicht, wenn die Fraktale durch Kreise angenähert sind.

Spektrale Untersuchungen der fraktalen Nanostrukturen zeigen, dass mit steigender Fraktalordnung die *Bonding*-Mode zunehmend rotverschoben wird. Das Nahfeld in der Lücke steigt ebenfalls mit der Fraktalordnung im einstelligen Prozentbereich an. Das über die gesamte Oberfläche integrierte Nahfeld steigt bei fraktalen BTs um ca. 18 % an, was diese Strukturen attraktiv für SERS Anwendungen macht. Mit sinkender Grundfläche wird die zusätzliche Verstärkung des Nahfeldes kleiner. Dies ist im Einklang mit der Literatur. Die Rotverschiebung der Kopplungs-mode steigt bei den in dieser Arbeit gezeigten Antennen mit kleiner werdender Grundfläche an. Dies widerspricht dem prognostizierten Verhalten der Antennen aus [52]. Jedoch hat die Lückengeometrie einen großen Einfluss auf die spektrale Lage der *Bonding*-Mode, was die Einordnung der Ergebnisse erschwert.

Als aussichtsreichster Ansatz, um BTs mit sub-1 nm Lücke herzustellen und diese optisch zu untersuchen, stellten sich die modifizierten MCBJs heraus. Es wurden mehrere Her-

stellungsverfahren neu entwickelt und in dieser Arbeit vorgestellt, um diese modifizierten MCBJs herzustellen. So wurden zunächst Bruchkontakte mit integrierten plasmonischen Nanostrukturen auf Metallplatten, die mit Polyimid beschichtet wurden, hergestellt. Die Bruchkontakte wurden durch reaktives Ionenätzen unterätzt, sodass die Sollbruchstelle freistehend ist. Durch Biegen der Proben konnte gezeigt werden, dass die modifizierten MCBJs an der Sollbruchstelle in der Mitte der integrierten Nanoantennen brechen. Um die optischen Experimente zu erleichtern, wurde ein Verfahren entwickelt, um modifizierte MCBJs auf flexiblen Glassubstraten und ohne Polyimidschicht herzustellen. Um die Flexibilität des Glassubstrats zu erhalten, darf das Glas nicht geätzt werden. Um dennoch freistehende Sollbruchstellen der MCBJ gewährleisten zu können, wurde ein selbstjustierender EBL-Prozess verwendet und optimiert, um die MCBJs erhöht vom Substrat und mit freistehenden Sollbruchstellen zu erzeugen. Außerdem wurden sowohl für die Metall-Polyimid- als auch für die Glassubstrate Verfahren entwickelt, um die Kontaktierung der Nanostrukturen der MCBJ aus einem zweiten Material, in diesem speziellen Fall aus ITO, zu erzeugen. Im Fall der Metall-Polyimid-Substrate wurde EBL Doppelbelichtung verwendet. Hierbei wurde zunächst die Nanostruktur mit einem EBL *Lift-off*-Prozess aus Gold hergestellt und mit einem zweiten EBL Schritt die Kontaktierungen aus ITO. Bei den Glassubstraten wurden die MCBJs als Schichtsystem in einem EBL *Lift-off*-Prozess hergestellt. Die untere Schicht besteht aus ITO und die obere Schicht aus Gold. Das Gold wird dann mittels HeFIB-Ätzen um die Nanostruktur herum entfernt. Neben der Erhaltung der Funktionalität der Bruchkontakte wurde hierbei ein besonderes Augenmerk auf die optische Entkopplung der Nanostrukturen gelegt. Ihre Wirksamkeit konnte durch optische Messungen gezeigt werden. Die Entkopplung der Nanostrukturen ist am besten, wenn sie mit durchsichtigen Leiterbahnen kontaktiert sind. Als eine praktikable Weise die Nanostrukturen optisch von der Leiterbahn zu entkoppeln stellt sich die Einschnürung der Zuleitungen vor und hinter der Nanostruktur heraus.

Mit diesen MCBJs konnte gezeigt werden, dass sie unter mechanischer Belastung in der Mitte der BTs brechen, wenn die Dreiecke an ihrer Basis kontaktiert werden und die Goldkontakte geradlinig von der BT wegführen. Die optische Entkopplung ist hierbei durch lokale Einschnürungen der Leiterbahnen vor und hinter der Nanostruktur gegeben. Bei dieser Art der Kontaktierung wird zwar die *Bonding*-Mode negativ beeinflusst, jedoch nicht vollständig unterdrückt. Um die BTs in den MCBJs unter ständiger Messung des Leitwertes zu brechen und gleichzeitig optisch zu untersuchen, wurde vom Kooperationspartner Kai Braun (Arbeitsgruppe Prof. Meixner, Tübingen) eine Biegeapparatur entworfen, die mit einem konfokalen Mikroskop kompatibel ist. In den elektrischen Messungen konnten Leitwertquantisierung und Tunnelströme nachgewiesen werden. Zudem wurde eine Veränderung im Leitwert festgestellt, wenn Moleküle auf die MCBJ aufgebracht wurden. Dies deutet darauf hin, dass diese Moleküle die Lücke überbrücken. Die durch die Tunnelstromstärke bestimmten Lückengrößen zeigen, dass diese zwischen 0 nm und 1 nm groß sind. Die meisten MCBJs sind bei Abständen von ca. 0,5 nm über mehrere Minuten stabil. Zur Stabilisierung anderer Abstände wurde, ebenfalls vom Kooperationspartner, eine motorisierte Apparatur mit integriertem *Feedback* entwickelt, die die MCBJs für mehrere Sekunden auf einem gewünschten Tunnelstrom halten kann. Parallele Messungen des Tunnelstroms und des Streubildes der

Umgebung der gebrochenen Nanostruktur zeigen Hinweise auf lichtassistiertes Tunneln. Potenziell sorgen lokalisierte Oberflächenplasmonen für eine Verstärkung des Effekts. Die Lumineszenz des PI, auf dem die MCBJs lokalisiert sind, verhindert eine Messung der Streuspektren der Nanostrukturen. Zum Vermeiden dieser Problematik werden zwei alternative Herangehensweisen vorgestellt. Das sind zum einen flexible Glassubstrate, die ohne das fluoreszierende Polymer auskommen, und andererseits die Verwendung eines 785 nm Lasers. Mit dem 785 nm Laser konnte die Nanostruktur gegenüber dem Hintergrundsignal aufgelöst werden. Ein Nachteil der Verwendung eines Lasers dieser Wellenlänge ist, dass diese in einem interessanten Bereich des Spektrums der Nanoantenne liegt. Zur optischen Charakterisierung werden Filter verwendet, die die Laserwellenlänge blocken. Es ist damit nicht möglich, ein vollständiges Antennenspektrum aufzuzeichnen. Die Verwendung von flexiblen Glassubstraten umgeht auch dieses Problem, da diese Substrate keine Fluoreszenz zeigen. MCBJs konnten auf den Glassubstraten mit Podesten aus Negativlack hergestellt werden. Mithilfe von HeFIB-Ätzen konnten BTs in MCBJs mit durchsichtigen Zuleitungen hergestellt werden. Lediglich das Brechen der MCBJs auf Glas war noch nicht möglich. Als nächster Entwicklungsschritt des Experiments ist der Einbau in eine Vakuumkammer geplant. Das Kühlen der Probe ist mittelfristig ebenfalls geplant. Trotz der Komplexität des Herstellungsprozesses sind die in dieser Arbeit vorgestellten modifizierten MCBJs aus experimenteller Sicht eine praktikable Herangehensweise, Lücken im quantenmechanischen Regime zwischen zwei plasmonischen Nanostrukturen zu erzeugen. Aus mechanischer Sicht ist der größte Vorteil zu dem vergleichbaren Experiment ([54]) mit elektrischer Kontrolle, dass sich die MCBJ auf dem Substrat befindet, was die mechanischen Freiheitsgrade einschränkt. Im Vergleich zu den Experimenten bei denen sub-1 nm Lücken zwischen zwei Nanopartikeln hergestellt wurden [55, 57–59], hat der hier vorgestellte Ansatz den Vorteil, dass die Lückengröße während des Experiments veränderbar ist und der Abstand zwischen den Nanostrukturen durch den Tunnelstrom gemessen werden kann.

Die im Rahmen dieser Arbeit durch das Brechen der modifizierten MCBJs hergestellten Lücken sind eindeutig im sub-1 nm Regime. Dies konnte direkt über den Tunnelstrom gemessen werden. Die Abstände bei denen die Nanostrukturen über mehrere Sekunden gehalten werden konnten sind zwischen 0,36 nm und 0,59 nm groß und damit genau in dem Übergangsbereich von klassischem Bereich und quantenmechanischem Bereich der Kopplung von Dimeren [54, 57].

Die gesammelten Ergebnisse erlauben einen zuversichtlichen Ausblick, dass es in näherer Zukunft möglich sein wird, mit diesen Proben die plasmonischen Eigenschaften von BTs mit Lücken im quantenmechanischen Regime zu messen und die in Kapitel 2.5.3 eingeführte *time dependent density functional theory* TDDFT und die zugrunde liegenden quantenmechanischen Effekte zu untersuchen. Außerdem eröffnen diese Proben die Möglichkeit, im Vergleich zu klassischen MCBJs, Moleküle und 2D-Materialien umfassender zu untersuchen. So könnten zum Beispiel gleichzeitige SERS- und Leitwertmessungen an Molekülen oder die lokalen Transporteigenschaften von verschiedenen 2D-Materialien unter Beleuchtung und unter mechanischem Stress durchgeführt werden.

A Prozessparameter Lacke

A.1 Rotationsbeschichtung

In Tab. A.1 sind die Rotationsbeschichtungsparameter für die in dieser Arbeit verwendeten Lacke aufgeführt. Der Parameter *Ramp* gibt die Zeit an, in der die Zieldrehzahl erreicht wird. Nach der Rotationsbeschichtung werden die Lacke getrocknet. Die Trocknungsparameter und die resultierenden Lackhöhen sind in Tab. A.1 aufgeführt.

A.2 UV-Belichtung

Zur UV-Belichtung wird maP1215 der Firma ‚micro resist technology‘ benutzt. Dies ist ein Positivlack der sensitiv auf ultraviolettes Licht reagiert. Zur Belichtung wird ein ‚SÜSS MicroTec‘ *Maskaligner* benutzt. Als Maske wird ein mit Chrom beschichtetes Quarzglas verwendet. In das Chrom ist das Positivbild der zu belichtenden Geometrie geätzt. Diese wird mittels Elektronenstrahlithografie definiert. Die Belichtungszeit des maP1215 Lacks beträgt 35 s.

A.3 Entwicklung oder Entfernung der Lacke

PMMA Es werden für PMMA zwei verschiedene Entwicklungsprozesse verwendet:

- Methylisobutylketon : Isopropanol 1:3 für 60 s bei Raumtemperatur
- hochreines Wasser : Isopropanol 3:7 für 10 s bei Raumtemperatur

Tabelle A.1: Rotationsbeschichtungsparameter verschiedener Lacke.

Lack	Schritt	Drehzahl [rpm]	<i>Ramp</i> [s]	Zeit [t]
PMMA	1	2600	6	6
PMMA	2	5000	6	60
SX AR-N 8200/4	1	4000	6	60
Electra 92	1	4000	6	60
PEDOT:PSS	1	3000	6	60
maP1215	1	3000	6	60

Tabelle A.2: Trocknungsparameter und Dicken verschiedener Lacke.

Lack	Gerät	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Dicke [nm]
PMMA	Ofen	150	60	120
SX AR-N 8200/4	Heizplatte	120	15	150
Electra 92	Heizplatte	90	5	50
PEDOT:PSS	Heizplatte	90	5	60
maP1215	Heizplatte	90	10	1500

Beide Varianten liefern vergleichbare Ergebnisse. Die zweite Variante wird vor allem bei Lacksystemen verwendet, bei denen andere Lacke von Methylisobutylketon gelöst werden. Soll das PMMA von der Probe entfernt werden, wird sie für 5 min in Aceton eingelegt.

SX ARN 8200/4 Dieser Lack wird mit dem Tetramethylammoniumhydroxid-haltigen Entwickler maD531 entwickelt. Die Entwicklungszeit beträgt zwischen 45 s und 60 s. Nach der Entwicklung wird die Probe mit Wasser ab gespült und mit Stickstoff getrocknet. Der Erfolg der Entwicklung wird mittels Profilometer bestimmt.

Electra 92 Das leitfähige Polymer kann mit hochreinem Wasser bei Zimmertemperatur in wenigen Sekunden entfernt werden. Nach der Entfernung wird die Probe mit hochreinem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.

PEDOT:PSS Die Proben, von denen Poly(3,4-ethylendioxythiophen) Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) entfernt werden soll, werden für mehrere Minuten in 45 °C warmes hochreines Wasser eingelegt. Sollte sich der PEDOT:PSS-Film nicht lösen, kann mit einer Ultraschallbehandlung nachgeholfen werden. Nach der Entfernung wird die Probe mit hochreinem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.

maP1215 Zur Entwicklung wird die Probe für 35 s in maD331 eingelegt, anschließend mit Wasser ab gespült und mit Stickstoff getrocknet.

B Belichtungsmuster

B.1 Belichtungsmuster für Bow-ties

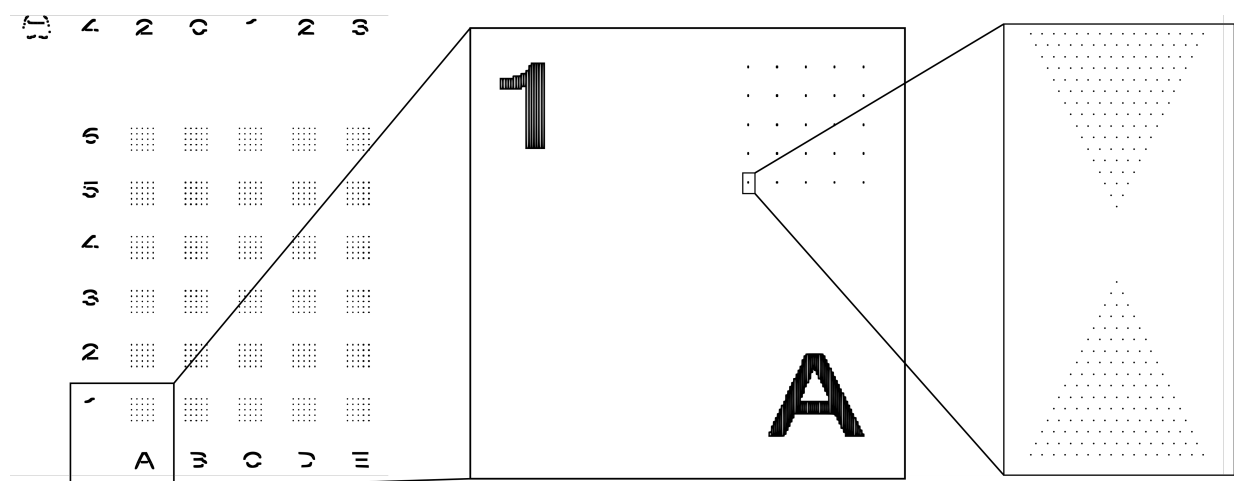


Abbildung B.1: Visualisierung der Belichtungsdatei für BTs in Feldern. Links: Komplette Belichtungsdatei mit Feldern, Erkennungsstrukturen und Seriennummer. Mitte: Ein Feld und zwei Erkennungsstrukturen. Rechts: Punktmuster einer BT.

B.3 Belichtungsmuster für Break junctions

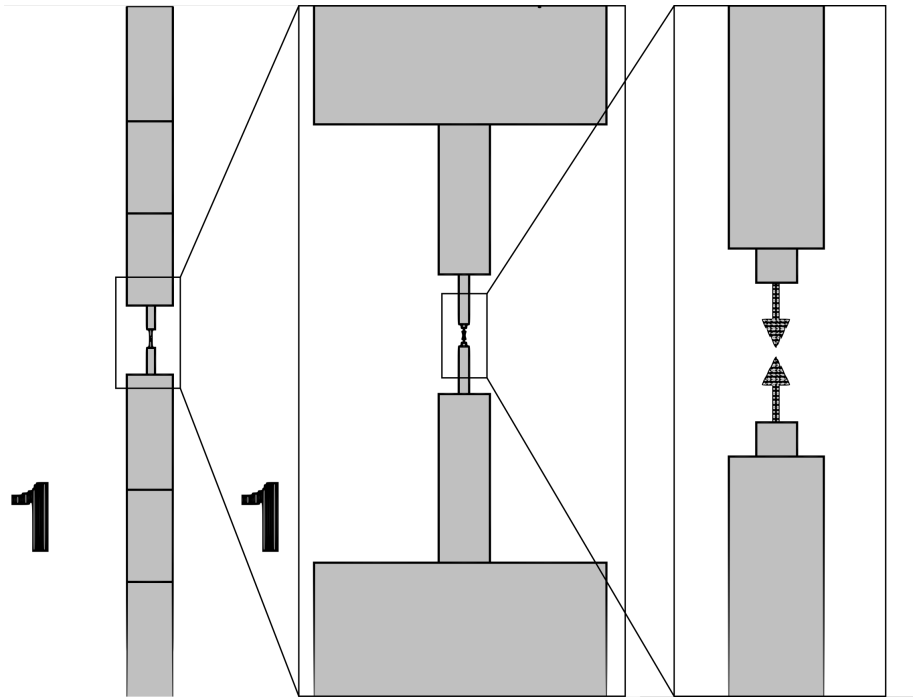


Abbildung B.3: Visualisierung der Belichtungsdatei einer MCBJ mit gerader Kontaktierung und Einschnürungen über und unter der BT in der Mitte der MCBJ.

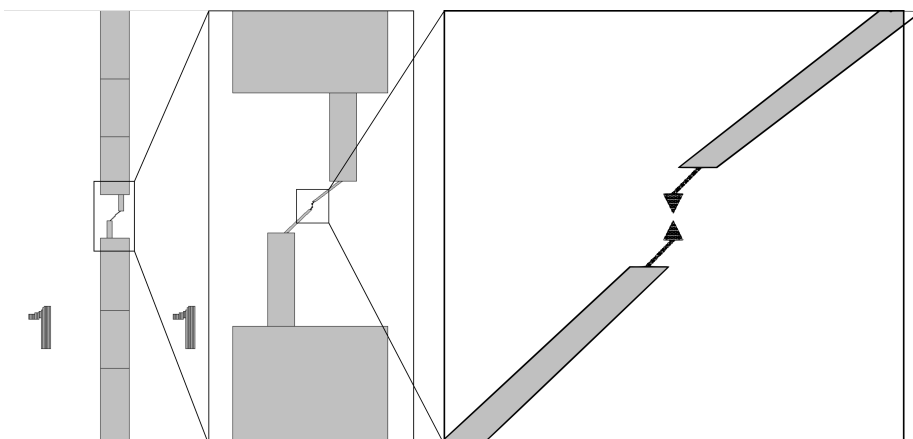


Abbildung B.4: Visualisierung der Belichtungsdatei einer MCBJ mit schräger Kontaktierung und Einschnürungen über und unter der BT in der Mitte der MCBJ.

B Belichtungsmuster

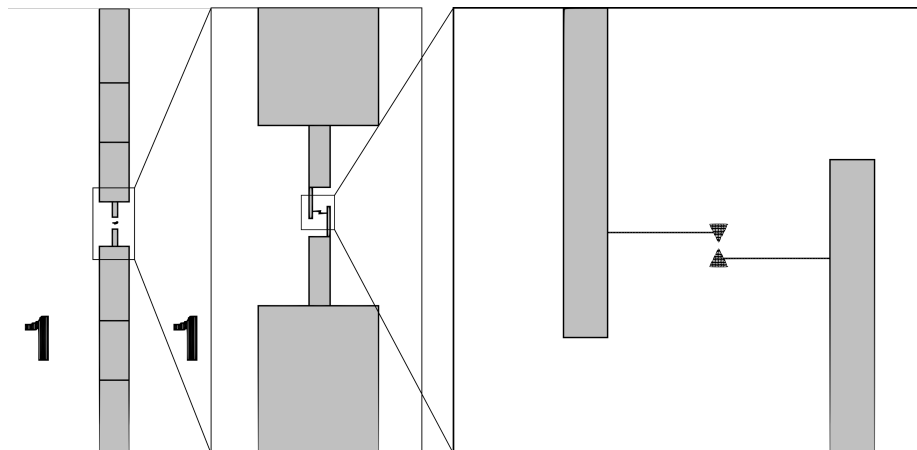


Abbildung B.5: Visualisierung der Belichtungsfiles einer MCBJ mit seitlicher Kontaktierung der BT in der Mitte der MCBJ.

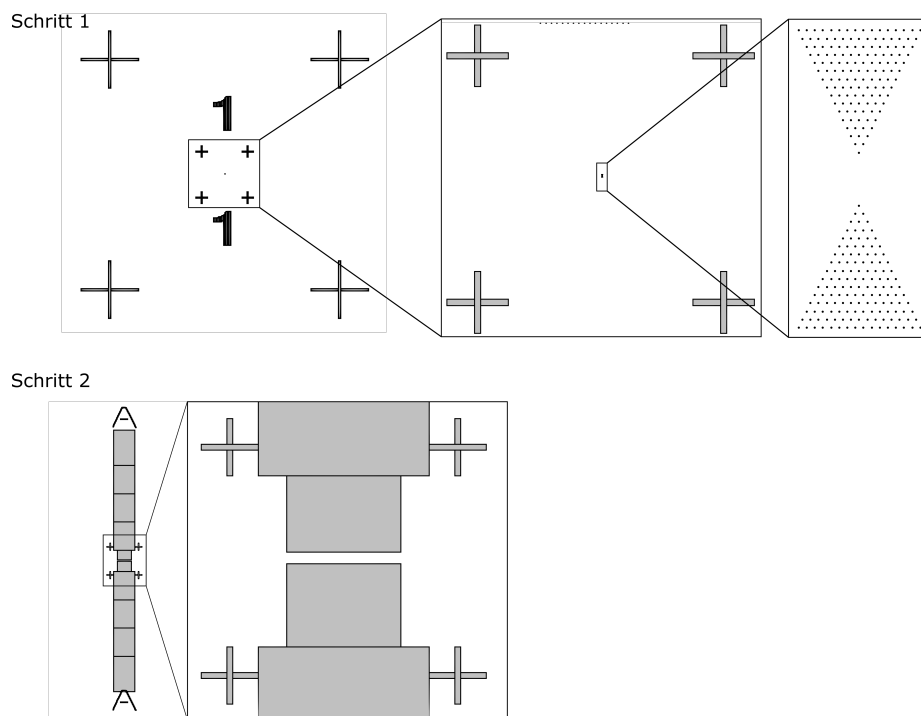


Abbildung B.6: Visualisierung der Belichtungsdatei für MCBJs mit Nanostruktur aus Gold (Schritt 1) und Zuleitungen aus ITO (Schritt 2). Die Kreuzstrukturen sind die Erkennungsstrukturen, an denen die zweite Belichtung ausgerichtet wird. Die vier Kreuze aus Schritt 2 liegen nach erfolgreicher Positionierung auf den inneren Kreuzen aus Schritt 1. So ist der Erfolg der Doppelbelichtung noch vor dem Aufdampfen des zweiten Materials erkennbar.

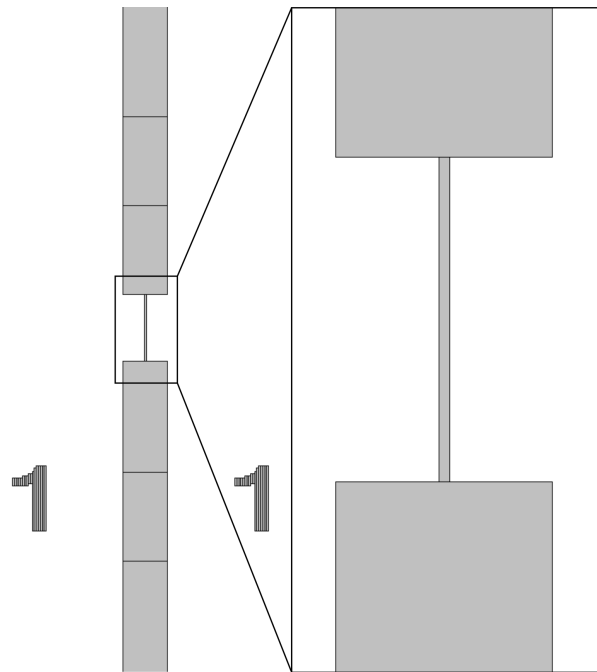


Abbildung B.7: Visualisierung der Belichtungsdatei einer Vorstruktur für MCBJs. Die Nanostruktur wird in einem zweiten Schritt mittels HeFIB definiert.

C Waferfunktionalisierung

Die Silizium-Wafer, die zur Herstellung der PDMS-Substrate und zum Übertrag der SCGFs benötigt werden, werden mit 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-trichlorosilan (F13-TCS) von ‚micro resist technology‘ funktionalisiert. Durch die aufgebrachte Schicht sinkt die Haftung des PDMS auf dem Wafer. Der zu funktionalisierende Wafer wird mit der polierten Seite nach oben in eine Petri-Schale gelegt. Die Petri-Schale steht auf einer 150 °C heißen Heizplatte. Eine zweite, etwas größere Petri-Schale wird als Deckel benutzt und über die erste Schale gestellt. Zwischen die untere und die obere Schale wird eine Düse geklemmt, aus der ca. $0,8\text{ l min}^{-1}$ Stickstoff ausströmt. Dieser Prozessschritt entfernt einen Großteil des Wassers auf der Waferoberfläche und dauert 30 Minuten. In der Zwischenzeit wird 1 ml F13-TCS in einer mit Argon gefluteten *Glovebox* aufgezogen. Das F13-TCS wird durch den Spalt zwischen oberer und unterer Schale neben den Wafer geträufelt. Anschließend wird die Stickstoffdüse entfernt. Der Deckel verschließt das System. Nach weiteren 30 Minuten wird die Heizplatte deaktiviert. Das System kühlt ab und die Funktionalisierung ist abgeschlossen. Die Oberfläche ist nun deutlich hydrophober als bei einem unbehandelten Wafer.

D Parameter zur Herstellung von PI-Schichten

Das Polyimid („PI2610“, „DuPont“) wird durch Rotationsbeschichtung auf die Substrate aufgebracht. Die Parameter hierfür sind:

Tabelle D.1: Rotationsbeschichtungsparameter für Polyimid „PI2610“.

Schritt	Drehzahl [rpm]	Ramp [s]	Zeit [t]
Schritt 1	500	6	5
Schritt 2	3000	6	30

Nach dem Rotationsbeschichten wird das Substrat für 90 s bei 90 °C auf einer Heizplatte vorab getrocknet. Darauf folgen weitere 90 s bei 150 °C, wiederum auf einer Heizplatte. Danach werden die Proben in einem Ofen, der mit 1 l min^{-1} Stickstoff gespült wird, ausgehärtet. Die Stickstoffatmosphäre ist nötig, damit das Polyimid nicht oxidiert. Der Ofen wird so programmiert, dass er mit 4 °C min^{-1} auf 350 °C aufheizt. Diese Temperatur wird für 30 Minuten gehalten. Nach dieser Zeit wird die Heizung ausgeschaltet und der Ofen kühlt passiv ab.

E Parameter für Polyimid RIE

Zum Ätzen der PI-Schicht werden zwei unterschiedliche Rezepte verwendet. Prozess 1 enthält die folgenden Parameter:

- Anteil Prozessgas 1: 20 % CF_4
- Anteil Prozessgas 2: 80 % O_2
- Mikrowellenleistung: 50 W
- Prozessdruck: 100 mT

Bei Prozess 2 wird als Prozessgas 1 SF_6 benutzt; die übrigen Parameter entsprechen Prozess 1. Prozess 1 zeigt eine vertikale Ätzrate von 100 nm min^{-1} und eine horizontale Ätzrate von 50 nm min^{-1} . Die Verwendung von SF_6 statt CF_4 erhöht die Ätzraten um den Faktor 1,5.

F Zerstörte MCBJs

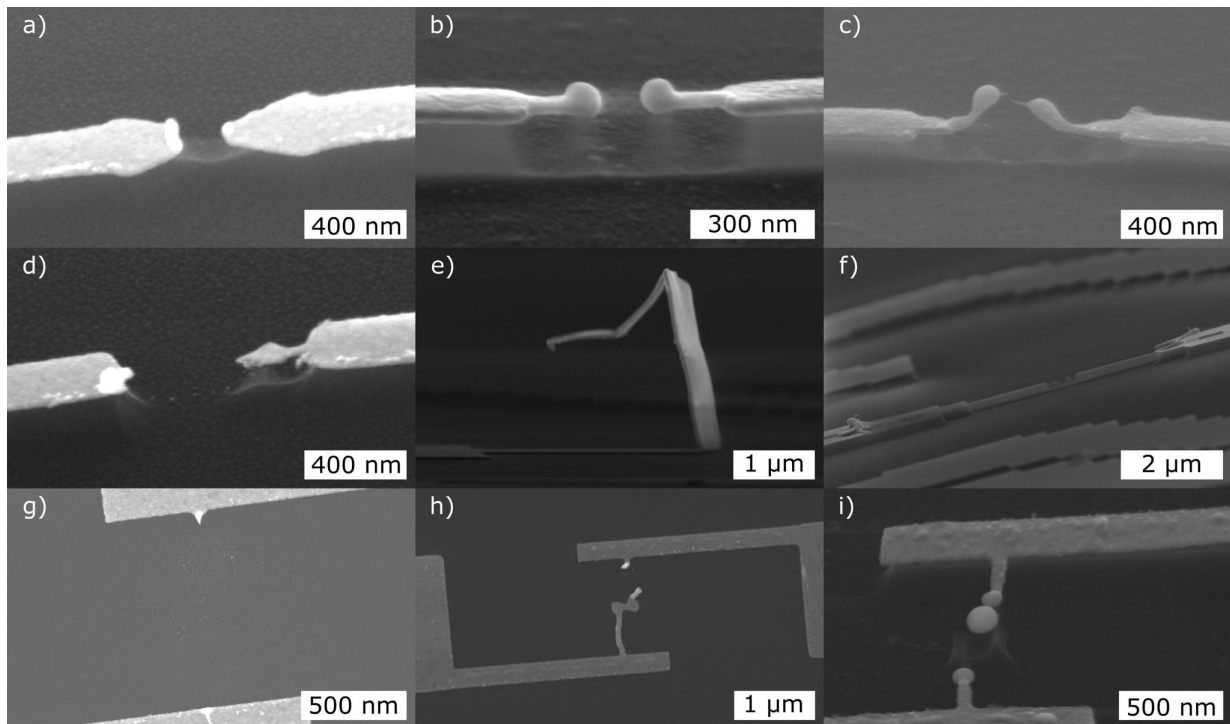


Abbildung F.1: Acht Beispiele durchgebrannter MCBJs. Bei kleineren von außen eingebrachten Potenzialunterschieden, die über die MCBJ ausgeglichen werden, schmilzt nur die Sollbruchstelle wie in a). Bei größeren Potenzialunterschieden schmilzt die BT in zwei Kugeln wie in b) und c). Manchmal kommt es zusätzlich zu einem Aufbäumen der Nanostruktur d) oder der ganzen Leiterbahn e). In den extremsten Fällen schmelzen mehrere Mikrometer der Leiterbahn wie in f) und g) zu sehen. Das Gold bleibt dann in Form einer kleinen Kugel auf der Substratoberfläche zurück, erkennbar in g). Bei MCBJs mit seitlichen Kontakten brennen entweder die dünnen Zuleitungen durch, wie in h), oder die BT schmilzt zu einer Kugel, wie in i).

G Betreute Abschlussarbeiten und Praktika

Abschlussarbeiten

1. Lars Lüder; Bachelorarbeit Nanoscience
2. Markus Schreyäck; Bachelorarbeit Physik
3. Thomas Güntel; Bachelorarbeit Nanoscience
4. Julian Wanner; Bachelorarbeit Nanoscience
5. Benjamin Trzeciak; Bachelorarbeit Physik
6. Lisa Seitzl; Masterarbeit Nanoscience
7. Luiselotte Rausch; Bachelorarbeit Nanoscience

Praktika

1. Lukas Jakob, Projektpraktikum Nanoscience
2. Peter Deibert, Practical Work Experience Biomedical Technologies
3. André Maier, Fokusmodul Nanoscience
4. Oleksandra Shevtsova, Practical Work Experience Biomedical Technologies

Literaturverzeichnis

- [1] J. F. Kennedy. <https://er.jsc.nasa.gov/seh/ricetalk.htm>. Website, last checked: 2019-10-08.
- [2] M. R. Gonçalves. Plasmonic nanoparticles: fabrication, simulation and experiments. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(21):213001, 2014.
- [3] R. Zia, J. A. Schuller, A. Chandran, and M. L. Brongersma. Plasmonics: the next chip-scale technology. *Materials Today*, 9(7-8):20–27, 2006.
- [4] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424(6950):824–830, 2003.
- [5] P. Gu, W. Zhang, and G. Zhang. Plasmonic Nanogaps: From Fabrications to Optical Applications. *Advanced Materials Interfaces*, 5(19):1800648, 2018.
- [6] W. Meulebroeck, H. Wouters, K. Nys, and H. Thienpont. Authenticity screening of stained glass windows using optical spectroscopy. *Scientific Reports*, 6(1):37726, 2016.
- [7] W. C. Sanders. *Basic Principles of Nanotechnology*. CRC Press, Boca Raton, 2018.
- [8] O. Schalm, V. Van der Linden, P. Frederickx, S. Luyten, G. Van der Snickt, J. Caen, D. Schryvers, K. Janssens, E. Cornelis, D. Van Dyck, and M. Schreiner. Enamels in stained glass windows: Preparation, chemical composition, microstructure and causes of deterioration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(8):812–820, 2009.
- [9] G. Molina, S. Murcia, J. Molera, C. Roldan, D. Crespo, and T. Pradell. Color and dichroism of silver-stained glasses. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(1932), 2013.
- [10] A. Kristensen, J. K. W. Yang, S. I. Bozhevolnyi, S. Link, P. Nordlander, N. J. Halas, and N. A. Mortensen. Plasmonic colour generation. *Nature Reviews Materials*, 2:16088, 2016.
- [11] J.-M. Guay, A. C. Lesina, G. Côté, M. Charron, D. Poitras, L. Ramunno, P. Berini, and A. Weck. Laser-induced plasmonic colours on metals. *Nature Communications*, 8(16095), 2017.
- [12] Z. Li, A. W. Clark, and J. M. Cooper. Dual Color Plasmonic Pixels Create a Polarization Controlled Nano Color Palette. *ACS Nano*, 10(1):492–498, 2016.

- [13] X. Zang, F. Dong, F. Yue, C. Zhang, L. Xu, Z. Song, M. Chen, P.-Y. Chen, G. S. Buller, Y. Zhu, S. Zhuang, W. Chu, S. Zhang, and X. Chen. Polarization Encoded Color Image Embedded in a Dielectric Metasurface. *Advanced Materials*, 30(21):1707499, 2018.
- [14] K. T. P. Lim, H. Liu, Y. Liu, and J. K. W. Yang. Holographic colour prints for enhanced optical security by combined phase and amplitude control. *Nature Communications*, 10(25), 2019.
- [15] N. J. Greybush, K. Charipar, J. A. Geldmeier, S. J. Bauman, P. Johns, J. Naciri, N. Charipar, K. Park, R. A. Vaia, and J. Fontana. Dynamic Plasmonic Pixels. *ACS Nano*, 13(4):3875–3883, 2019.
- [16] M. Fleischer, D. Zhang, K. Braun, S. Jäger, R. Ehlich, M. Häffner, C. Stanciu, J. K. H. Hörber, A. J. Meixner, and D. P. Kern. Tailoring gold nanostructures for near-field optical applications. *Nanotechnology*, 21(6):065301, 2010.
- [17] C. Schäfer, D. A. Gollmer, A. Horrer, J. Fulmes, A. Weber-Bargioni, S. Cabrini, P. J. Schuck, D. P. Kern, and M. Fleischer. A single particle plasmon resonance study of 3D conical nanoantennas. *Nanoscale*, 5(17):7861, 2013.
- [18] I. Ament, J. Prasad, A. Henkel, S. Schmachtel, and C. Sönnichsen. Single Unlabeled Protein Detection on Individual Plasmonic Nanoparticles. *Nano Letters*, 12(2):1092–1095, 2012.
- [19] S. Chen, M. Svedendahl, R. Van Duyne, and M. Käll. Plasmon-Enhanced Colorimetric ELISA with Single Molecule Sensitivity. *Nano Letters*, 11(4):1826–1830, 2011.
- [20] A. G. Brolo. Plasmonics for future biosensors. *Nature Photonics*, 6(11):709–713, 2012.
- [21] E. Di Fabrizio, S. Schlücker, J. Wenger, R. Regmi, H. Rigneault, G. Calafiore, M. West, S. Cabrini, M. Fleischer, N. F. van Hulst, M. F. Garcia-Parajo, A. Pucci, D. Cojoc, C. A. E. Hauser, and M. Ni. Roadmap on biosensing and photonics with advanced nano-optical methods. *Journal of Optics*, 18(6):063003, 2016.
- [22] A. Horrer, J. Haas, K. Freudenberger, G. Gauglitz, D. P. Kern, and M. Fleischer. Compact plasmonic optical biosensors based on nanostructured gradient index lenses integrated into microfluidic cells. *Nanoscale*, 9(44):17378–17386, 2017.
- [23] A. Horrer. *Brechungsindexsensoren basierend auf metallischen Nanostrukturen - Untersuchung der Sensitivität, Anwendung als Biosensor und Integration in einen kompakten Aufbau*. PhD thesis, University Tübingen, 2018.

- [24] S. Chen, M. Svedendahl, M. Käll, L. Gunnarsson, and A. Dmitriev. Ultrahigh sensitivity made simple: nanoplasmonic label-free biosensing with an extremely low limit-of-detection for bacterial and cancer diagnostics. *Nanotechnology*, 20(43):434015, 2009.
- [25] S.-E. Kim, B.-R. Lee, H. Lee, S. D. Jo, H. Kim, Y.-Y. Won, and J. Lee. Near-Infrared Plasmonic Assemblies of Gold Nanoparticles with Multimodal Function for Targeted Cancer Theragnosis. *Scientific Reports*, 7(1):17327, 2017.
- [26] G. Y. Qiu, Anton H. L. Law, S. P. Ng, and C. M. L. Wu. Label-free Detection of Lead(II) Ion Using Differential Phase Modulated Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Procedia Engineering*, 168:533–536, 2016.
- [27] O. Tokel, U. H. Yildiz, F. Inci, N. G. Durmus, O. O. Ekiz, B. Turker, C. Cetin, S. Rao, K. Sridhar, N. Natarajan, H. Shafiee, A. Dana, and U. Demirci. Portable Microfluidic Integrated Plasmonic Platform for Pathogen Detection. *Scientific Reports*, 5(1):9152, 2015.
- [28] M. Rang, A. C. Jones, F. Zhou, Z.-Y. Li, B. J. Wiley, Y. Xia, and M. B. Raschke. Optical Near-Field Mapping of Plasmonic Nanoprisms. *Nano Letters*, 8(10):3357–3363, 2008.
- [29] E. Ringe, B. Sharma, A.-I. Henry, L. D. Marks, and R. P. Van Duyne. Single nanoparticle plasmonics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(12):4110, 2013.
- [30] K. A. Willets, A. J. Wilson, V. Sundaresan, and P. B. Joshi. Super-Resolution Imaging and Plasmonics. *Chemical Reviews*, 117(11):7538–7582, 2017.
- [31] Q. Gan, F. J. Bartoli, and Z. H. Kafafi. Plasmonic-Enhanced Organic Photovoltaics: Breaking the 10% Efficiency Barrier. *Advanced Materials*, 25(17):2385–2396, 2013.
- [32] D. A. Gollmer, F. Walter, C. Lorch, J. Novák, R. Banerjee, J. Dieterle, G. Santoro, F. Schreiber, D. P. Kern, and M. Fleischer. Fabrication and characterization of combined metallic nanogratings and ITO electrodes for organic photovoltaic cells. *Microelectronic Engineering*, 119:122–126, 2014.
- [33] D. A. Gollmer, C. Lorch, F. Schreiber, D. P. Kern, and M. Fleischer. Enhancing light absorption in organic semiconductor thin films by one-dimensional gold nanowire gratings. *Physical Review Materials*, 1(5):054602, 2017.
- [34] S. Pillai and M. A. Green. Plasmonics for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(9):1481–1486, 2010.
- [35] J. Lee, S. Mubeen, X. Ji, G. D. Stucky, and M. Moskovits. Plasmonic Photoanodes for Solar Water Splitting with Visible Light. *Nano Letters*, 12(9):5014–5019, 2012.

- [36] D. Cialla, A. März, R. Böhme, F. Theil, K. Weber, M. Schmitt, and J. Popp. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(1):27–54, 2011.
- [37] H. Duan, H. Hu, K. Kumar, Z. Shen, and J. K. W. Yang. Direct and Reliable Patterning of Plasmonic Nanostructures with Sub-10-nm Gaps. *ACS Nano*, 5(9):7593–7600, 2011.
- [38] S. Schlücker. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(19):4756–4795, 2014.
- [39] D. Cialla-May, X.-S. Zheng, K. Weber, and J. Popp. Recent progress in surface-enhanced Raman spectroscopy for biological and biomedical applications: from cells to clinics. *Chemical Society Reviews*, 46(13):3945–3961, 2017.
- [40] Q. Xiang, Z. Li, M. Zheng, Q. Liu, Y. Chen, L. Yang, T. Jiang, and H. Duan. Sensitive SERS detection at the single-particle level based on nanometer-separated mushroom-shaped plasmonic dimers. *Nanotechnology*, 29(10):105301, 2018.
- [41] P. Verma. Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: Technique and Recent Advances. *Chemical Reviews*, 117(9):6447–6466, 2017.
- [42] R. D. Grober, R. J. Schoelkopf, and D. E. Prober. Optical antenna: Towards a unity efficiency near-field optical probe. *Applied Physics Letters*, 70(11):1354–1356, 1997.
- [43] P. F. Liao and A. Wokaun. Lightning rod effect in surface enhanced Raman scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):751–752, 1982.
- [44] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz. Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles. *Nano Letters*, 3(8):1087–1090, 2003.
- [45] N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link, and P. Nordlander. Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures. *Chemical Reviews*, 111(6):3913–3961, 2011.
- [46] A. Sundaramurthy, K. B. Crozier, G. S. Kino, D. P. Fromm, P. J. Schuck, and W. E. Moerner. Field enhancement and gap-dependent resonance in a system of two opposing tip-to-tip Au nanotriangles. *Physical Review B*, 72(16):165409, 2005.
- [47] D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, G. Kino, and W. E. Moerner. Gap-dependent optical coupling of single “bowtie” nanoantennas resonant in the visible. *Nano letters*, 4(5):957–961, 2004.
- [48] P. J. Schuck, D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, and W. E. Moerner. Improving the mismatch between light and nanoscale objects with gold bowtie nanoantennas. *Physical review letters*, 94(1):017402, 2005.

- [49] H. Duan, A. I. Fernández-Domínguez, M. Bosman, S. A. Maier, and J. K. W. Yang. Nanoplasmonics: Classical down to the Nanometer Scale. *Nano Letters*, 12(3):1683–1689, 2012.
- [50] M. Kaniber, K. Schraml, A. Regler, J. Bartl, G. Glashagen, F. Flassig, J. Wierzbowski, and J. J. Finley. Surface plasmon resonance spectroscopy of single bowtie nano-antennas using a differential reflectivity method. *Scientific reports*, 6:23203, 2016.
- [51] F. Laible, D. A. Gollmer, S. Dickreuter, D. P. Kern, and M. Fleischer. Continuous reversible tuning of the gap size and plasmonic coupling of bow tie nanoantennas on flexible substrates. *Nanoscale*, 10(31):14915–14922, 2018.
- [52] S. Sederberg and A. Y. Elezzabi. Sierpinski fractal plasmonic antenna: a fractal abstraction of the plasmonic bowtie antenna. *Optics Express*, 19(11):10456, 2011.
- [53] J. Zuloaga, E. Prodan, and P. Nordlander. Quantum Description of the Plasmon Resonances of a Nanoparticle Dimer. *Nano Letters*, 9(2):887–891, 2009.
- [54] K. J. Savage, M. M. Hawkeye, R. Esteban, A. G. Borisov, J. Aizpurua, and J. J. Baumberg. Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics. *Nature*, 491(7425):574–577, 2012.
- [55] J. A. Scholl, A. García-Etxarri, A. L. Koh, and J. A. Dionne. Observation of Quantum Tunneling between Two Plasmonic Nanoparticles. *Nano Letters*, 13(2):564–569, 2013.
- [56] Y. Huang and D.-H. Kim. Synthesis and Self-Assembly of Highly Monodispersed Quasispherical Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 27(22):13861–13867, 2011.
- [57] S. F. Tan, L. Wu, J. K. W. Yang, P. Bai, M. Bosman, and C. A. Nijhuis. Quantum Plasmon Resonances Controlled by Molecular Tunnel Junctions. *Science*, 343(6178):1496–1499, 2014.
- [58] M. Garai, T. Zhang, N. Gao, H. Zhu, and Q.-H. Xu. Single Particle Studies on Two-Photon Photoluminescence of Gold Nanorod–Nanosphere Heterodimers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(21):11621–11630, 2016.
- [59] W. Zhu and K. B. Crozier. Quantum mechanical limit to plasmonic enhancement as observed by surface-enhanced Raman scattering. *Nature Communications*, 5(5228), 2014.
- [60] J. D. Jackson. *Classical electrodynamics*. John Wiley & Sons, New York, 3rd ed. edition, 1999.
- [61] L. Novotny. *Principles of nano-optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

- [62] T. Fließbach. *Elektrodynamik*. Elsevier GmbH, München, 2004.
- [63] P. Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, 306(3):566–613, 1900.
- [64] A. Sommerfeld and H. Bethe. Elektronentheorie der Metalle. In *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*, pages 333–622. Springer, Berlin Heidelberg, 1933.
- [65] A. Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, 216(4):398–410, 1968.
- [66] E. Kretschmann and H. Raether. Notizen: Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 23(12):2135–2136, 1968.
- [67] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, and D. W. Pohl. Local Excitation, Scattering, and Interference of Surface Plasmons. *Physical Review Letters*, 77(9):1889–1892, 1996.
- [68] H. Fröhlich and H. Pelzer. Plasma Oscillations and Energy Loss of Charged Particles in Solids. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 68(6):525–529, 1955.
- [69] T. J. Davis, D. E. Gomez, and K. C. Vernon. Simple Model for the Hybridization of Surface Plasmon Resonances in Metallic Nanoparticles. *Nano Letters*, 10(7):2618–2625, 2010.
- [70] K. B. Crozier, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, and C. F. Quate. Optical antennas: Resonators for local field enhancement. *Journal of Applied Physics*, 94(7):4632–4642, 2003.
- [71] X.-J. Chen, G. Cabello, D.-Y. Wu, and Z.-Q. Tian. Surface-enhanced Raman spectroscopy toward application in plasmonic photocatalysis on metal nanostructures. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 21:54–80, 2014.
- [72] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman. Plasmon hybridization in nanoparticle dimers. *Nano letters*, 4(5):899–903, 2004.
- [73] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science*, 302(5644):419–422, 2003.
- [74] X.-T. Ci, B.-T. Wu, M. Song, G.-X. Chen, Y. Liu, E. Wu, and H.-P. Zeng. Deep-ultraviolet surface plasmon resonance of Al and Alcore/Al₂O₃shellnanosphere dimers for surface-enhanced spectroscopy. *Chinese Physics B*, 23(9):097303, 2014.

- [75] P. Nordlander and E. Prodan. Plasmon Hybridization in Nanoparticles near Metallic Surfaces. *Nano Letters*, 4(11):2209–2213, 2004.
- [76] P. K. Jain, W. Huang, and M. A. El-Sayed. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation. *Nano Letters*, 7(7):2080–2088, 2007.
- [77] F. Schwabl. *Quantenmechanik (QM I): Eine Einführung*. Springer, 2007.
- [78] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantenmechanik*, volume 1 (German Edition). De Gruyter, 2009.
- [79] F. Rossel, M. Pivetta, and W.-D. Schneider. Luminescence experiments on supported molecules with the scanning tunneling microscope. *Surface Science Reports*, 65(5):129–144, 2010.
- [80] N. L. Schneider, G. Schull, and R. Berndt. Optical Probe of Quantum Shot-Noise Reduction at a Single-Atom Contact. *Physical Review Letters*, 105(2):026601, 2010.
- [81] K. Braun, F. Laible, O. Hauler, X. Wang, A. Pan, M. Fleischer, and A. J. Meixner. Active optical antennas driven by inelastic electron tunneling. *Nanophotonics*, 7(9):1503–1516, 2018.
- [82] J. Kern, R. Kullock, J. Prangma, M. Emmerling, M. Kamp, and B. Hecht. Electrically driven optical antennas. *Nature Photonics*, 9(9):582–586, 2015.
- [83] D. R. Ward, F. Hüser, F. Pauly, J. C. Cuevas, and D. Natelson. Optical rectification and field enhancement in a plasmonic nanogap. *Nature Nanotechnology*, 5(10):732–736, 2010.
- [84] D. A. Wharam, T. J. Thornton, R. Newbury, M. Pepper, H. Ahmed, J. E. F. Frost, D. G. Hasko, D. C. Peacock, D. A. Ritchie, and G. A. C. Jones. One-dimensional transport and the quantisation of the ballistic resistance. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21(8):L209–L214, 1988.
- [85] B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. *Physical Review Letters*, 60(9):848–850, 1988.
- [86] K. J. Thomas, J. T. Nicholls, M. Y. Simmons, M. Pepper, D. R. Mace, and D. A. Ritchie. Possible Spin Polarization in a One-Dimensional Electron Gas. *Physical Review Letters*, 77(1):135–138, 1996.
- [87] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 126(1-3):236–244, 1983.

- [88] H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Applied Physics Letters*, 75(2):301–303, 1999.
- [89] T. Taychatanapat, K. I. Bolotin, F. Kuemmeth, and D. C. Ralph. Imaging Electromigration during the Formation of Break Junctions. *Nano Letters*, 7(3):652–656, 2007.
- [90] J. Moreland and J. W. Ekin. Electron tunneling experiments using Nb-Sn “break” junctions. *Journal of Applied Physics*, 58(10):3888–3895, 1985.
- [91] O. Yu. Kolesnychenko, Yu. A. Kolesnichenko, O. I. Shklyarevskii, and H. van Kempen. Field-emission resonance measurements with mechanically controlled break junctions. *Physica B: Condensed Matter*, 291(3-4):246–255, 2000.
- [92] L. Wang, L. Wang, L. Zhang, and D. Xiang. Advance of Mechanically Controllable Break Junction for Molecular Electronics. *Topics in Current Chemistry*, 375(61), 2017.
- [93] Z. Zhao, R. Liu, D. Mayer, M. Coppola, L. Sun, Y. Kim, C. Wang, L. Ni, X. Chen, M. Wang, Z. Li, T. Lee, and D. Xiang. Shaping the Atomic-Scale Geometries of Electrodes to Control Optical and Electrical Performance of Molecular Devices. *Small*, 14(15):1703815, 2018.
- [94] S. A. G. Vrouwe, E. van der Giessen, S. J. van der Molen, D. Dulic, M. L. Trouwborst, and B. J. van Wees. Mechanics of lithographically defined break junctions. *Physical Review B*, 71(3):035313–1–035313–7, 2005.
- [95] J. M. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Piñeyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve, and C. Urbina. Adjustable nanofabricated atomic size contacts. *Review of Scientific Instruments*, 67(1):108–111, 1996.
- [96] D. C. Guhr, D. Rettinger, J. Boneberg, A. Erbe, P. Leiderer, and E. Scheer. Influence of Laser Light on Electronic Transport through Atomic-Size Contacts. *Physical Review Letters*, 99(8):086801–1–086801–4, 2007.
- [97] D. Benner, J. Boneberg, P. Nürnberger, G. Ghafoori, P. Leiderer, and E. Scheer. Transmission of surface plasmon polaritons through atomic-size constrictions. *New Journal of Physics*, 15(11):113014, 2013.
- [98] G. Ghafoori, J. Boneberg, P. Leiderer, and E. Scheer. Tuning the transmission of surface plasmon polaritons across nano and micro gaps in gold stripes. *Optics Express*, 24(15):17313, 2016.
- [99] V. Gerstner, A. Knoll, W. Pfeiffer, A. Thon, and G. Gerber. Femtosecond laser assisted scanning tunneling microscopy. *Journal of Applied Physics*, 88(8):4851, 2000.

- [100] S. Grafström. Photoassisted scanning tunneling microscopy. *Journal of Applied Physics*, 91(4):1717–1753, 2002.
- [101] A. Stolz, J. Berthelot, M.-M. Mennemanteuil, G. C. des Francs, L. Markey, V. Meunier, and A. Bouhelier. Nonlinear Photon-Assisted Tunneling Transport in Optical Gap Antennas. *Nano Letters*, 14(5):2330–2338, 2014.
- [102] V. Kulkarni and A. Manjavacas. Quantum Effects in Charge Transfer Plasmons. *ACS Photonics*, 2(7):987–992, 2015.
- [103] A. N. Koya and J. Lin. Charge transfer plasmons: Recent theoretical and experimental developments. *Applied Physics Reviews*, 4(2):021104, 2017.
- [104] Merck KGaA. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/761036?lang=de®ion=de>. Website, last checked: 2019-10-08.
- [105] W.-Y. Wu, X. Zhong, W. Wang, Q. Miao, and J.-J. Zhu. Flexible PDMS-based three-electrode sensor. *Electrochemistry Communications*, 12(11):1600–1604, 2010.
- [106] F. Abbasi, H. Mirzadeh, and M. Simjoo. Hydrophilic interpenetrating polymer networks of poly (dimethyl siloxane)(PDMS) as biomaterial for cochlear implants. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 17(3):341–355, 2006.
- [107] J. E. Mark. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [108] J. C. McDonald and G. M. Whitesides. Poly(dimethylsiloxane) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices. *Accounts of Chemical Research*, 35(7):491–499, 2002.
- [109] I. D. Johnston, D. K. McCluskey, C. K. L. Tan, and M. C. Tracey. Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 24(3):035017, 2014.
- [110] L. Lüder. Herstellung und Untersuchung von flexiblen PDMS-Substraten. Bericht Vertiefungsmodul, 2015.
- [111] Advanced Optics SCHOTT AG. <https://www.schott.com/d/corporate/c5981444-51aa-43bc-8b0d-f0319875da0f/row-schott-as87eco-datenflyer-print-20190524.pdf>. Website, last checked: 2019-03-11.
- [112] Kevin J. Bigham. <https://www.zeusinc.com/resources/zeus-newsletter/quarterly-publication-resinate/>. Website, last checked: 2019-10-08.
- [113] HD MicroSystem GmbH. <http://www.dupont.com/kapton/general/H-38479-4.pdf>. Website, last checked: 2019-03-19.
- [114] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12):4370–4379, 1972.

- [115] A. Derkachova, K. Kolwas, and I. Demchenko. Dielectric Function for Gold in Plasmonics Applications: Size Dependence of Plasmon Resonance Frequencies and Damping Rates for Nanospheres. *Plasmonics*, 11(3):941–951, 2015.
- [116] A. Mooradian. Photoluminescence of Metals. *Physical Review Letters*, 22(5):185–187, 1969.
- [117] A. Ambrosini, A. Duarte, K. R. Poeppelmeier, M. Lane, C. R. Kannewurf, and T. O. Mason. Electrical, Optical, and Structural Properties of Tin-Doped In₂O₃–M₂O₃ Solid Solutions (M=Y, Sc). *Journal of Solid State Chemistry*, 153(1):41–47, 2000.
- [118] V. Senthilkumar, P. Vickraman, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja. Structural and optical properties of indium tin oxide (ITO) thin films with different compositions prepared by electron beam evaporation. *Vacuum*, 84(6):864–869, 2010.
- [119] M. Polyanskiy. <https://refractiveindex.info/?shelf=other&book=In2O3-SnO2&page=Konig>. Website, last checked: 2019-10-14.
- [120] Y. Chen. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review. *Microelectronic Engineering*, 135:57–72, 2015.
- [121] S. A. Rishton and D. P. Kern. Point exposure distribution measurements for proximity correction in electron beam lithography on a sub-100 nm scale. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 5(1):135–141, 1987.
- [122] G. Hlawacek and A. Götzhäuser. *Helium Ion Microscopy*. Springer, Zürich, 2016.
- [123] E. W. Müller and K. Bahadur. Field ionization of gases at a metal surface and the resolution of the field ion microscope. *Physical Review*, 102(3):624–631, 1956.
- [124] Carl Zeiss Microscopy GmbH. Produktinformation ZEISS GeminiSEM Familie Version 3.1. Technical report, <https://www.zeiss.de/mmikroskopie/produkte/rasterelektronenmikroskope/geminisem.html>, 2019.
- [125] S. A. Boden, Z. Moktadir, D. M. Bagnall, H. Mizuta, and H. N. Rutt. Focused helium ion beam milling and deposition. *Microelectronic Engineering*, 88(8):2452–2455, 2011.
- [126] N. Kalhor, S. A. Boden, and H. Mizuta. Sub-10nm patterning by focused He-ion beam milling for fabrication of downscaled graphene nano devices. *Microelectronic Engineering*, 114:70–77, 2014.
- [127] F. Laible, C. Dreser, D. P. Kern, and M. Fleischer. Time-effective strategies for the fabrication of poly- and single-crystalline gold nano-structures by focused helium ion beam milling. *Nanotechnology*, 30(23):235302, 2019.

- [128] O. Scholder, K. Jefimovs, I. Shorubalko, C. Hafner, U. Sennhauser, and G.-L. Bona. Helium focused ion beam fabricated plasmonic antennas with sub-5 nm gaps. *Nanotechnology*, 24(39):395301, 2013.
- [129] D. C. Bell, M. C. Lemme, L. A. Stern, and C. M. Marcus. Precision material modification and patterning with He ions. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 27(6):2755, 2009.
- [130] F. Sawafta, B. Clancy, A. T. Carlsen, M. Huber, and A. R. Hall. Solid-state nanopores and nanopore arrays optimized for optical detection. *Nanoscale*, 6(12):6991–6996, 2014.
- [131] D. Emmrich, A. Beyer, A. Nadzeyka, S. Bauerdick, J. C. Meyer, J. Kotakoski, and A. Götzhäuser. Nanopore fabrication and characterization by helium ion microscopy. *Applied Physics Letters*, 108(16):163103, 2016.
- [132] S. Dickreuter, D. P. Kern, and M. Fleischer. Single particle dark-field spectroscopy of spherical dimers with down to sub-10 nm gaps fabricated by the annealing of nano-pillars. *Nanophotonics*, 7(7):1317–1324, 2018.
- [133] Q. Wang, L. Liu, Y. Wang, P. Liu, H. Jiang, Z. Xu, Z. Ma, S. Oren, E. K. C. Chow, M. Lu, and L. Dong. Tunable Optical Nanoantennas Incorporating Bowtie Nanoantenna Arrays with Stimuli-Responsive Polymer. *Scientific Reports*, 5(18567), 2015.
- [134] G. K. Joshi, M. A. Johnson, and R. Sardar. Novel pH-responsive nanoplasmonic sensor: controlling polymer structural change to modulate localized surface plasmon resonance response. *RSC Advances*, 4(30):15807, 2014.
- [135] G. Si, Y. Zhao, E. Leong, and Y. Liu. Liquid-Crystal-Enabled Active Plasmonics: A Review. *Materials*, 7(2):1296–1317, 2014.
- [136] A. W. Powell, D. M. Coles, R. A. Taylor, A. A. R. Watt, H. E. Assender, and J. M. Smith. Plasmonic Gas Sensing Using Nanocube Patch Antennas. *Advanced Optical Materials*, 4(4):634–642, 2016.
- [137] J.-E. Lee, C. Park, K. Chung, J. W. Lim, F. M. Mota, U. Jeong, and D. H. Kim. Viable stretchable plasmonics based on unidirectional nanoprisms. *Nanoscale*, 10(8):4105–4112, 2018.
- [138] G. E. Lio, G. Palermo, R. Caputo, and A. De Luca. Opto-mechanical control of flexible plasmonic materials. *Journal of Applied Physics*, 125(8):082533, 2019.
- [139] X. Zhu, L. Shi, X. Liu, J. Zi, and Z. Wang. A mechanically tunable plasmonic structure composed of a monolayer array of metal-capped colloidal spheres on an elastomeric substrate. *Nano Research*, 3(11):807–812, 2010.

- [140] F. Huang and J. J. Baumberg. Actively tuned plasmons on elastomerically driven Au nanoparticle dimers. *Nano letters*, 10(5):1787–1792, 2010.
- [141] M. A. Correa-Duarte, V. Salgueiriño-Maceira, A. Rinaldi, K. Sieradzki, M. Giersig, and L. M. Liz-Marzán. Optical strain detectors based on gold/elastomer nanoparticulated films. *Gold Bulletin*, 40(1):6–14, 2007.
- [142] H.-S. Ee and R. Agarwal. Tunable Metasurface and Flat Optical Zoom Lens on a Stretchable Substrate. *Nano Letters*, 16(4):2818–2823, 2016.
- [143] I. M. Pryce, K. Aydin, Y. A. Kelaita, R. M. Briggs, and H. A. Atwater. Highly Strained Compliant Optical Metamaterials with Large Frequency Tunability. *Nano Letters*, 10(10):4222–4227, 2010.
- [144] P. Gutruf, C. Zou, W. Withayachumnankul, M. Bhaskaran, S. Sriram, and C. Fumeaux. Mechanically Tunable Dielectric Resonator Metasurfaces at Visible Frequencies. *ACS Nano*, 10(1):133–141, 2015.
- [145] O. Scholder. *Fabrication, simulation and characterization of tunable plasmonic nano antennas*. PhD thesis, ETH Zurich, 2014.
- [146] S. Aksu, M. Huang, A. Artar, A. A. Yanik, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, and H. Altug. Flexible plasmonics on unconventional and nonplanar substrates. *Advanced Materials*, 23(38):4422–4430, 2011.
- [147] T. Maurer, J. Maraé-Djouda, U. Cataldi, A. Gontier, G. Montay, Y. Madi, B. Pannicaud, D. Macias, P.-M. Adam, G. Lévêque, T. Bürgi, and R. Caputo. The beginnings of plasmomechanics: towards plasmonic strain sensors. *Frontiers of Materials Science*, 9(2):170–177, 2015.
- [148] J. Bowen, D. Cheneler, and A. P. G. Robinson. Direct e-beam lithography of PDMS. *Microelectronic Engineering*, 97:34–37, 2012.
- [149] C. Colliex, M. Kociak, and O. Stéphan. Electron Energy Loss Spectroscopy imaging of surface plasmons at the nanometer scale. *Ultramicroscopy*, 162:A1–A24, 2016.
- [150] X. Ben and H. S. Park. Size-Dependent Validity Bounds on the Universal Plasmon Ruler for Metal Nanostructure Dimers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(35):18944–18951, 2012.
- [151] Y. Chen, K. Bi, Q. Wang, M. Zheng, Q. Liu, Y. Han, J. Yang, S. Chang, G. Zhang, and H. Duan. Rapid Focused Ion Beam Milling Based Fabrication of Plasmonic Nanoparticles and Assemblies via “Sketch and Peel” Strategy. *ACS Nano*, 10(12):11228–11236, 2016.

- [152] H. Kollmann, X. Piao, M. Esmann, S. F. Becker, D. Hou, C. Huynh, L.-O. Kautschor, G. Bösker, H. Vieker, A. Beyer, A. Götzhäuser, N. Park, R. Vogelgesang, M. Silies, and C. Lienau. Toward Plasmonics with Nanometer Precision: Nonlinear Optics of Helium-Ion Milled Gold Nanoantennas. *Nano Letters*, 14(8):4778–4784, 2014.
- [153] Y. Wang, M. Abb, S. A. Boden, J. Aizpurua, C. H. de Groot, and O. L. Muskens. Ultrafast Nonlinear Control of Progressively Loaded, Single Plasmonic Nanoantennas Fabricated Using Helium Ion Milling. *Nano Letters*, 13(11):5647–5653, 2013.
- [154] C. Kan, X. Zhu, and G. Wang. Single-Crystalline Gold Microplates: Synthesis, Characterization, and Thermal Stability. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(10):4651–4656, 2006.
- [155] X. Wu, R. Kullock, E. Krauss, and B. Hecht. Single-crystalline gold microplates grown on substrates by solution-phase synthesis. *Crystal Research and Technology*, 50(8):595–602, 2015.
- [156] X. Sun and Y. Luo. On the preparation of single-crystalline gold microplates. *Materials Letters*, 60(25-26):3145–3148, 2006.
- [157] E. Krauss, R. Kullock, X. Wu, P. Geisler, N. Lundt, M. Kamp, and B. Hecht. Controlled Growth of High-Aspect-Ratio Single-Crystalline Gold Platelets. *Crystal Growth & Design*, 18(3):1297–1302, 2018.
- [158] Z. Guo, Y. Zhang, Y. DuanMu, L. Xu, S. Xie, and N. Gu. Facile synthesis of micrometer-sized gold nanoplates through an aniline-assisted route in ethylene glycol solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 278(1-3):33–38, 2006.
- [159] G. M. Shedd, H. Lezec, A. D. Dubner, and J. Melngailis. Focused ion beam induced deposition of gold. *Applied Physics Letters*, 49(23):1584–1586, 1986.
- [160] Angela Furrer. *Colours in thin metallic films based on precious metals and their intermetallic phases*. PhD thesis, ETH Zurich, 2013.
- [161] P. Kusar, C. Gruber, A. Hohenau, and J. R. Krenn. Measurement and Reduction of Damping in Plasmonic Nanowires. *Nano Letters*, 12(2):661–665, 2012.
- [162] J.-S. Huang, V. Callegari, P. Geisler, C. Brünig, J. Kern, J. C. Prangsma, X. Wu, T. Feichtner, J. Ziegler, P. Weinmann, M. Kamp, A. Forchel, P. Biagioni, U. Sennhauser, and B. Hecht. Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry. *Nature Communications*, 1(150), 2010.
- [163] R. Méjard, A. Verdy, O. Demichel, M. Petit, L. Markey, F. Herbst, R. Chassagnon, G. Colas des Francs, B. Cluzel, and A. Bouhelier. Advanced engineering of single-crystal gold nanoantennas. *Optical Materials Express*, 7(4):1157, 2017.

- [164] L. E. Ocola, C. Rue, and D. Maas. High-resolution direct-write patterning using focused ion beams. *MRS Bulletin*, 39(4):336–341, 2014.
- [165] A. A. Tseng. Recent Developments in Nanofabrication Using Focused Ion Beams. *Small*, 1(10):924–939, 2005.
- [166] F. Hausdorff. Dimension und äußeres Maß. *Mathematische Annalen*, 79(1-2):157–179, 1918.
- [167] F. S. Rys and A. Waldvogel. Fractal shape of hail clouds. *Physical Review Letters*, 56(7):784–787, 1986.
- [168] A. Ahmadvand, B. Gerislioglu, R. Sinha, P. K. Vabbina, M. Karabiyik, and N. Pala. Excitation of Terahertz Charge Transfer Plasmons in Metallic Fractal Structures. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 38(8):992–1003, 2017.
- [169] N. A. Saidatul, A. A. H. Azremi, R. B. Ahmad, P. J. Sohand, and F. Malek. Multiband Fractal Planar Inverted F Antenna (PIFA) for Mobile Phone Applications. *Progress In Electromagnetics Research B*, 14:127–148, 2009.
- [170] N. Cohen. Fractal antenna applications in wireless telecommunications. In *Professional Program Proceedings. Electronic Industries Forum of New England*. IEEE, 1997.
- [171] D. H. Werner and S. Ganguly. An overview of fractal antenna engineering research. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, 45(1):38–57, 2003.
- [172] G. Q. Wallace and F. Lagugné-Labarthe. Advancements in fractal plasmonics: structures, optical properties, and applications. *Analyst*, 144:13–30, 2019.
- [173] F. De Nicola, N. S. P. Purayil, D. Spirito, M. Miscuglio, F. Tantussi, A. Tomadin, F. Angelis, M. Polini, R. Krahne, and V. Pellegrini. Multiband Plasmonic Sierpinski Carpet Fractal Antennas. *ACS Photonics*, 5(6):2418–2425, 2018.
- [174] L. Rosa, K. Sun, and S. Juodkazis. Sierpiński fractal plasmonic nanoantennas. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 5(5-6):175–177, 2011.
- [175] S. Cakmakyapan, N. A. Cinel, A. O. Cakmak, and E. Ozbay. Validation of electromagnetic field enhancement in near-infrared through Sierpinski fractal nanoantennas. *Optics Express*, 22(16):19504, 2014.
- [176] B. R. Behera. Sierpinski Bow-Tie antenna with genetic algorithm. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 20(2):775–782, 2017.
- [177] L. Seitzl, F. Laible, S. Dickreuter, D. A. Gollmer, D. P. Kern, and M. Fleischer. Miniaturized Fractal Optical Nanoantennas Defined by Focused Helium Ion Beam Milling. *Nanotechnology*, 31(7):075301, 2019.

- [178] L. Seitzl. Fabrication and Characterization of Plasmonic Fractal Nanoantennas Defined by Focussed Helium Ion Beam Milling. Master's thesis, Universität Tübingen, 2018.
- [179] C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight, and M. A. Reed. Micro-fabrication of a mechanically controllable break junction in silicon. *Applied Physics Letters*, 67(8):1160–1162, 1995.
- [180] M. A. Reed. Conductance of a Molecular Junction. *Science*, 278(5336):252–254, 1997.
- [181] N. Agrait. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Physics Reports*, 377(2-3):81–279, 2003.
- [182] C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, and C. Joachim. Electron transport through a metal-molecule-metal junction. *Physical Review B*, 59(19):12505–12513, 1999.
- [183] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, and H. v. Löhneysen. Driving Current through Single Organic Molecules. *Physical Review Letters*, 88(17):176804, 2002.
- [184] H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs, and H. v Löhneysen. Electronic transport through single conjugated molecules. *Chemical Physics*, 281(2-3):113–125, 2002.
- [185] J. Reichert, H. B. Weber, M. Mayor, and H. v. Löhneysen. Low-temperature conductance measurements on single molecules. *Applied Physics Letters*, 82(23):4137–4139, 2003.
- [186] P. Makk, D. Tomaszewski, J. Martinek, Z. Balogh, S. Csonka, M. Wawrzyniak, M. Frei, L. Venkataraman, and A. Halbritter. Correlation Analysis of Atomic and Single-Molecule Junction Conductance. *ACS Nano*, 6(4):3411–3423, 2012.
- [187] V. Kaliginedi, P. Moreno-García, H. Valkenier, W. Hong, V. M. García-Suárez, P. Buitter, J. L. H. Otten, J. C. Hummelen, C. J. Lambert, and T. Wandlowski. Correlations between Molecular Structure and Single-Junction Conductance: A Case Study with Oligo(phenylene-ethynylene)-Type Wires. *Journal of the American Chemical Society*, 134(11):5262–5275, 2012.
- [188] T. Konishi, M. Kiguchi, M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Ikeda, K. Uosaki, K. Ueno, H. Misawa, and K. Murakoshi. Single Molecule Dynamics at a Mechanically Controllable Break Junction in Solution at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 135(3):1009–1014, 2012.

- [189] I. J. Olavarria-Contreras, A. Etcheverry-Berrios, W. Qian, C. Gutiérrez-Cerón, A. Campos-Olguín, E. C. Sañudo, D. Dulić, E. Ruiz, N. Aliaga-Alcalde, M. Soler, and H. S. J. van der Zant. Electric-field induced bistability in single-molecule conductance measurements for boron coordinated curcuminoid compounds. *Chemical Science*, 9(34):6988–6996, 2018.
- [190] J. Liu, X. Huang, F. Wang, and W. Hong. Quantum Interference Effects in Charge Transport through Single-Molecule Junctions: Detection, Manipulation, and Application. *Accounts of Chemical Research*, 52(1):151–160, 2018.
- [191] D. Stefani, K. J. Weiland, M. Skripnik, C. Hsu, M. L. Perrin, M. Mayor, F. Pauly, and H. S. J. van der Zant. Large Conductance Variations in a Mechanosensitive Single-Molecule Junction. *Nano Letters*, 18(9):5981–5988, 2018.
- [192] M. Taniguchi, M. Tsutsui, K. Yokota, and T. Kawai. Inelastic electron tunneling spectroscopy of single-molecule junctions using a mechanically controllable break junction. *Nanotechnology*, 20(43):434008, 2009.
- [193] S. Caneva, P. Gehring, V. M. García-Suárez, A. García-Fuente, D. Stefani, I. J. Olavarria-Contreras, J. Ferrer, C. Dekker, and H. S. J. van der Zant. Mechanically controlled quantum interference in graphene break junctions. *Nature Nanotechnology*, 13(12):1126–1131, 2018.
- [194] J. Bai, A. Daaoub, S. Sangtarash, X. Li, Y. Tang, Q. Zou, H. Sadeghi, S. Liu, X. Huang, Z. Tan, J. Liu, Y. Yang, J. Shi, G. Mészáros, W. Chen, C. Lambert, and W. Hong. Anti-resonance features of destructive quantum interference in single-molecule thiophene junctions achieved by electrochemical gating. *Nature Materials*, 18(4):364–369, 2019.
- [195] J. M. Krans, C. J. Muller, I. K. Yanson, Th. C. M. Govaert, R. Hesper, and J. M. van Ruitenbeek. One-atom point contacts. *Physical Review B*, 48(19):14721–14724, 1993.
- [196] E. Scheer, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina, and M. H. Devoret. Conduction Channel Transmissions of Atomic-Size Aluminum Contacts. *Physical Review Letters*, 78(18):3535–3538, 1997.
- [197] M. Kaur, R. S. Sawhney, and D. Engles. Transport in fullerene device coupled to Cu, Ag and Au electrodes. *Molecular Physics*, 114(22):3255–3264, 2016.
- [198] F. Laible, K. Braun, O. Hauler, M. Eberle, D. P. Kern, A. J. Meixner, and M. Fleischer. A flexible platform for controlled plasmonic and electrical effects in tailored plasmonic break junctions. Submitted for publication, 2019.
- [199] J. L. Costa-Krämer, N. García, and H. Olin. Conductance quantization histograms of gold nanowires at 4 K. *Physical Review B*, 55(19):12910–12913, 1997.

- [200] K. Kanthasamy and H. Pfnür. Conductance through single biphenyl molecules: symmetric and asymmetric coupling to electrodes. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6:1690–1697, 2015.
- [201] A. Mishchenko, D. Vonlanthen, V. Meded, M. Bürkle, C. Li, I. V. Pobelov, A. Bagrets, J. K. Viljas, F. Pauly, F. Evers, M. Mayor, and T. Wandlowski. Influence of Conformation on Conductance of Biphenyl-Dithiol Single-Molecule Contacts. *Nano Letters*, 10(1):156–163, 2010.
- [202] Merck KGaA. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/701696?lang=de®ion=de>. Website, last checked: 2019-10-16.
- [203] Merck KGaA. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/673099?lang=de®ion=de>. Website, last checked: 2019-10-16.
- [204] Q. Wang, R. Liu, D. Xiang, M. Sun, Z. Zhao, L. Sun, T. Mei, P. Wu, H. Liu, X. Guo, Z.-L. Li, and T. Lee. Single-Atom Switches and Single-Atom Gaps Using Stretched Metal Nanowires. *ACS Nano*, 10(10):9695–9702, 2016.
- [205] Y. Yang, J. Liu, S. Feng, H. Wen, J. Tian, J. Zheng, B. Schöllhorn, C. Amatore, Z. Chen, and Z. Tian. Unexpected current–voltage characteristics of mechanically modulated atomic contacts with the presence of molecular junctions in an electrochemically assisted–MCBJ. *Nano Research*, 9(2):560–570, 2015.
- [206] D. C. Guhr, D. Rettinger, J. Boneberg, A. Erbe, P. Leiderer, and E. Scheer. Influence of chopped laser light onto the electronic transport through atomic-sized contacts. *Journal of Microscopy*, 229(3):407–414, 2008.
- [207] M. Vadai, N. Nachman, M. Ben-Zion, M. Bürkle, F. Pauly, J. C. Cuevas, and Y. Selzer. Plasmon-Induced Conductance Enhancement in Single-Molecule Junctions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(17):2811–2816, 2013.
- [208] M. Häffner, A. Heeren, A. Haug, E. Schuster, A. Sagar, M. Fleischer, H. Peisert, M. Burghard, T. Chassé, and D. P. Kern. Catalyst patterning for carbon nanotube growth on elevating posts by self-aligned double-layer electron beam lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 26(6):2447–2450, 2008.

Danksagung

Ein Dank ist angebracht! Ich danke...

...Monika Fleischer für die Möglichkeit, dieses spannende Thema zu bearbeiten, die Betreuung der Arbeit, die fachlichen Anregungen und Hinweise sowie die tolle Arbeitsatmosphäre.

...Alfred Meixner für die Begutachtung und das Interesse an der Arbeit und für den Zugang zu den Laboren und der Werkstatt der Arbeitsgruppe.

...Dieter Kern für die vielen guten Ratschläge und Diskussionen.

...Kai Braun für die ausgezeichnete Zusammenarbeit, Diskussionen und die Getränke an den Messtagen.

...meinen Kollegen, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen: Annika Bräuer, Simon Dickreuter, Christoph Dreser, Andreas Horrer, Fang Dai, Emre Gürdal, Dominik Gollmer, Lisa Seidl, Lars Lüder, Martin Eberle, Jonas Haas, Lukas Jakob, Bertram Herzog, Ralf Stiefel und vielen mehr.

...meiner Frau Dorothea für sämtliche Unterstützung und dass sie meine Frau ist.

...meinen Eltern für den Rückhalt, die Freiheiten und Möglichkeiten die sie mir eröffnet haben.

...meinen Schwestern und Freunden.

...den Reutlingen Eagles.