

**Metallische Nanokegel:
Herstellung, Charakterisierung und Ansätze für die
Anwendung in der Biosensorik**

Dissertation

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

vorgelegt von
Dipl. Phys. Christian Schäfer
aus Saarbrücken

Tübingen
2015

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

24.07.2015

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Monika Fleischer

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Frank Schreiber

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	7
2.1	Grundlagen der Plasmonik	8
2.1.1	Maxwell-Gleichungen	8
2.1.2	Optische Eigenschaften von Metallen	9
2.1.3	Plasmonen an Grenzflächen	10
2.1.4	Metallische Nanokugel im elektromagnetischen Feld	15
2.2	Spitzen- und oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie	20
2.3	Lumineszenz von Gold-Nanopartikeln	23
2.4	Dielektrophorese	24
3	Herstellung von metallischen Nanokegeln	27
3.1	Übersicht	27
3.1.1	Substrate	29
3.1.2	Dünnschichtmetallisierung	30
3.1.3	Serielle Fabrikation mittels Elektronenstrahlolithographie	31
3.1.4	Parallele Fabrikation mittels Nanosphere-Lithographie	32
3.1.5	Elektronenstrahlinduzierte Abscheidung	33
3.1.6	Argonionen-Ätzen	33
4	Simulation von metallischen Nanokegeln	37
4.1	Geometrie und Materialparameter	38
4.2	Anregung und Detektion	39
4.3	Überprüfung der Simulationsmethode anhand einer Nanokugel	40

4.4	Nahfeld und Plasmonenresonanz von Nanokegeln	41
4.5	Abstrahlcharakteristik	45
4.6	Kegelprobe bei Verkipfung	49
4.7	Simulation von Nanostrukturen im Fokus	53
5	Optische Charakterisierung von metallischen Nanokegeln	57
5.1	Dunkelfeldspektroskopie	58
5.2	Messung der Photolumineszenz von Gold-Nanokegeln	65
5.3	Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie an Nanokegeln	68
6	Einfang von Partikeln und Molekülen aus Lösungen	75
6.1	Dielektrophorese im Mikrofluidikkanal	76
6.2	Dielektrophorese mit Fingerelektroden	83
7	Selektive Funktionalisierung der Kegelspitzen	87
7.1	Freilegung der Kegelspitzen durch Laserablation	88
7.2	Anbindung und Nachweis von Molekülen	93
8	Zusammenfassung und Ausblick	99
9	Anhang	101
9.1	Rezept für Kegelherstellung	102
9.2	Rezept Herstellung der SU-8 Kanäle	104
9.3	Rezept Laser-Ablation	105
9.4	Andere Nanostrukturen: Capillary force assembly	106
	Literaturverzeichnis	109
	Danksagung	119

Kapitel 1

Einleitung

Plasmonen sind die Eigenmoden der kollektiven Oszillationen des freien Elektronengases in Metallen. Klassisch betrachtet werden durch geeignete Anregung von Plasmonen elektromagnetische Felder an der Oberfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum lokalisiert. In metallischen Nanostrukturen lassen sich diese Nahfelder besonders leicht anregen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die plasmonischen Moden von metallischen Nanokegeln untersucht. An den scharfen Spitzen dieser Nanostrukturen sind bei geeigneter Anregung starke Nahfelder lokalisiert. Für die Anwendung solcher Strukturen in der Biosensorik ist sowohl eine reproduzierbare Herstellung, sowie genaue Kenntnis der optischen Eigenschaften der verwendeten Nanostrukturen notwendig. Ein Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, die für Anwendungen in der Biosensorik relevanten optischen Eigenschaften von metallischen Nanokegeln zu untersuchen. Da die Effekte, auf denen die Anwendungen von plasmonischen Nanostrukturen beruhen, auf sehr kleine Bereiche in unmittelbarer Umgebung der Nanostrukturen begrenzt sind, stellt sich gerade im Hinblick auf Anwendungen in der Biosensorik häufig die Frage, wie die zu untersuchenden Moleküle in diesen interessanten Bereichen positioniert werden können. Auch diese Fragestellung soll im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden.

Es war im Jahr 1957 als Rufus Ritchie die Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen (surface plasmon polariton) berechnete [1], die dann durch Powell und Swan experimentell bestätigt wurde [2]. Seitdem hat sich ein eigenständiges, in-

terdisziplinäres Forschungsfeld zwischen Physik, Chemie und Biologie entwickelt, welches Plasmonik genannt wird. Das Interesse an diesem Themengebiet lässt sich eindrücklich durch einen Blick auf die Anzahl der Publikationen, die in den Bereich der Plasmonik fallen, belegen. Waren es 1990 noch etwa 60 Artikel, so hat sich die Zahl der Veröffentlichungen bis 2012 mit etwa 3800 Artikeln um einen Faktor 60 vervielfacht [3]. Dieses gesteigerte Interesse liegt größtenteils an den vielversprechenden Auswirkungen der Plasmonik auf viele Anwendungen.

1982 entwickelten Dieter Pohl und seine Mitarbeiter in den Laboratorien von IBM in Rüschlikon das erste optische Nahfeldmikroskop [4]. Diese Technik ist heute eng mit der Plasmonik verbunden, da plasmonische Nanostrukturen als optische Antennen wirken und Licht in ihrer direkten Umgebung, dem Nahfeld, konzentrieren. Die Auflösung von nahfeldoptischen Mikroskopen ist nicht mehr durch die Abbésche Auflösungsgrenze $g = \lambda/(2 \cdot NA)$ (mit der Wellenlänge λ und der numerischen Apertur NA) und damit durch die verwendete Wellenlänge begrenzt, sondern lediglich durch die Größe der Nanostruktur oder der Apertur an der Messspitze. Mit dieser Technik sind heute Auflösungen um die 10 nm möglich.

1977 wurde durch Richard van Duyne der Begriff der oberflächenverstärkten Raman spektroskopie (surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) geprägt [5]. Er beschreibt die Verstärkung des Ramansignals von Molekülen auf Metallfilmen und Strukturen. Ramanstreuung ist ein inelastischer Streuprozess, bei dem das anregende Laserlicht Moleküle zu Schwingungen anregt (oder bereits angeregte Moleküle abregt), und dabei ein um die Schwingungsenergie verschobenes Signal gemessen werden kann. Dieses Signal bietet nützliche Informationen über die gemessenen Moleküle, und kann auch zu deren Identifikation herangezogen werden. In diesem Zusammenhang wird oft von einem Fingerabdruck des gemessenen Moleküls gesprochen, da das Ramanspektrum eines Moleküls meist eindeutig zuzuordnen ist. Diese Tatsache lässt erahnen, dass Ramanspektroskopie großes Potential für die Biosensorik hat. Ein Problem in der Praxis ist jedoch, dass der Streuquerschnitt für Ramanstreuung sehr klein ist. Dies wiederum erklärt das immense Interesse an Möglichkeiten, das Ramansignal zu verstärken.

In den ersten SERS Veröffentlichungen wurde das Potential für die Verstärkung meist noch unterschätzt [6], da Moleküle auf Metallflächen gemessen wurden und man von einer gleichmäßigen Verstärkung des Signals über die gesamte gemessene

Fläche ausging. Später fand man, dass ein Großteil des gemessenen Signals von wenigen Molekülen in sehr kleinen Lücken und an kleinen Spitzen mit Größen im Bereich weniger Nanometer an der Metalloberfläche (sogenannten Hot Spots) stammt [6]. Mit dieser Erkenntnis wird klar, dass auch die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie eng mit der Plasmonik verwoben ist, da Plasmonen das elektromagnetische Feld zusammen mit der geometrisch bedingten Feldüberhöhung an solchen Stellen mit kleinen Strukturen konzentrieren. Mittlerweile ist die Entwicklung soweit, dass es erste kommerzielle Ramansubstrate gibt. Die Leistungsfähigkeit von SERS wurde in mehreren Studien eindrucksvoll durch Einzelmolekülspektroskopie unter Beweis gestellt [7, 8]. Dennoch ist SERS trotz seiner Erfolge keineswegs ein abgeschlossenes Forschungsfeld, sondern ist nach wie vor ein Gebiet von immensum technologischen und wissenschaftlichen Interesse. Verschiedene Strukturen, deren Plasmonenresonanz sich durch Variation der geometrischen Parameter einstellen lässt, sind genauso von Interesse wie reproduzierbare Substrate, die zum Beispiel eine quantitative Messung von Molekülen in Biosensoren ermöglichen würden.

Eine weitere Möglichkeit, Moleküle mit plasmonischen Nanopartikeln zu detektieren, ist der Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) Sensor [9, 10]. Bei dieser Methode wird die Plasmonenresonanz von metallischen Nanopartikeln gemessen, und dann in verschiedenen Umgebungen beobachtet. Befinden sich Moleküle in der Nähe der Oberfläche der Nanostrukturen, so geht dies mit einer Änderung des Brechungsindex in der Umgebung der metallischen Strukturen einher, was zu einer Verschiebung der Plasmonresonanz führt. Durch Funktionalisierung der Metallstrukturen zum Beispiel mit Antikörpern kann mit dieser Methode über den selektiven Anbindungsvorgang das passende Antigen nachgewiesen werden. Solche Sensoren finden mittlerweile Anwendung in der medizinischen Diagnostik [11].

Mit dem Fortschritt der Möglichkeiten in der Nanofabrikation lassen sich heute viele verschiedene plasmonische Nanostrukturen herstellen, die in den beschriebenen Techniken und Methoden Anwendung finden. Wichtig ist meist ein reproduzierbarer Herstellungsprozess, da bereits Strukturvariationen im Bereich weniger Nanometer die Eigenschaften der plasmonischen Strukturen wesentlich verändern können. Um eine Struktur in möglichst vielen der potentiellen Anwendungen einsetzen zu können ist auch ein variabler Herstellungsprozess wünschenswert, der auf die jeweilige Anwendung angepasst werden kann. Beispielsweise werden plasmonische Na-

nostrukturen für nahfeldoptische Mikroskope auf Glasfaserspitzen oder Cantilevern hergestellt, dagegen sind die Anforderungen für Biosensorik oder Photovoltaik eine großflächige, möglichst parallele Herstellung.

Die genaue Kenntnis der optischen Eigenschaften der plasmonischen Strukturen ist ebenfalls wichtig, da so zum Beispiel die Plasmonenresonanz durch eine geeignete Wahl der Größe der Nanostruktur auf die in einer Anwendung verwendete Laserwellenlänge optimiert werden kann.

Bevor die eigentlichen Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert werden, behandelt Ka-

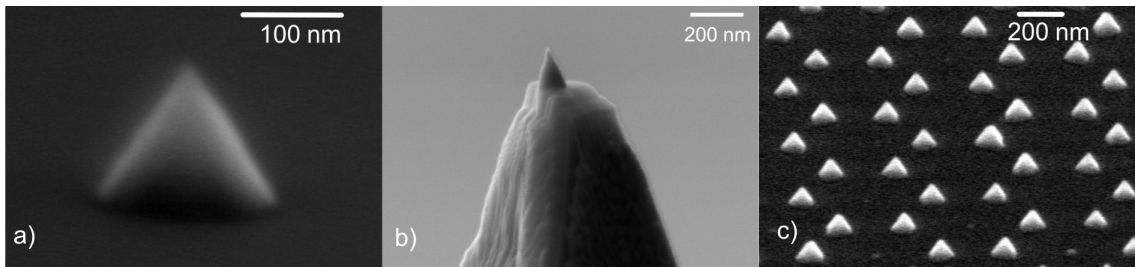


Abbildung 1.1: a) Gold-Nanokegel mit scharfer Spitze, hergestellt durch Elektronenstrahlolithographie. b) Gold Nanokegel auf einem Cantilever, hergestellt durch elektronenstrahlinduzierte Abscheidung. [12] c) Feld von Gold Nanokegeln, hergestellt in einem parallelen Prozess.[13]

pitel 2 einige theoretische Grundlagen. Dabei handelt es sich nicht um Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurden, sondern um grundlegende Erkenntnisse aus der Literatur.

In dieser Arbeit werden metallische Nanokegel untersucht. Diese dreidimensionalen, konischen Strukturen haben sehr scharfe Spitzen mit Radien von bis zu 5 nm und weniger, was bei geeigneter Anregung ein sehr starkes und räumlich äußerst lokalisiertes elektromagnetisches Feld an der Kegelspitze ermöglicht [14]. Herstellen lassen sich diese Strukturen je nach Zielanwendung durch verschiedene Prozesse, die eine Herstellung der metallischen Kegel auf verschiedenen Substraten und Topographien ermöglichen [15, 16, 12]. Abbildung 1.1 zeigt Gold-Nanokegel, die mit verschiedenen Methoden hergestellt wurden. Abbildung 1.1 a) zeigt einen Nanokegel, der mit einem auf Elektronenstrahlolithographie basierenden Prozess hergestellt wurde, b) zeigt einen Kegel auf einem Cantilever, wie er in Nahfeldmikroskopen eingesetzt werden kann (hergestellt durch elektronenstrahlinduzierte Abscheidung),

und c) zeigt Nanokegel, die über einen parallelen Prozess hergestellt wurden. Die verschiedenen Herstellungsverfahren werden in Kapitel 3 geschildert.

Die optischen Eigenschaften dieser vielseitig einsetzbaren Strukturen werden in dieser Arbeit hauptsächlich durch Dunkelfeldspektroskopie, Simulationen und Raman-spektroskopie an dünnen Molekülfilmen auf metallischen Nanokegeln untersucht. Dunkelfeldspektroskopie bietet dabei die Möglichkeit, die plasmonischen Resonanzen von verschiedenen Größen von metallischen Nanokegeln zu bestimmen. Der Einsatz von Nanokegeln als SERS-Substrat ist eine Möglichkeit, diese Struktur für die Biosensorik zu nutzen. Über die Messung des Ramansignals von Molekülen auf metallischen Nanokegeln wird der Verstärkungsfaktor für das Ramansignal im Vergleich zu Substraten ohne Nanokegel bestimmt. Die Ergebnisse aus den Simulationen der plasmonischen Moden der Nanokegel sind in Kapitel 4 zusammengefasst, die experimentell erzielten Ergebnisse sind in Kapitel 5 zu finden.

Das Einzigartige an metallischen Nanokegeln im Vergleich zu anderen Nanostrukturen ist die scharfe Spitze, an der die größten Feldüberhöhungen zu erwarten sind. Eine Herausforderung, die sich auch im Hinblick auf Anwendungen in der Biosensorik stellt, ist, wie man möglichst viele Moleküle in diese interessante Position an der Kegelspitze bringen und dort konzentrieren kann. Deshalb befasst sich Kapitel 6 dieser Arbeit mit dem Einfang von Molekülen aus Lösungen an den Nanokegeln beziehungsweise deren Spitzen. Dazu werden die Nanokegel kontaktiert, und durch Anlegen von geeigneten Spannungen wird zwischen Nanokegel und Gegenelektrode ein inhomogenes elektrisches Feld erzeugt, welches zum Einfang von Partikeln mittels Dielektrophorese genutzt werden kann. Diese Methode wird auch in anderen Bereichen, wie zum Beispiel zur Positionierung von Kohlenstoff Nanoröhren [17], oder zum Einfang von Mikro- und Nanopartikeln genutzt [18, 19, 20].

Um gezielt den Effekt des starken Nahfeldes an der Spitze untersuchen zu können, wird in Kapitel 7 dieser Arbeit eine Methode beschrieben, wie Moleküle nur an den Spitzen dieser Nanostruktur angebunden werden können, während die Kegelbasis und das Substrat ohne Moleküle bleiben. Durch die kleinen Abmessungen der Kegelspitze von wenigen Nanometern lassen sich auf diese Weise sehr geringe Mengen an Partikeln oder Molekülen untersuchen.

Zusammenfassend wird im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass metallische Nanokegel bis zu drei plasmonische Dipol-Moden aufweisen, deren Resonanzfrequenzen über eine geeignete Wahl der Kegelgeometrie, des Substrats und des Kegelmaterials über große Bereiche des sichtbaren Spektrums durchgestimmt werden können. Dies wird durch Dunkelfeldspektroskopie und passende Simulationen gezeigt.

Durch Messen des Raman-Signals von dünnen Molekülschichten auf Feldern von Gold-Nanokegeln wird das Potential von Nanokegeln als SERS-Substrate gezeigt. Für Pentacen wird eine deutliche Verstärkung des Raman-Signals gemessen.

Durch Einbetten von Feldern von Nanokegeln in mikrofluidische Kanäle und Anlegen geeigneter Spannungen gelingt es, BSA-Moleküle an den Kegeln einzufangen und zu konzentrieren.

Durch Ausnutzen der starken Felder an der Oberfläche der metallischen Nanokegel werden über einen selbstausrichtenden, auf Maskierung basierenden Prozess erfolgreich Moleküle an den Spitzen der Nanokegel angebunden. Eine solche Positionierung von Partikeln oder Molekülen in den Hot Spots von plasmonischen Nanostrukturen stellt eine Antwort auf ein aktuelles Problem dar, für welches in verschiedenen Bereichen der Plasmonik nach Lösungen gesucht wird.

Kapitel 2

Theorie

In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit dargelegt. Um plasmonische Phänomene in Metall-Nanostrukturen erklären zu können, müssen zwei fundamentale Themengebiete der Physik herangezogen werden. Der Elektromagnetismus, welcher die Wechselwirkung von Strömen und Ladungen sowie die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen im Raum beschreibt, und die Festkörperphysik, die Erklärungen für die in der Plasmonik relevanten Eigenschaften von Metallen liefert. Das Kapitel beginnt deshalb mit einem kurzen Abschnitt über die Maxwellgleichungen, gefolgt von einem Abschnitt über die optischen Eigenschaften von Metallen. Mit Erkenntnissen aus diesen beiden Abschnitten werden grundlegende Eigenschaften von Plasmonen an Grenzflächen zwischen Metallen und Dielektrika, sowie von lokalisierten Plasmonen in Metall-Nanopartikeln untersucht. In den weiteren Abschnitten geht es um Ramanspektroskopie und Photolumineszenz von Gold, da diese Themengebiete auch im experimentellen Teil dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielen. Das Kapitel endet mit Abschnitten zu Grundlagen der Dielektrophorese, die im experimentellen Teil zum Einfang von Partikeln verwendet wird.

2.1 Grundlagen der Plasmonik

2.1.1 Maxwell-Gleichungen

Im 19ten Jahrhundert stellte Maxwell einen Satz von Gleichungen zusammen, welche die Phänomene des Elektromagnetismus beschreiben. Für makroskopische Probleme, bei denen nicht einzelne Ladungen und deren Ströme, sondern Ladungsdichten ρ und Stromdichten \vec{j} betrachtet werden, lauten Maxwells Gleichungen [21]:

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

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.3)$$

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

wobei \vec{E} das elektrische Feld, \vec{D} die elektrische Verschiebung, \vec{H} das magnetische Feld und \vec{B} die magnetische Induktion darstellen.

Diese Gleichungen beinhalten die Ladungserhaltung, was durch Herleitung der Kontinuitätsgleichung ersichtlich wird. Durch Bilden der Divergenz von Gleichung 2.4 und Einsetzen von $\vec{\nabla} \cdot \vec{D}$ erhält man

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.5)$$

Außerdem gelten die Beziehungen

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \mu_0^{-1} \vec{B}(\vec{r}, t) - \vec{M}(\vec{r}, t) \quad (2.7)$$

Die bisher genannten Beziehungen sind für beliebige Medien gültig. In linearen, isotropen Medien sind Magnetisierung \vec{M} und Polarisation \vec{P} proportional zu elek-

trischem und magnetischem Feld

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.8)$$

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (2.9)$$

mit der elektrischen Suszeptibilität χ_e und der magnetischen Suszeptibilität χ_m , weshalb sich die Gleichungen 2.6 und 2.7 in der Form

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \text{ mit } \epsilon = 1 + \chi_e \quad (2.10)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \text{ mit } \mu = 1 + \chi_m \quad (2.11)$$

schreiben lassen.

2.1.2 Optische Eigenschaften von Metallen

Die komplexe dielektrische Funktion von Metallen geht in die Maxwell-Gleichungen als Materialparameter ein und spielt eine entscheidende Rolle für die optischen Eigenschaften von Metallen. In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie sich die dielektrische Funktion von Metallen durch die freie Beweglichkeit der Elektronen im Metall und die Anregung von Interband-Übergängen bei optischer Anregung oberhalb einer Schwellenenergie erklären lässt.

Für ein freies Elektronengas lässt sich, wie aus der Drude-Sommerfeld-Theorie [22] bekannt, die Bewegungsgleichung

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.12)$$

aufstellen, mit der effektiven Masse des Elektrons m_e , sowie der Amplitude und der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes, \vec{E}_0 und ω . Γ ist die Dämpfung, und ist abhängig von der Fermi-Geschwindigkeit v_F und der mittleren freien Weglänge l zwischen zwei Stößen, $\Gamma = v_F/l$. Mit dem Ansatz $\vec{r}(t) = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$ und der Gleichung 2.10 ergibt sich für die dielektrische Funktion

$$\epsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{m_e \epsilon_0 (\omega^2 + i\Gamma\omega)} = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.13)$$

mit der Elektronendichte n und der Volumen-Plasmafrequenz $\omega_p = \sqrt{ne^2/(m_e\epsilon_0)}$. Die so erhaltene komplexe dielektrische Funktion stimmt für niedrige Frequenzen recht gut mit gemessenen Werten überein. Für hohe Frequenzen müssen jedoch zusätzlich zu den freien Elektronen auch die gebundenen Elektronen berücksichtigt werden. In Gold treten bei Anregung durch Licht mit Wellenlängen unterhalb von 550 nm Interbandübergänge von Elektronen aus den d-Bändern in das sp-Leitungsband auf. Diese lassen sich in einem klassischen Bild als Anregung von Schwingungen der gebundenen Elektronen verstehen. Die Bewegungsgleichung für gebundene Elektronen lautet [23]

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \alpha \vec{r} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.14)$$

wobei m_e die effektive Masse der gebundenen Elektronen, γ die Dämpfungskonstante und α die Federkonstante der Elektronen sind. Mit demselben Ansatz wie für die freien Elektronen ergibt sich für die dielektrische Funktion

$$\epsilon_{Interband}(\omega) = 1 + \frac{\Omega_P^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.15)$$

mit $\Omega_P = \sqrt{n_b e^2 / (m_e \epsilon_0)}$, mit der Dichte der gebundenen Elektronen n_b , und der Frequenz des Interbandübergangs $\omega_0 = \sqrt{\alpha / m_e}$. Die so berechnete komplexe dielektrische Funktion von Gold ist in Abbildung 2.1 zusammen mit den experimentell gemessenen Werten aus [24] dargestellt. Für kurze Wellenlängen ist weiter zu beachten, dass hier weitere, bisher nicht berücksichtigte Interbandübergänge stattfinden. Zumindest für größere Wellenlängen werden die gemessenen Werte jedoch gut beschrieben.

2.1.3 Plasmonen an Grenzflächen

Oszillierende Elektronen sind immer mit einem elektromagnetischen Feld verbunden. Die Eigenmoden der kollektiven Oszillationen des quasi-freien Elektronengases in Metallen werden Plasmonen genannt, wobei die Oszillation der Ladungsträgerdichte im Fall von Oberflächenplasmonen in Form einer longitudinalen Welle

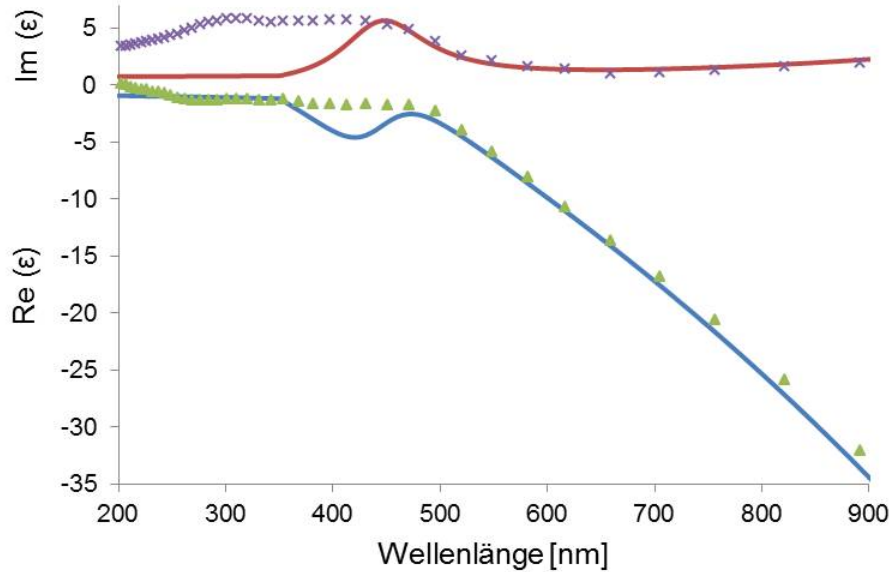


Abbildung 2.1: Real (Werte < 0) und Imaginärteil (Werte > 0) der komplexen dielektrischen Funktion von Gold. Die berechneten Werte sind als Linien aufgetragen, zusätzlich sind die experimentellen Werte aus [24] dargestellt.

entlang der Oberfläche des Metalls propagiert. In einem klassischen Bild sind Oberflächenplasmonen an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum auftretende Moden des elektromagnetischen Feldes. Oberflächenplasmonen propagieren entlang dieser Grenzfläche, wobei das elektrische Feld entlang der Flächennormalen sowohl in Richtung des Metalls, als auch in Richtung des Dielektrikums exponentiell abfällt.

In diesem Abschnitt werden diese Moden an Metall-Dielektrikum-Grenzflächen aus den Maxwellgleichungen (Kapitel 2.1) hergeleitet und einige ihrer Eigenschaften untersucht. Die hier gezeigte Herleitung folgt im Wesentlichen [23].

Gesucht werden homogene Lösungen der Maxwellgleichungen, die ohne externe Anregung existieren und an einer Grenzfläche zwischen Metall mit komplexer dielektrischer Funktion ϵ_1 und Dielektrikum mit dielektrischer Funktion ϵ_2 lokalisiert sind. Aus den Maxwellgleichungen lässt sich mit $\mu = 1$, $\rho(\vec{r}, t) = 0$ und $\vec{j}(\vec{r}, t) = 0$ die Wellengleichung ableiten.

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{\epsilon(\vec{r})}{c_{vac}^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.16)$$

Die Metall-Dielektrikum Grenzfläche soll in der xy -Ebene liegen. Als Lösungsansatz wird eine ebene, p-polarisierte Welle verwendet (für s-Polarisation existiert keine oberflächengebundene Lösung)

$$\vec{E}_j = \begin{pmatrix} E_{j,x} \\ 0 \\ E_{j,z} \end{pmatrix} e^{i(k_x x + k_z z - \omega t)} \quad \text{mit } j = 1, 2 \quad (2.17)$$

wobei $j = 1$ im Metall, und $j = 2$ im Dielektrikum gelten soll. Im Folgenden werden drei Bedingungen herangezogen, einmal die Abwesenheit von Quellen, die Erhaltung von k und die Stetigkeitsbedingungen des elektrischen Feldes an der Grenzfläche. Die Abwesenheit von Quellen führt durch $\nabla \vec{D} = 0$ zu der Gleichung

$$k_x E_{j,x} + k_{j,z} E_{j,z} = 0 \quad (2.18)$$

Einsetzen des Lösungsansatzes (2.17) in die Wellengleichung (2.16) ergibt die Erhaltung von k

$$k_x^2 + k_{j,z}^2 = \epsilon_j k^2 \quad \text{mit } k = \frac{\omega}{c_{vac}} \quad (2.19)$$

und die Stetigkeitsbedingungen an der Grenzfläche ergeben

$$E_{1,x} - E_{2,x} = 0 \quad (2.20)$$

$$\epsilon_1 E_{1,z} - \epsilon_2 E_{2,z} = 0 \quad (2.21)$$

Die vier Gleichungen (2.18) für ($j = 1, 2$), (2.20) und (2.21) bilden ein homogenes Gleichungssystem für die vier Komponenten des elektrischen Feldes, dessen Determinante gleich null sein muss, damit eine Lösung existiert. Dies ergibt

$$\epsilon_1 k_{2,z} - \epsilon_2 k_{1,z} = 0 \quad (2.22)$$

Zusammen mit Gleichung (2.19) erhält man die Dispersionsrelation

$$k_x^2 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} k^2 \quad (2.23)$$

und für die Normalkomponente des k -Vektors

$$k_{j,z}^2 = \frac{\epsilon_j^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} k^2 \quad (2.24)$$

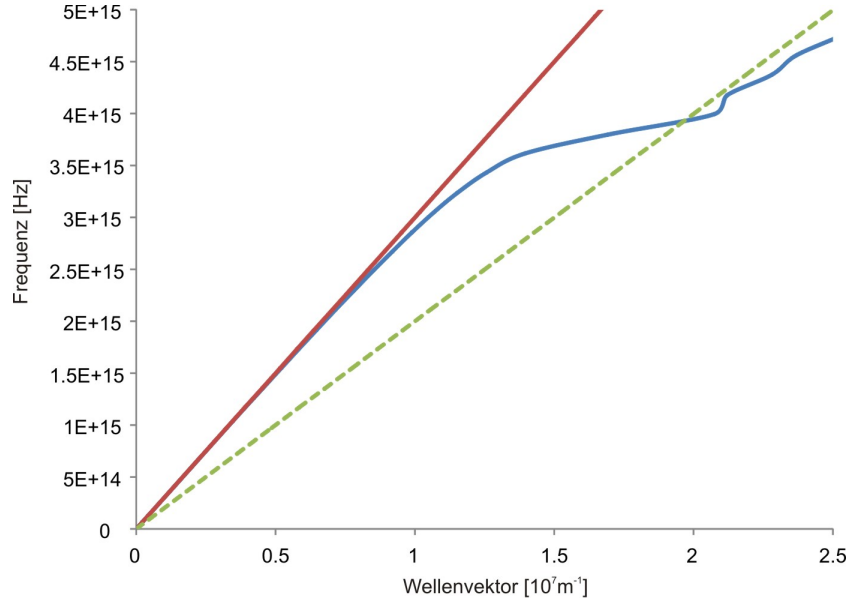


Abbildung 2.2: Dispersionsrelation von Plasmonen an einer Gold-Luft-Grenzfläche (blau) mit experimentellen Werten für die dielektrische Funktion von Gold aus [24]. Ebenfalls dargestellt sind die Lichtlinien in Vakuum (rot) und Glas (grün gestrichelt, $n = 1.5$)

In Abbildung 2.2 ist die Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen und die Lichtlinie (in Vakuum und in Glas mit einem Brechungsindex von 1.5) aufgetragen. Dazu wurden in die Dispersionsrelation (Gleichung 2.23) die in der Veröffentlichung [24] experimentell gemessenen Werte für die dielektrische Funktion von Gold eingesetzt, für das Dielektrikum wurde frequenzunabhängig $\epsilon = 1$ gewählt (Vakuum). Es ist zu sehen, dass Plasmonen bei gleicher Energie einen größeren Impuls als frei eingestrahlt Licht haben. Dies ist der Grund, weshalb Oberflächenplasmonen nicht durch einfaches Bestrahlen einer Metallfläche angeregt werden können. Um dennoch Plasmonen in Metallfilmen anregen zu können, werden überwiegend zwei Konfigurationen verwendet, die Otto [25] und die Kretschmann [26] Konfiguration. In beiden Konfigurationen wird Licht über ein Prisma eingekoppelt, und die Plasmonen durch das evaneszente Feld an einer der Prismenseiten angeregt. In der Otto Konfiguration

wird die Metallschicht so nah an das Prisma herangeführt, dass sie in Reichweite des evaneszenten Feldes ist, bei der Kretschmann Konfiguration wird ein Goldfilm direkt auf das Prisma aufgebracht, der so dünn sein muss, dass dessen Oberfläche noch im Bereich des evaneszenten Feldes liegt.

Aus den Gleichungen (2.23) und (2.24) lassen sich jedoch noch weitere Erkenntnisse ziehen. Im Folgenden werden daraus die Wellenlänge der Plasmonen, die Propagationslänge und die Eindringtiefe in beide Materialien berechnet.

Das in Gleichung (2.23) berechnete k_x besitzt einen Real- und einen Imaginärteil. Für eine Welle bedeutet dies, dass der Realteil die Wellenlänge des Plasmons, und der Imaginärteil die Dämpfung beschreiben. In der Näherung, dass der Realteil von $\epsilon_{1,Re}$ sehr viel größer als der Imaginärteil $\epsilon_{1,Im}$ ist, und ϵ_2 real ist, ergibt sich aus Gleichung (2.23)

$$\lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{k_{x,Re}} \approx \sqrt{\frac{\epsilon_{1,Re} + \epsilon_2}{\epsilon_{1,Re}\epsilon_2}} \lambda_{vac} \quad (2.25)$$

Beispielsweise für eine Grenzfläche zwischen Gold und Luft, also $\epsilon_2 = 1$ und $\epsilon_{1,Re} < -1$ (für Wellenlängen im Sichtbaren), sieht man, dass die Plasmonwellenlänge kürzer als die des eingestrahnten Lichtes ist.

Die Strecke, in der das elektrische Feld des Plasmons um den Faktor $1/e$ abfällt, kann aus dem Imaginärteil von k_x

$$k_{x,Im} \approx \sqrt{\frac{\epsilon_{1,Re}\epsilon_2}{\epsilon_{1,Re} + \epsilon_2}} \frac{\epsilon_{1,Im}\epsilon_2}{2\epsilon_{1,Re}(\epsilon_{1,Re} + \epsilon_2)} \frac{\omega}{c} \quad (2.26)$$

berechnet werden. Da das elektrische Feld gerade mit $e^{-k_{x,Im}x}$ abfällt entspricht diese Strecke gerade $l = 1/k_{x,Im}$. Bei einer Wellenlänge von 600 nm ergeben sich für Gold mit $\epsilon = -9,4 + 1,5i$ und Silber mit $\epsilon = -16,1 + 0,4i$ Propagationslängen von 9,3 μm für Gold und 101 μm für Silber. Auf die gleiche Weise lassen sich aus der Gleichung (2.24) unter Vernachlässigung der sehr kleinen Imaginärteile [23] die Eindringtiefen in das Metall aus

$$k_{1,z} = \sqrt{\frac{\epsilon_{1,Re}^2}{\epsilon_{1,Re} + \epsilon_2}} \frac{\omega}{c} \quad (2.27)$$

, bzw. das Dielektrikum aus

$$k_{2,z} = \sqrt{\frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_{1,Re} + \epsilon_2} \frac{\omega}{c}} \quad (2.28)$$

berechnen. Für die gleichen Werte wie in der vorigen Rechnung ergeben sich an einer Gold-Luft-Grenzfläche Eindringtiefen ($1/e$ -Abfall des E-feldes) von 29 nm in das Gold und 276 nm in die Luft. An einer Luft-Silber-Grenzfläche ergeben sich Eindringtiefen von 23 nm in das Silber und 370 nm in Luft. Das E-Feld des Plasmons reicht also deutlich weiter in das Dielektrikum als in das Metall.

2.1.4 Metallische Nanokugel im elektromagnetischen Feld

Im Allgemeinen sind die Maxwellgleichungen für beliebige Metallnanostrukturen nicht analytisch lösbar, und die optischen Eigenschaften der Strukturen müssen durch geeignete Simulationsmethoden bestimmt werden. Um jedoch die Simulationsmethoden zu testen ist es von großer Bedeutung, ein System zu betrachten, welches auch analytisch lösbar ist, so dass das Ergebnis mit dem Simulationsergebnis verglichen werden kann.

Ein solches lösbares System ist eine Metallnanokugel im elektromagnetischen Feld, wofür Gustav Mie schon im Jahr 1908 eine analytische Lösung fand [27]. Der hier skizzierte Lösungsweg richtet sich nach [28, 23] Wir betrachten eine Metallkugel (ϵ_1) mit einem Durchmesser deutlich kleiner als die Wellenlänge. Die Kugel wird durch (in z-Richtung) linear polarisiertes Licht angeregt. Setzen wir nun voraus, dass die Wellenlänge groß ist, und sich über Distanzen der Dimension des Durchmessers der Nanokugel kaum ändert, kann die anregende Welle als $E_z = E_z^0 \cos(\omega t)$ geschrieben werden. In der quasistatischen Näherung werden Retardierungseffekte vernachlässigt. Mit diesen Näherungen werden die Maxwell-Gleichungen auf die

Gleichungen für Elektro- und Magnetostatik reduziert.

$$\nabla \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.29)$$

$$\nabla \times \vec{E} = 0 \quad (2.30)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{\vec{j}}{\epsilon_0 c^2} \quad (2.31)$$

$$\nabla \vec{B} = 0 \quad (2.32)$$

Da keine Nettoladungen vorhanden sind, und letzten Endes das elektrische Feld berechnet werden soll, müssen die Gleichungen $\nabla \vec{E} = 0$ und $\nabla \times \vec{E} = 0$ gelöst werden. Mit dem skalaren elektrischen Potential Φ_E ergibt sich die Laplace-Gleichung

$$\nabla^2 \Phi_E = 0 \text{ mit } \vec{E} = -\nabla \Phi_E \quad (2.33)$$

welche im Vergleich zur Helmholtz-Gleichung deutlich leichter zu lösen ist.

In Kugelkoordinaten lautet die Laplacegleichung

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \right] \cdot \Phi_E(r, \theta, \Phi) = 0 \quad (2.34)$$

Im Folgenden werden die Variablen r, Θ und Φ separiert durch Einsetzen folgender Ansätze

$$\Phi_E(r, \theta, \Phi) = F(r)Y(\Theta, \Phi) \quad (2.35)$$

$$Y(\Theta, \Phi) = P(\Theta)Q(\Phi) \quad (2.36)$$

was zu den Gleichungen

$$\text{Radiale Gleichung: } \frac{r^2}{F(r)} \left[\frac{\partial^2 F(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial F(r)}{\partial r} \right] = G \quad (2.37)$$

$$\text{Polare Gleichung: } \frac{\sin \Theta}{P(\Theta)} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial P(\Theta)}{\partial \Theta} \right) + G \sin^2 \Theta = D \quad (2.38)$$

$$\text{Azimuthale Gleichung: } -\frac{1}{Q(\Phi)} \frac{\partial^2 Q(\Phi)}{\partial \Phi^2} = D \quad (2.39)$$

führt. Lösungen der azimuthalen Gleichung haben die Form $Q(\Phi) = e^{im\Phi}$ mit $m^2 = D$. Mit der Randbedingung, dass $Q(\Phi) = Q(\Phi + 2\pi)$ ist das Resultat

$$Q_m(\Phi) = e^{im\Phi} \text{ mit } m^2 = D \text{ und } m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (2.40)$$

Die polare Gleichung lässt sich zur Legendre-Gleichung umformen, deren Lösung lautet

$$P(\Theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos(\Theta)) \quad (2.41)$$

wobei $P_l^{|m|}$ die Legendre-Polynome sind und $G = l(l+1)$ mit $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ist. Kombiniert ergeben die polare und die azimuthale Lösung gerade die Kugelflächenfunktionen $Y(\Theta, \Phi) = P(\Theta) \cdot Q(\Phi)$. Nun fehlt noch die Lösung der Radialgleichung. Sie kann durch Einsetzen des Ansatzes $F_l(r) = r^n$ bestimmt werden, und lautet

$$F_l(r) = Ar^l + Br^{-(l+1)} \quad (2.42)$$

. Im Folgenden werden einige Randbedingungen aufgestellt, die es ermöglichen, die physikalischen Lösungen aus der allgemeinen mathematischen Lösung herauszufiltern. Zunächst ist klar, dass die gesuchte Lösung in der Näherung langer Wellenlängen axialsymmetrisch ist, das heißt sie ist unabhängig von Φ und es gilt $m = 0$. Des Weiteren gelten für das elektrische Feld Randbedingungen für die Grenzfläche zwischen Metallkugel und umgebendem Medium, nämlich

$$\epsilon_{in} E_{r,in} = \epsilon_{out} E_{r,out} \quad (2.43)$$

$$E_{\Theta,\Phi,in} = E_{\Theta,\Phi,out} \quad (2.44)$$

Für die Grenzwerte für $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ gilt, dass im Zentrum der Kugel ein endliches Feld herrschen soll und sehr weit entfernt von der Kugel das einfallende Feld E_0 herrscht. Mit diesen Randbedingungen lassen sich nun Lösungen für das E-Feld innerhalb und außerhalb der Kugel finden. In der Metall-Nanokugel herrscht das konstante E-feld (das Feld ist nicht null, da die Kugel kleiner als die Eindringtiefe des E-Feldes ist)

$$\vec{E}_{in}(x, y, z) = \left(\frac{3\epsilon_{out}}{2\epsilon_{out} + \epsilon_{in}} \right) E_0 \hat{z} \quad (2.45)$$

Und für das Feld außerhalb der Kugel

$$\vec{E}_{out}(x, y, z) = E_0 \hat{z} - \left[\frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{(\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out})} \right] a^3 E_0 \left[\frac{\hat{z}}{r^3} - \frac{3z}{r^5} (x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}) \right] \quad (2.46)$$

Ein interessanter Punkt ist hierbei, dass das gestreute Feld gleich dem eines Dipols im Zentrum der Kugel ist. Der Dipol lässt sich als $\vec{p} = \epsilon_{out} \alpha(\omega) \vec{E}_0$ schreiben, wobei α die Polarisierbarkeit ist:

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_{in}(\omega) - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in}(\omega) + 2\epsilon_{out}} \quad (2.47)$$

Der Streuquerschnitt (abgestrahlte Leistung des Dipols dividiert durch die Intensität der anregenden ebenen Welle [23]) berechnet sich dann zu

$$\sigma_{scatt} = \frac{k^4}{6\pi\epsilon_0^2} |\alpha(\omega)|^2 \quad (2.48)$$

Trägt man das Ergebnis für Silber oder Gold über der Wellenlänge auf, so erhält man die erwarteten Resonanzkurven (Abbildung 2.3). Für Silber sind diese deutlich zu kürzeren Wellenlängen verschoben im Vergleich zu den Gold-Nanokugeln. Der Streuquerschnitt skaliert dabei mit a^6 , was dazu führt, dass etwas größere Nanopartikel deutlich einfacher zu messen sind. Durch eine Änderung von ϵ_{out} , also des umgebenden Mediums, ergibt sich eine Verschiebung der Resonanz zu größeren Wellenlängen. Diese Tatsache wird in einigen Biosensoren ausgenutzt, indem die Resonanz der plasmonischen Strukturen gemessen wird, und bei Anbindung des gesuchten Moleküls eine Verschiebung festgestellt werden kann. In Experimenten wird beobachtet, dass sich die Resonanz von Metallkolloiden mit zunehmender Größe zu längeren Wellenlängen verschiebt. In dem hier gezeigten quasistatischen Fall kann dies berücksichtigt werden, indem man annimmt, dass sich die dielektrische Funktion des Nanopartikels mit seiner Größe ändert [29]. Die zur Herleitung der dielektrischen Funktion von Metallen (Drude Anteil) verwendete Dämpfungskonstante Γ , die von der mittleren freien Weglänge der Elektronen abhängt, ändert sich für Nanopartikel mit der Partikelgröße. Ursache hierfür ist, dass zusätzlich zu den Stoßprozessen im makroskopischen Volumen Streuprozesse an der Partikeloberfläche auftreten. Die mittlere freie Weglänge für Edelmetalle, von der die Dämpfungskonstante abhängt,

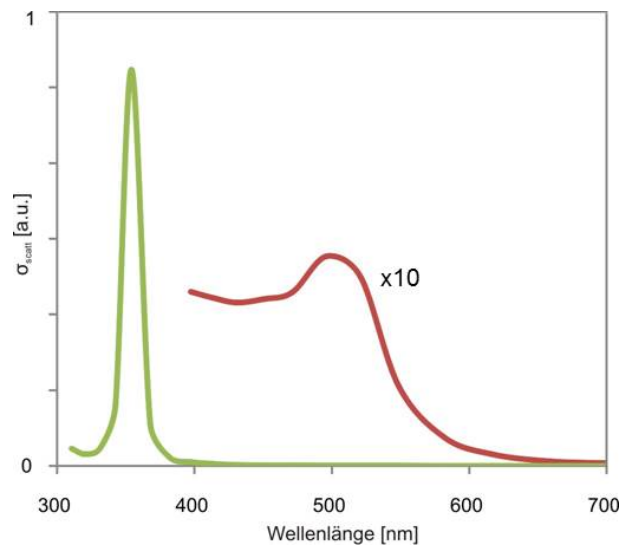


Abbildung 2.3: Streuquerschnitt von Silber- (grün) und Gold-Nanokugel (rot). Der Streuquerschnitt der Goldkugel wurde aus Sichtbarkeitsgründen mit 10 multipliziert.

beträgt einige zehn Nanometer. Dies entspricht auch den Dimensionen der hier betrachteten Partikel. Mit einem solchen Modell lassen sich die experimentell gemessenen Resonanzkurven für Nanokugeln gut reproduzieren.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass in dieser Arbeit der Streuquerschnitt näher betrachtet wird, da im experimentellen Teil überwiegend die Streuung von Nanostrukturen mit Dunkelfeldspektroskopie untersucht wird. Eine Größe, die in anderen Arbeiten häufig über Transmissionsmessungen untersucht wird, ist die Extinktion, die sich aus herausgestreutem und im Nanopartikel absorbiertem Licht zusammensetzt. Der Wirkungsquerschnitt für die Absorption skaliert im Gegensatz zum Streuquerschnitt mit a^3 [23], sodass für sehr kleine Partikel bei Extinktionsmessungen die Absorption eine Rolle spielt, bei größeren Partikeln jedoch der herausgestreute Anteil des Lichts dominiert.

In vielen Veröffentlichungen wird zudem eine Verschiebung zwischen der Resonanz im Nah- und im Fernfeld berichtet [30]. Die physikalische Ursache hierfür lässt sich mit einem einfachen Modell beschreiben. Ein Metallnanopartikel in einem kohärenten elektromagnetischen Feld entspricht hierbei einem gedämpften, getriebenen harmonischen Oszillator [31]. Beim gedämpften, getriebenen Oszillator ist die Frequenz, bei der das System die maximale Energie aufnimmt, zu der Frequenz mit maximaler

Schwingungsamplitude verschoben. Im Fernfeld ist dabei die Frequenz maximaler Energieaufnahme zu sehen, für das Nahfeld dagegen ist die Schwingungsamplitude des freien Elektronengases ausschlaggebend. Die Größe der Verschiebung ist dabei abhängig von der Dämpfung des Oszillators, und damit von der Größe der Nanostruktur und der Beschaffenheit des Metalls, aus dem die Nanostruktur besteht (z.B. Korngrenzen und Verunreinigungen).

2.2 Spitzen- und oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie

Ramanspektroskopie ist ein mächtiges Werkzeug zur Untersuchung und Identifikation von Molekülen. Bei dieser Spektroskopiemethode werden Moleküle mit einem Laser bestrahlt und zu Schwingungen angeregt. Dabei werden Photonen absorbiert, und anschließend wiederum Photonen niedrigerer Energie (im Stokes-Fall), ohne die für die Anregung der Schwingung nötige Energie, reemittiert. Der Vorgang ist in Abbildung 2.4 schematisiert. Durch Herausfiltern des anregenden Laserlichts kann in einem Spektrometer das zu größeren Wellenlängen verschobene, Raman-gestreute Licht gemessen werden. Das so entstandene Spektrum kann zur Identifikation der

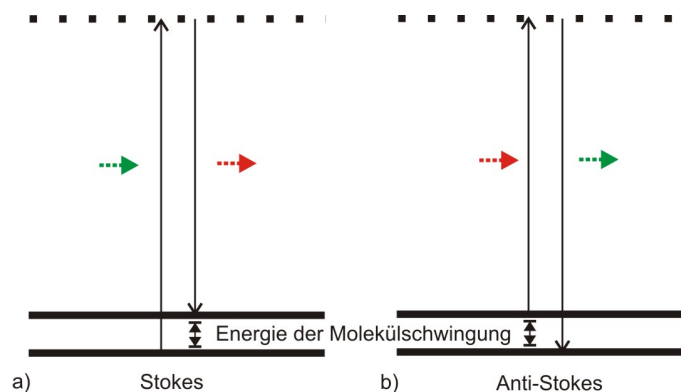


Abbildung 2.4: Schema zur Raman-Streuung. a) ein Molekül absorbiert ein Photon, wird zu einer Schwingung angeregt und reemittiert ein Photon mit verringerter Energie. b) Ein schwingendes Molekül absorbiert ein Photon und reemittiert ein Photon mit höherer Energie. Es hat seine Schwingungsenergie abgegeben.

gemessenen Substanz genutzt werden. Es wird im übertragenen Sinne häufig von

einem Fingerabdruck des gemessenen Moleküls gesprochen.

Ein großes Problem bei der Ramanspektroskopie ist jedoch, dass der Wirkungsquerschnitt für Ramanstreuung sehr gering ist. Der Raman-Streuquerschnitt ist üblicherweise 14 bis 15 Größenordnungen kleiner als die Fluoreszenzquerschnitte effizienter Farbstoffmoleküle [23]. Deshalb werden häufig plasmonische Nanostrukturen genutzt, um mit Hilfe der an den Nanostrukturen vorkommenden starken elektrischen Felder das Ramansignal um mehrere Größenordnungen zu verstärken. Bereits an aufgesputterten Gold- oder Silberfilmen werden oberflächenverstärkte Ramanspektren gemessen. Dabei wird vor allem das Signal von Molekülen verstärkt, die sich in sogenannten Hot Spots befinden [32]. Dies führte in frühen Studien zu einer Unterschätzung der erreichbaren Verstärkungsfaktoren, da stets eine gleichmäßige Verstärkung über die gemessene Fläche angenommen wurde. Diese Hot Spots sind sehr feine Lücken oder Spitzen im Metall, die sich aufgrund der Rauigkeit der aufgesputterten Filme ergeben. An solchen Lücken oder Spitzen sind sehr starke elektromagnetische Felder lokalisiert, die für die Ramanverstärkung in erster Linie verantwortlich sind. Neben diesem elektromagnetischen Verstärkungseffekt gibt es auch eine chemische Verstärkung, die jedoch bei üblichen SERS-Substraten eine untergeordnete Rolle spielt. Geht man davon aus, dass die Wellenlänge des anregenden Lasers nicht weit von der gemessenen Ramanbande entfernt ist, ergibt sich eine Verstärkung des Ramansignals proportional zur vierten Potenz des elektrischen Feldes [28]. Dieser Faktor setzt sich aus einer Verstärkung um $(E/E_0)^2$ des anregenden Laserlichts und einer um den Faktor $(E/E_0)^2$ erhöhten Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Raman-verschobenen Photons zusammen. Für eine optimierte Verstärkung des anregenden Lichtes wäre also eine plasmonische Nanostruktur mit einer Plasmonresonanz nahe der Laserwellenlänge ideal. Für eine optimale Verstärkung des emittierten Lichts wäre allerdings eine Struktur mit einer um den Ramanshift des Moleküls verschobenen Resonanz ideal. Insgesamt wurde gezeigt, dass die Plasmonenresonanz für maximale Verstärkungsfaktoren idealerweise zwischen Laserwellenlänge und Ramanbande des gemessenen Moleküls liegt [6]. Seit der Entdeckung der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (SERS) durch Richard van Duyne wurden zahlreiche SERS-Substrate entwickelt und untersucht. Neben aufgerauten Metallfilmen [33] wurden verschiedene Nanostrukturen wie Nanokugeln [34], Nanostäbchen [35] oder inverse Pyramiden [36] hergestellt und unter-

sucht. Es werden Verstärkungsfaktoren bis 10^{17} berichtet, und sogar einzelne Moleküle konnten mit Hilfe dieser Technik gemessen werden. Substrate für die Raman-spektroskopie sind bereits kommerziell erhältlich, wie zum Beispiel die Klarite Substrate [36].

Eine Herausforderung ist es nach wie vor, reproduzierbare SERS-Substrate herzustellen, die es zum Beispiel ermöglichen würden, in Sensoren anhand der Intensität der Ramanbanden quantitative Aussagen über Molekülkonzentrationen zu machen. Als SERS-Substrate werden häufig Silberstrukturen verwendet, da diese noch größere Verstärkungsfaktoren ermöglichen als Gold. Allerdings korrodiert Silber wenn es sich an Luft befindet innerhalb von wenigen Tagen, weshalb eine Passivierungsschicht über dem Silber wünschenswert ist. Gerade für SERS-Substrate muss diese allerdings sehr dünn sein, da die Signalverstärkung von E^4 abhängt. Zusammen mit dem Wissen aus dem vorangegangenen Abschnitt, dass das elektrische Feld um eine Nanokugel mit r^3 abfällt, ergibt sich für Kugeln ein Abfall der Ramanverstärkung mit r^{12} . Selbst mit Berücksichtigung der vergrößerten Oberfläche in größerer Entfernung, und damit der größeren Anzahl an Molekülen, fällt die Verstärkung mit r^{10} ab [37]. Es gibt jedoch erfolgreiche Versuche zur Passivierung von Silberstrukturen mit dünnen Schichten, wie Aluminiumoxid, welches mit atomic layer deposition aufgebracht wird [38].

Neben dem Verstärkungsfaktor, der von den elektrischen Feldern der Nanostrukturen abhängt, spielt die Anzahl der verstärkten Moleküle eine ebenso wichtige Rolle für die insgesamt gemessene Ramanintensität. Bei einer mit Silber überdampften dicht gepackten Schicht von Nanokügelchen (Ag film over nanospheres, AgFON) werden Verstärkungsfaktoren (normiert auf die Fläche des elektromagnetischen Hot Spots) um 10^7 gemessen, bei zufällig angeordneten Silberkolloid-Aggregaten können Verstärkungsfaktoren bis 10^{14} gemessen werden [28]. Da bei den Silberkolloiden aufgrund des zufälligen Zustandekommens von elektromagnetischen Hot Spots zwischen sehr nah beieinanderliegenden Kolloiden jedoch das Signal von nur sehr wenigen darin befindlichen Molekülen verstärkt wird, sind die absolut gemessenen Ramanintensitäten (gemessen über die Fläche des Laserfokus) trotzdem um mehr als einen Faktor zwei kleiner als für den AgFON.

Diese Tatsache ist einer der Gründe, weshalb im Rahmen dieser Arbeit nach Möglichkeiten gesucht wird, Moleküle an den Hot Spots von Nanostrukturen einzufangen

und dort zu konzentrieren.

2.3 Lumineszenz von Gold-Nanopartikeln

Bei Anregung mit ausreichend großen Energien werden in Gold Elektronen aus den d-Bändern in das sp-Leitungsband angeregt. Dabei entstehen Löcher in den d-Bändern, die wiederum mit Elektronen aus dem sp-Leitungsband rekombinieren können [39]. Dieser Prozess kann sowohl strahlend als auch nicht strahlend erfolgen. Der strahlende Teil kann als Photolumineszenz gemessen werden [40]. Abbildung 2.5 zeigt die Bandstruktur von Gold an den Symmetriepunkten X und L. Wird ein Elektron in das Leitungsband angeregt, so geschieht dies an einer Stelle in der Brillouin Zone, an der das Leitungsband nicht besetzt ist. Eine strahlende Rekombination ist jedoch nur dann effizient, wenn Intraband-Streuprozesse die Löcher näher an die Elektronen an der Fermioberfläche des Leitungsbandes heranbringen. Dies ist der Grund, weshalb die Energie der emittierten Photonen stark von der Energiedifferenz zwischen Fermioberfläche und den Löchern in den d-Bändern abhängt. Bei X ist die Energiedifferenz etwa 1.8 eV, und bei L 2.4 eV [39]. Bei Gold-Nanostrukturen

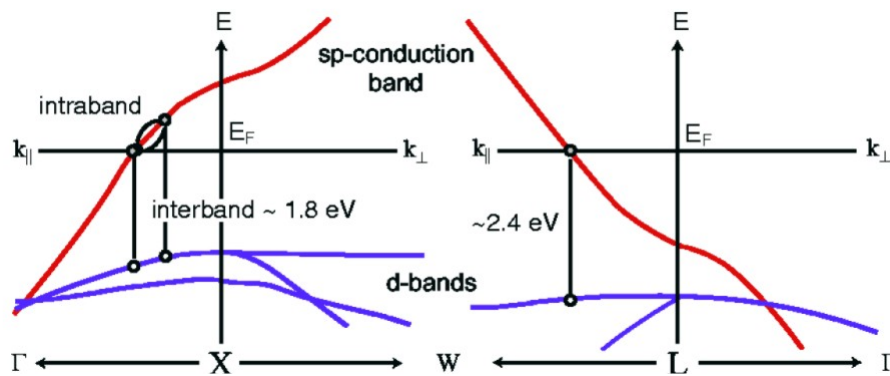


Abbildung 2.5: Bandstruktur von Gold in der Nähe der Symmetriepunkte X und L(aus [39])

ist sowohl das anregende, als auch das emittierte Feld verstärkt, so dass im Vergleich zu Bulk Gold eine deutlich erhöhte Photolumineszenz gemessen wird. Es ist also ein zusätzlicher Zerfallskanal vorhanden, da Elektronen-Loch-Paare zerfallen und dabei

ein Plasmon anregen, welches wiederum an das Fernfeld koppeln kann und somit die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Zerfall erhöht. Je nach spektraler Position der Plasmonenresonanz verschiebt sich die Photolumineszenz von Nanopartikeln [41], da eine Überlagerung zwischen den Energiedifferenzen mit hoher Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination im Bulk-Gold und der erhöhten Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination über Plasmonen gemessen wird.

Zusätzlich können an scharfen Goldspitzen Intrabandübergänge stattfinden, die infrarotes Licht emittieren. Diese Übergänge sind im Bulk Gold verboten, können jedoch an scharfen Spitzen aufgrund der starken Feldgradienten in Form von multipolaren Übergängen höherer Ordnung auftreten [39].

2.4 Dielektrophorese

In Abschnitt 2.2 über oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie wurde darauf hingewiesen, dass die Verstärkung des Ramansignals überwiegend in sehr kleinen Volumen an Metallspitzen oder Lücken stattfindet, da hier hohe elektromagnetische Felder lokalisiert sind. Um maximalen Nutzen aus diesen lokalisierten Feldüberhöhungen zu ziehen wird im Rahmen dieser Arbeit der Ansatz verfolgt, Moleküle gezielt an den Spitzen von metallischen Nanokegeln anzusammeln und zu konzentrieren.

Eine Möglichkeit hierfür ist der Einfang der Partikel mit Dielektrophorese. In diesem Abschnitt werden kurz die Grundlagen des Partikeleinfangs mittels Dielektrophorese erläutert.

In einem elektrischen Feld werden dielektrische Partikel polarisiert. Befindet sich ein polarisierter Partikel in einem inhomogenen elektrischen Feld, das durch Anlegen einer Spannung an Elektroden erzeugt wird, so wirkt auf den Partikel aufgrund der unterschiedlich starken Felder an seinen verschiedenen geladenen Grenzflächen eine Kraft in Richtung der höheren Feldstärke (Abbildung 2.6). Diese Kraft wird als dielektrophoretische Kraft bezeichnet, und die Bewegung des Partikels in Richtung von Regionen mit hoher Feldstärke wird als positive Dielektrophorese bezeichnet. Häufig befinden sich jedoch die zu untersuchenden Partikel in einer Lösung, zum Beispiel aus Wasser. Dies bedeutet, dass die dielektrophoretische Kraft sowohl von den Materialparametern des Partikels als auch von den Materialparametern des um-

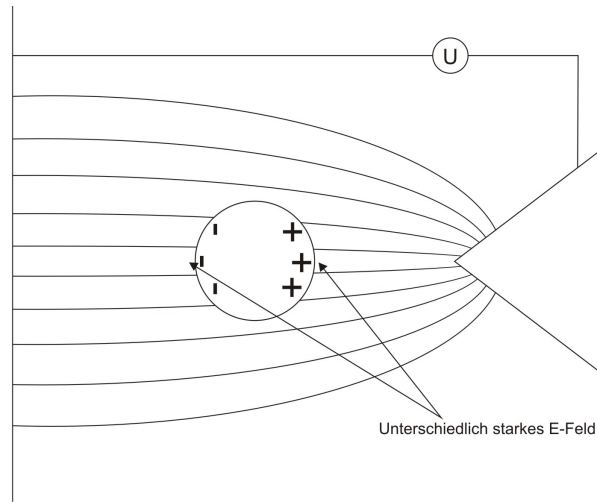


Abbildung 2.6: Schema zur Dielektrophorese

gebenden Mediums abhängt. Dies wird im Folgenden diskutiert [42, 43, 44].

Auf einen Partikel mit einem Dipolmoment \vec{m} in einem E-Feld \vec{E} wirkt die Kraft

$$\vec{F} = (\vec{m} \cdot \vec{\nabla}) \vec{E} \quad (2.49)$$

Für kugelförmige Partikel mit der absoluten Permittivität $\epsilon_p = \epsilon_{rp} \cdot \epsilon_0$ in einem Medium mit einer absoluten Permittivität $\epsilon_m = \epsilon_{rm} \cdot \epsilon_0$ ist die durch das elektrische Feld \vec{E}_0 erzeugte Polarisierbarkeit

$$\vec{m} = 4\pi\epsilon_m \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} a^3 \vec{E}_0 \quad (2.50)$$

Einsetzen in die Gleichung für die dielektrophoretische Kraft ergibt [42, 43]

$$\vec{F} = 4\pi\epsilon_m \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} a^3 (\vec{E}_0 \cdot \vec{\nabla}) \vec{E}_0 = 2\pi\epsilon_m \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} a^3 \vec{\nabla} E_0^2 \quad (2.51)$$

Der Faktor

$$K(\epsilon_p, \epsilon_m) = \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \quad (2.52)$$

ist der bekannte Clausius Mossotti Faktor.

Für elektrische AC Felder ist die mittlere dielektrische Kraft auf eine Kugel mit

Radius a [43, 45]

$$\langle \vec{F}(\vec{r}, t) \rangle = 2\pi\epsilon_m \text{Re} \left(\frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*} \right) a^3 \vec{\nabla} |\vec{E}(\vec{r})|^2 \quad (2.53)$$

Die komplexen dielektrischen Funktionen lassen sich mit der Frequenz des E-Feldes ω und der Leitfähigkeit σ des jeweiligen Mediums als

$$\epsilon_{m,p}^* = \epsilon_{m,p} - i \frac{\sigma_{m,p}}{\omega} \quad (2.54)$$

ausdrücken. Bei den hier eingehenden Materialparametern ist zu beachten, dass sich die elektrische Leitfähigkeit von kleinen Partikeln aus einem Bulk-Anteil und einem Oberflächenanteil zusammensetzt.

Ein wichtiger Punkt, der an Gleichung (2.48) zu erkennen ist, ist die Abhängigkeit der dielektrophoretischen Kraft vom Radius des Partikels mit a^3 . Das bedeutet, dass für sehr kleine Partikel, die in den Experimenten zu dieser Arbeit untersucht wurden, sehr hohe Feldstärken erreicht werden müssen, um den Partikel einzufangen. Die Konsequenz ist, dass für sehr kleine Partikel auch die Elektrodenabstände sehr klein gewählt werden müssen [46]. Die für einen Partikeleinfang benötigte Kraft wird üblicherweise zu

$$F_{Thermisch} = \frac{k_b T}{2r_{Partikel}} \quad (2.55)$$

abgeschätzt [46], so dass sich der Partikel nicht durch zufällige Brownsche Bewegung von dem Ort, an dem er eingefangen werden soll, entfernt. Mit Hilfe der hier gezeigten Formeln wird in Kapitel 6 der Einfangradius für Polystyrol-Nanokugeln abgeschätzt.

Kapitel 3

Herstellung von metallischen Nanokegeln

3.1 Übersicht

Eine Methode zur Herstellung von metallischen Nanokegeln wurde bereits vor einigen Jahren in der Arbeitsgruppe von Professor Kern entwickelt und veröffentlicht [47]. Zu Beginn dieser Arbeit wurde diese Methode reproduziert und im weiteren Verlauf variiert und optimiert.

Der Herstellungsprozess der metallischen Nanokegel basiert in allen beschriebenen Methoden auf der Übertragung von punktaktigen Ätzmasken in dünne Metallschichten durch Argonionen-Ätzen. Für die Erstellung der Ätzmasken stehen verschiedene Prozesse zur Verfügung (siehe Abbildung 3.1).

Mittels Elektronenstrahlithographie lässt sich der Negativlack Hydrogensilsesquioxan (HSQ) zu Punkten strukturieren, die im folgenden Ionenätzprozess als Ätzmaske dienen. Alternativ dazu kann der Positivlack Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet werden, in den mittels Elektronenstrahlithographie Löcher strukturiert werden. Anschließend wird eine dünne Schicht Aluminiumoxid aufgedampft, und nach einem lift-off-Prozess in Aceton bleiben punktförmige Ätzmasken aus Aluminiumoxid auf der Metallschicht zurück.

Da für Anwendungen von plasmonischen Strukturen in Biosensoren oder in der Pho-

tovoltaik häufig großflächig strukturierte Oberflächen mit plasmonischen Strukturen benötigt werden, und die serielle Elektronenstrahlolithographie hierfür sehr zeitaufwendig und im Hinblick auf kommerzialisierte Anwendungen auch teuer ist, wurde eine parallele Methode zur Herstellung der Ätzmasken entwickelt [13]. Hierzu werden Lagen von Polystyrol-Nanokugeln auf die Metallschicht aufgebracht und entweder die Kugeln selbst als Ätzmaske verwendet, oder durch die Lücken zwischen den Kugeln Aluminiumoxid aufgedampft. Diese Methode wurde überwiegend in der Diplomarbeit von Andreas Horrer entwickelt.

Ein dritter Prozess ist besonders für die Herstellung von Nanokegeln auf unebenen Oberflächen wie beispielsweise Cantilevern geeignet. Hierbei wird eine Ätzmaske direkt durch Elektronenstrahl-induzierte Abscheidung von Siliziumoxid aus einem Gas ($C_5H_{20}O_5Si_5$) erzeugt [12].

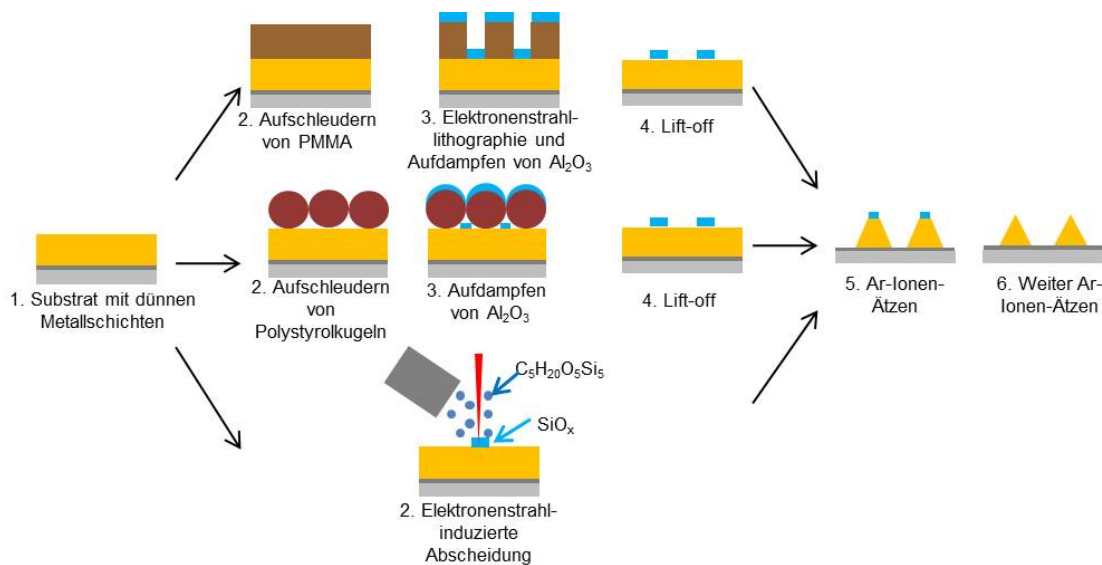


Abbildung 3.1: Prozesse zur Herstellung von metallischen Nanokegeln

Für diese Arbeit wurde überwiegend der Prozess mit strukturiertem PMMA und folgender Aluminiumoxiddeposition verwendet, da so auf einfache Art und Weise Felder von Nanokegeln mit kontrollierten Abständen hergestellt werden können. Da aber für mögliche Anwendungen, die auf Ergebnissen dieser Arbeit beruhen, gerade die Flexibilität in der Herstellung wesentlich ist, werden im Folgenden alle Prozesse

zur Ätzmaskenerstellung kurz geschildert. Um die Grundlagen für die Herstellung zu komplettieren, beginnt dieses Kapitel jedoch mit kurzen Abschnitten zu den verwendeten Substraten und zur Dünnschichtmetallisierung, mit der auch die Herstellung einer Nanokegel-Probe beginnt.

Es folgen Abschnitte zur Herstellung der Ätzmasken auf der Metallschicht. Abgeschlossen wird das Kapitel zur Herstellung der Nanokegel mit einem Abschnitt über das Argonionenätzen, wodurch die konischen Strukturen letzten Endes ihre Form erhalten. In Abbildung 3.2 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Gold-Nanokegeln mit ihren scharfen Spitzen zu sehen (aus [48]).

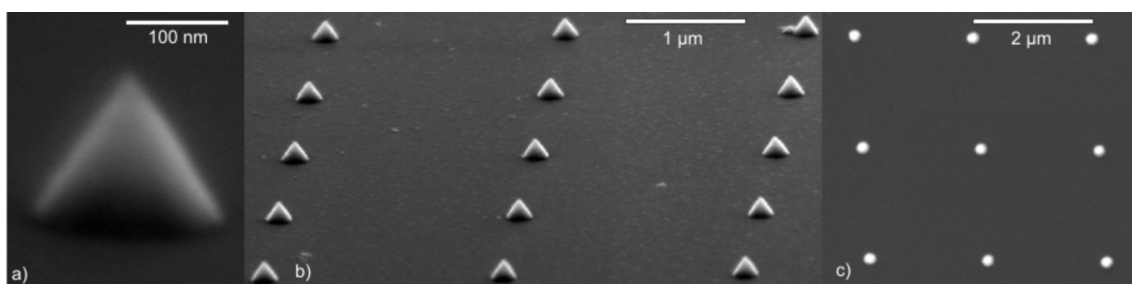


Abbildung 3.2: REM-Bilder von Gold Nanokegeln. a) Einzelner Nanokegel, b) Feld von Nanokegeln, c) Blick von oben auf die Nanokegel

3.1.1 Substrate

Als Substrat für die Nanokegel dienen meist Stücke von Silizium-Wafern oder Glasplättchen. Die Wahl des Substrats hängt von der späteren Verwendung ab. Für viele optische Experimente, wie zum Beispiel Dunkelfeldspektroskopie in Transmission, werden transparente Proben benötigt. In diesem Fall werden Glasplättchen mit einer Dicke zwischen $140 \mu\text{m}$ und $170 \mu\text{m}$ verwendet, da die meisten verwendeten Mikroskopobjektive für eine solche Glasdicke korrigiert sind. Um die hergestellten Strukturen im Rasterelektronenmikroskop anschauen zu können, wird die Oberfläche der Glasplättchen mit einer etwa 50 nm dicken leitfähigen Schicht aus Indium Zinnoxid (ITO) besputtert. ITO eignet sich hierfür besonders gut, da es sowohl leitfähig, als auch transparent ist. Die Leitfähigkeit der ITO-Schicht hängt dabei von der Frequenz der angelegten elektrischen Felder ab. Für sehr hohe Frequenzen, wie sie um

plasmonische Nanopartikel bei Anregung im sichtbaren Spektralbereich vorhanden sind, wirkt die ITO-Schicht als Isolator, wodurch die auf ihr hergestellten plasmonischen Nanostrukturen als elektrisch getrennt betrachtet werden können. Zusätzlich dient die ITO-Schicht als Haftvermittler zwischen der Goldschicht und der Glasoberfläche. Die Siliziumsubstrate, die den Vorteil einer sehr einfachen Handhabung haben, benötigen ebenfalls eine dünne Zwischenschicht für eine bessere Haftung der Goldschicht. Hierzu werden meist wenige Nanometer Titan verwendet, die allerdings im letzten Herstellungsschritt, dem Argonionen-Ätzen, zwischen den Strukturen wieder entfernt werden.

Werden die Ätzmasken durch elektronenstrahlinduzierte Abscheidung erstellt, so können auch Substrate mit unebener Topographie, wie beispielsweise Cantilever aus der Rasterkraftmikroskopie, verwendet werden.

3.1.2 Dünnschichtmetallisierung

Das Aufbringen der benötigten dünnen Schichten erfolgt durch Aufdampfen oder Aufspüttern in einer Vakuumkammer. Das Aufdampfen erfolgt je nach Material thermisch, oder elektronenstrahlinduziert. ITO und Gold wurden meist aufgesputtert, Titan und Aluminiumoxid dagegen aufgedampft. Typische Prozessdrücke für das Aufdampfen liegen im mittleren 10^{-6} mbar Bereich. Beim Aufspüttern werden Argon-Ionen durch Anlegen einer Spannung auf ein Materialtarget beschleunigt und lösen so Atome beziehungsweise Atomcluster aus dem Target, die sich auf der Probe niederschlagen. Typische Prozessdrücke liegen hier bei $3 * 10^{-3}$ mbar bei geöffneter Argonversorgung. Beim Aufdampfen treffen die aufzubringenden Materialien unter einer viel schmaleren Winkelverteilung auf die Probe als beim Aufspüttern. Deshalb wird für Lift-off-Prozesse üblicherweise eine Beschichtung durch Aufdampfen gewählt, um die Seitenwände der Lackstrukturen nicht zu beschichten.

Die 50 nm dicke ITO-Schicht, die aufgebracht wird, um die Oberfläche der Glassubstrate leitfähig zu machen, wird bei einer Leistung von 20 W aufgesputtert. Die Goldschicht, aus der die Kegel später geformt werden, wird bei 100 W aufgesputtert. Die Dicke der Goldschicht bestimmt dabei die Höhe der fertigen Nanokegel. Aluminiumoxid wird mittels Elektronenstrahl bei einer Rate von etwa 2 bis 3 \AA pro

Sekunde aufgedampft. Die Dicke der aufgedampften Schicht richtet sich dabei nach der Dicke der verwendeten Goldschicht, und damit nach der Zielhöhe der Nanokegel, da für das Ätzen einer dickeren Goldschicht auch eine dickere Ätzmaske nötig ist. Die Dicke der Aluminiumoxidschicht wird bei der Kegelherstellung um den Faktor 0.27 dünner als die verwendete Goldschicht gewählt, da so die Ätzmaske genau dann weggeätzt ist, wenn auch die übrige nicht maskierte Goldschicht weggeätzt ist und sich unter der Ätzmaske ein Nanokegel gebildet hat.

3.1.3 Serielle Fabrikation mittels Elektronenstrahlithographie

Zu Beginn dieser Arbeit wurde der Negativlack HSQ zur Kegelherstellung verwendet. Aufgrund der geringen Haltbarkeit und den damit verbundenen Veränderungen der Parameter bei der Prozessierung von HSQ wurde eine alternative Methode zur Kegelherstellung mittels Elektronenstrahlithographie etabliert. Der Positivlack PMMA ist sehr haltbar, kostengünstig und ermöglicht wie HSQ sehr hohe Auflösungen. Nach der Belichtung von punktförmigen Löchern in die PMMA-Schicht wird wie im vorigen Abschnitt beschrieben Aluminiumoxid aufgedampft. Nach einem lift-off Prozess bleiben punktförmige Aluminiumoxidinseln als Ätzmaske zurück. Der PMMA wird als 2,5-prozentige Lösung in MIBK (Methylisobutylketon) auf die metallisierten Substrate aufgeschleudert. Bei einer Geschwindigkeit von 5600 Umdrehungen pro Minute führt dies zu einer 180 nm dicken Schicht. Für die Herstellung von sehr großen Kegeln, für die eine deutlich dickere Aluminiumoxidschicht nötig ist, wurden auch dickere Lackschichten verwendet, um den Lift-off Prozess zuverlässiger zu machen. Die Belichtung des PMMA erfolgt bei 30 kV und bei Strahlströmen zwischen 70 und 80 pA. Die Nanokegel werden auf 25 μm großen Schreibfeldern in unterschiedlichen Abständen (Mitte eines Kegels bis Mitte des nächsten Kegels) strukturiert. Die Felder mit den unterschiedlichen Kegelabständen zwischen 125 nm bis 4 μm benötigen wegen des Proximity-Effekts unterschiedliche Belichtungsdosen zwischen 10 fC für die 125 nm Felder und 35 fC für die 4 μm Felder.

Die belichteten Proben werden anschließend in einer Mischung von MIBK und Isoopropanol im Verhältnis 1 : 3 für 50 Sekunden entwickelt. Die resultierenden Löcher haben einen Durchmesser von 60 nm. Der Vorteil der Herstellung der Ätzmasken

mittels Elektronenstrahlolithographie ist die sehr flexible Anordnung der Nanokegel. Abbildung 3.3 zeigt Felder von Gold-Nanokegeln, hergestellt mit Elektronenstrahlolithographie, mit verschiedenen Kegelabständen.

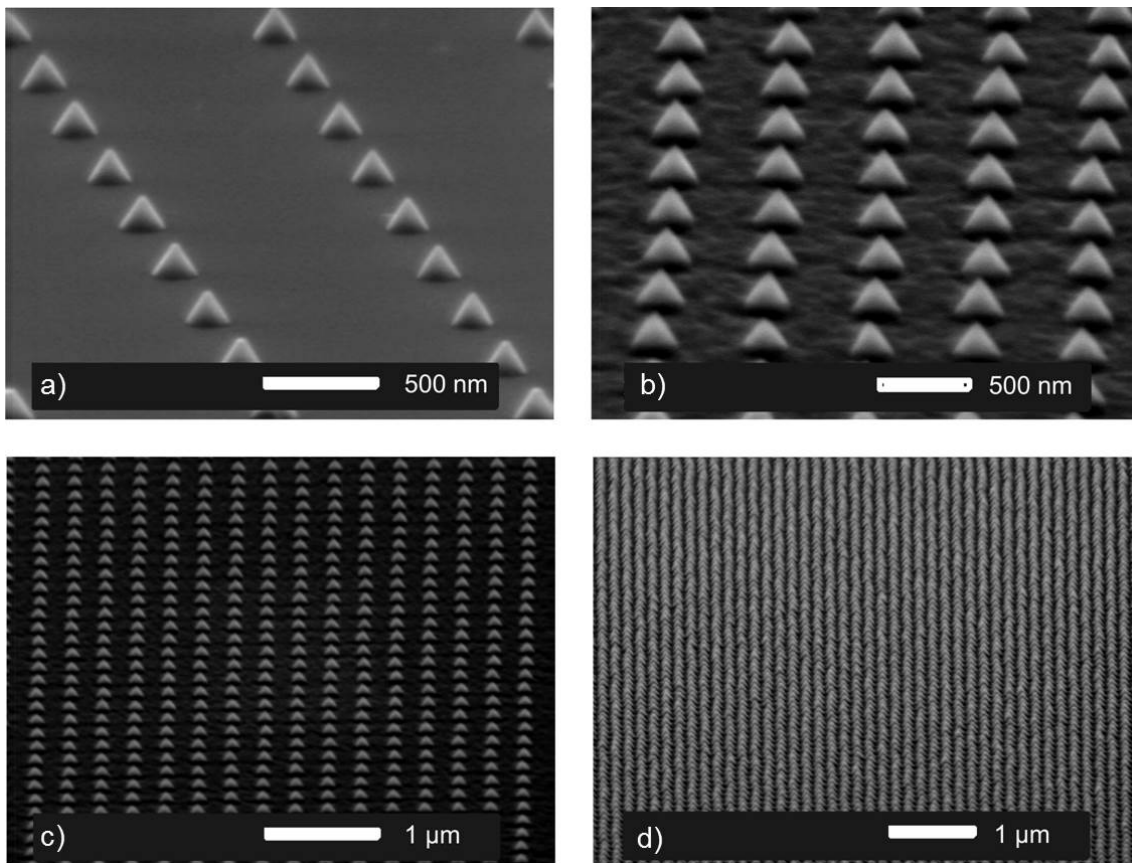


Abbildung 3.3: Felder von Nanokegeln mit Abständen (Kegelzentrum-Kegelzentrum) von a) 1 μm , Blickwinkel 70° zur Normalen der Probenoberfläche, b) 500 nm, Blickwinkel 60° , c) 250 nm, Blickwinkel 60° und d) 125 nm, Blickwinkel 60° .

3.1.4 Parallele Fabrikation mittels Nanosphere-Lithographie

Zur parallelen Herstellung von Nanokegeln werden Polystyrolkugeln mit Durchmessern von 200 oder 500 nm durch einen selbst hexagonal anordnenden Prozess auf der metallisierten Substratoberfläche abgeschieden. Dichtgepackte Lagen von Nanokugeln können durch Aufschleudern von Nanokugel-Emulsionen mit geeigneter Kon-

zentration und Schleudergeschwindigkeit erreicht werden. Monolagen von Nanokugeln können direkt als Ätzmaske verwendet werden, nachdem in einem Sauerstoffplasma der Kugeldurchmesser verringert wurde. Doppellagen, die durch geringere Aufschleudergeschwindigkeiten erreichbar sind, werden mit einem Aluminiumoxidfilm überdampft und anschließend in Toluol entfernt. Zurück bleiben die durch die Löcher in der Doppellage aufgedampften Aluminiumoxidinseln, die als Ätzmaske verwendet werden. Die Abstände der Nanokegel lassen sich durch den Durchmesser der Polystyrolkugeln variieren. Details der verschiedenen Methoden zur parallelen Herstellung von metallischen Nanokegeln sind in [13] nachzulesen.

3.1.5 Elektronenstrahlinduzierte Abscheidung

Bei der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung wird durch eine Gasdüse in der Nähe der Probenoberfläche ein Gas ($C_5H_{20}O_5Si_5$) eingelassen, das mit einem Elektronenstrahl gespalten wird, so dass sich an der Position des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche eine Siliziumoxidsäule bildet. Diese dient wiederum als Ätzmaske für die darunterliegende Metallschicht. Mit dieser Methode können metallische Nanokegel auch auf unebenen Substraten hergestellt werden, die mit herkömmlicher Elektronenstrahlithographie schwierig zu bearbeiten sind.

Auf diese Weise können Nanokegel auf Cantilevern hergestellt werden, die dann in Nahfeld-Mikroskopen eingesetzt werden. Mit Kegeln als Nahfeldspitze auf Cantilevern wurden von M. Fleischer et al. bereits erfolgreich Substrate mit Kohlenstoff-Nanoröhren untersucht [12].

3.1.6 Argonionen-Ätzen

Die drei vorigen Abschnitte beschreiben alternative Prozesse zur Herstellung von Ätzmasken. Durch Übertragen der Ätzmasken in die darunterliegende Goldschicht werden unter den Ätzmasken Nanokegel geformt. Beim Argonionen-Ätzen werden Argonionen durch Anlegen von Spannungen, in unserem Fall 300 V, beschleunigt. Treffen sie auf die zu ätzende Probe, schlagen sie Atome aus der Oberfläche. Anders als beim reaktiven Ionenätzen ist ein solcher Ätzprozess mit dem inerten Argongas

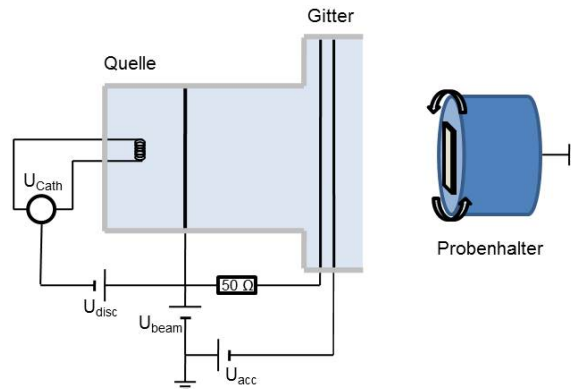


Abbildung 3.4: Skizze der Argon-Ionenätzanlage

ein rein physikalischer Prozess, vergleichbar mit dem makroskopischen Sandstrahlen. Ein Schema der verwendeten Anlage ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Der Probenhalter wird während des Ätzens rotiert, um Unregelmäßigkeiten des Plasmas oder Winkel (falls der Strahl nicht senkrecht zum Probenhalter) auszugleichen.

Wird nun die Ätzmaske in die Metallschicht übertragen bilden sich konische Strukturen. Hierfür gibt es zwei Ursachen. Zum einen nimmt die laterale Ausdehnung der Ätzmasken aufgrund eines erhöhten Materialabtrags an den Kanten der Ätzmasken während des Ätzprozesses ab, was in der Metallschicht zu einer konischen Struktur führt. Zum anderen ist die Sputterausbeute bei einem Einfallswinkel der Ionen in Bezug auf die Substratoberfläche nicht bei 90 Grad maximal. Der Winkel maximaler Sputterausbeute (und damit der Basiswinkel der Nanokegel) wird bei der verwendeten Beschleunigungsspannung für Gold auf 49 Grad, und für Silber auf 54 Grad abgeschätzt [49].

Nanokegel aus verschiedenen Materialien besitzen also bei gleicher Ätzmaske und Beschleunigungsspannung verschiedene Öffnungswinkel. Die Form und Ätzrate der Ätzmaske spielt ebenfalls eine große Rolle. So werden mit den hohen HSQ-Säulen Kegel mit größerem Öffnungswinkel (zwischen Substrat und Kegelflanke) hergestellt, als mit den flachen Aluminiumoxid-Masken. Gold-Nanokegel, hergestellt durch Aluminiumoxid-Masken, besitzen im Mittel einen Öffnungswinkel (zwischen Substrat

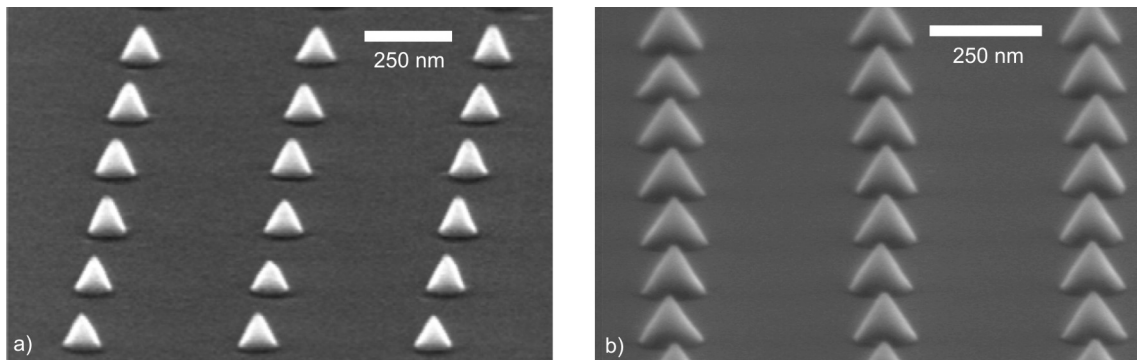


Abbildung 3.5: REM-Aufnahmen von Gold-Nanokegeln unter Blickwinkeln von a) 70° und b) 80° in Bezug zur Normalen der Probenoberfläche, a) hergestellt mit HSQ-Ätzmaske, b) hergestellt mit Aluminiumoxid-Ätzmaske.

und Kegelflanke) von 58 Grad, Kegel hergestellt mit HSQ haben einen mittleren Öffnungswinkel zwischen 60 und 65 Grad [49].

Abbildung 3.5 zeigt REM-Aufnahmen von typischen Gold-Nanokegeln, a) hergestellt mit HSQ-Ätzmaske und b) hergestellt mit Aluminiumoxid Ätzmaske. Es ist zu erkennen, dass die Kegel in a) einen größeren Öffnungswinkel (63°) haben als die Kegel in b) (57°).

Auch in makroskopischen Größenordnungen bilden sich durch einen vergleichbaren Prozess (Maskierung und Erosion) ebenfalls konische Strukturen, wie die in Abbildung 3.6 gezeigten Tent Rocks in New Mexico.



Abbildung 3.6: Photo der konischen Tent Rocks in New Mexiko. Photo: Julius Rückert, de.wikipedia.org

Kapitel 4

Simulation von metallischen Nanokegeln

Simulationen zu den optischen Eigenschaften von metallischen Nanokegeln werden mit der Software Comsol Multiphysics durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein Programm, das die Maxwell-Gleichungen unter Vorgabe von Geometrie und Randbedingungen mit Hilfe der Finite Elemente Methode (FEM) löst. Die Finite Elemente Methode ist ein Standardwerkzeug für das numerische Lösen von Differentialgleichungen, das zum Beispiel auch im Ingenieurwesen häufigen Einsatz findet. Die Methode beruht auf der Unterteilung des Simulationsvolumens in endliche (finite) Elemente. Für diese Elemente werden Ansatzfunktionen definiert, die dann in die zu lösende Differentialgleichung eingesetzt werden [50]. Zusammen mit den Rand- und Übergangsbedingungen ergibt sich ein Gleichungssystem, welches durch ein iteratives numerisches Verfahren gelöst wird (hier mit generalized minimal residual method, GMRES).

In den ersten Abschnitten dieses Kapitels wird beschrieben, wie Resonanzkurven von metallischen Nanokegeln unter verschieden polarisierter Anregung simuliert werden können. Nach der Überprüfung der Simulationsmethode durch Vergleich mit der Mie-Theorie, werden Ergebnisse für verschiedene Kegelgeometrien vorgestellt. Es folgt ein Abschnitt über Simulationen der Abstrahlcharakteristik von metallischen Nanokegeln und ein Abschnitt über die Simulation von Laserfoki bei verschiedenen

Polarisationen.

4.1 Geometrie und Materialparameter

Es werden verschiedene Geometrien von Nanokegeln simuliert. Dabei werden sowohl die Höhe (zwischen 20 und 200 nm), als auch der Basisdurchmesser (zwischen 20 und 200 nm) der Nanokegel variiert. Da FEM-Simulationen immer in einem abgeschlossenen Raum gerechnet werden, definiert man um den Nanokegel einen Simulationsbereich. In unserem Fall befindet sich der Nanokegel in einer Kugel mit einem Durchmesser von $1 \mu\text{m}$, wobei der Durchmesser der Kugel mindestens so groß gewählt werden sollte, dass die Nahfelder um den Kegel deutlich innerhalb der Kugelwand liegen. Die maximale Größe des Simulationsraums wird durch die Speicherkapazität des Computers festgelegt. Da der Nanokegel sich jedoch in Realität nicht in einem begrenzten Volumen befindet, müssen mit geeigneter Wahl der Randbedingungen auf der Kugeloberfläche ungewünschte Reflexionen verhindert werden. Dazu wird eine weitere Kugel mit einem Durchmesser von $1,4 \mu\text{m}$ um den Kegel gelegt. Der Bereich zwischen den beiden Kugeln wird als perfectly matched layer definiert. Elektromagnetische Wellen, die in diesen Bereich kommen, werden nahezu ohne Reflexion absorbiert.

Im Zentrum des Simulationsraums befindet sich der Nanokegel zunächst im Vakuum. Da aber das Substrat für die optischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Resonanzwellenlänge der Nanostruktur, eine entscheidende Rolle spielt, wird eine Halbkugel als Substrat direkt unter den Kegel gesetzt. Diese Halbkugel kann dann auch, wie für den Fall einer 50 nm dicken ITO-Schicht, weiter unterteilt werden.

Die physikalischen Eigenschaften werden den verschiedenen Objekten durch die entsprechenden Werte der komplexen dielektrischen Funktion, beziehungsweise des Brechungsindexes zugeteilt. Die verwendeten Werte für Gold und Silber haben dabei ihren Ursprung in der Arbeit von Johnson und Christy [24], die Werte für ITO wurden der Datenbank refractiveindex.org entnommen [51], und für Glas ein wellenlängenunabhängiger Brechungsindex von 1,5 angenommen.

Die Unterteilung der Simulationsgeometrie in finite Elemente wird durch ein sogenanntes Mesh durchgeführt. Um sinnvolle Ergebnisse zu erzielen, muss die Größe

der Elemente klein im Vergleich zur verwendeten Wellenlänge und der Geometrie gewählt werden. Um Rechenkapazität zu sparen muss das Mesh jedoch nicht überall im Simulationsvolumen gleich fein gewählt werden. Allgemein kann man sagen, dass das Mesh überall dort fein sein soll, wo auch feine Geometrieänderungen zu finden sind, wie bei unserem Modell an der Spitze und den Kanten des Kegels.

Üblicherweise wird das Simulationsvolumen in verschieden große Tetraeder eingeteilt.

4.2 Anregung und Detektion

Zur Anregung der Nanokegel werden elektromagnetische Felder definiert. Da bei metallischen Nanokegeln sowohl eine Anregung entlang der Kegelachse, als auch entlang der Kegelbasis erfolgen kann, wurde überwiegend mit zwei orthogonalen Polarisierungen gearbeitet, um diese beiden Fälle trennen zu können und die jeweiligen Resonanzen für Spitzen- und Basisanregung zu erhalten [48]. Eines der elektromagnetischen Felder ist also parallel zur Probenebene polarisiert, zur Anregung der Kegelbasis, und eines ist in Richtung der Flächennormalen der Probenoberfläche, zur Anregung entlang der Kegelachse, polarisiert. In vielen Experimenten und Anwendungen wird es wichtig sein, das elektromagnetische Feld an der Spitze des Kegels durch optimale Anregung zu maximieren, und eventuell auch die Anregung der Basis zu unterdrücken.

Als anregendes Feld, zum Beispiel für Anregung entlang der Kegelachse in z -Richtung, werden zunächst ebene Wellen der Form

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_0 \end{pmatrix} e^{\frac{i2\pi x}{\lambda}} \quad (4.1)$$

verwendet. Da es für die Polarisation entlang der Kegelachse bei Simulationen mit Substrat an der Substratgrenze für ebene Wellen aufgrund der Inhomogenität des Brechungsindex aber zu unerwünschten Fokussierungseffekten kommen kann, wer-

den zur Anregung stehende Wellen verwendet:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_0 \end{pmatrix} 2 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (4.2)$$

Die Wellenlänge wird über den gesamten sichtbaren Bereich variiert, und für jede Anregungswellenlänge zwei Resonanzkurven aufgenommen. Einmal wird das elektrische Nahfeld über die gesamte Kegeloberfläche aufintegriert. Für die zweite Kurve wird das gestreute Fernfeld auf der äußeren Kugeloberfläche aufintegriert. Die Berechnung des Fernfeldes ist dabei bereits in der Simulationssoftware implementiert und erfolgt nach dem Formalismus von Stratton-Chu [21]. Im Folgenden werden nur die Fernfeld-Spektren betrachtet. Diese unterscheiden sich im Rahmen der hier gezeigten Simulationen kaum von den Nahfeldspektren, welche hauptsächlich zu Kontrollzwecken berechnet werden.

4.3 Überprüfung der Simulationsmethode anhand einer Nanokugel

Um die beschriebene Simulationsmethode zu überprüfen, wurde zunächst ein einfaches System, welches sich auch analytisch lösen lässt, simuliert und mit der analytischen Lösung verglichen. Dazu wurde einmal eine Gold-Nanokugel mit einem Radius von 50 nm in Vakuum mit der beschriebenen Simulationsmethode simuliert, und die gestreute Intensität in einem Spektrum aufgetragen. Zum Vergleich wurden mit dem Programm Mieplot (Version 4203) [52] die analytischen Lösungen für die gleiche Gold-Nanokugel aufgetragen. Abbildung 4.1 zeigt die beiden Spektren, die für den Vergleich normiert wurden. Es ist zu sehen, dass sowohl Form als auch Resonanzwellenlänge exakt übereinstimmen. Dies zeigt, dass die verwendete Simulationsmethode realistische Ergebnisse liefert, und auch für andere Strukturen, wie zum Beispiel Nanokegel, zum Vergleich mit experimentell gemessenen Spektren herangezogen werden können.

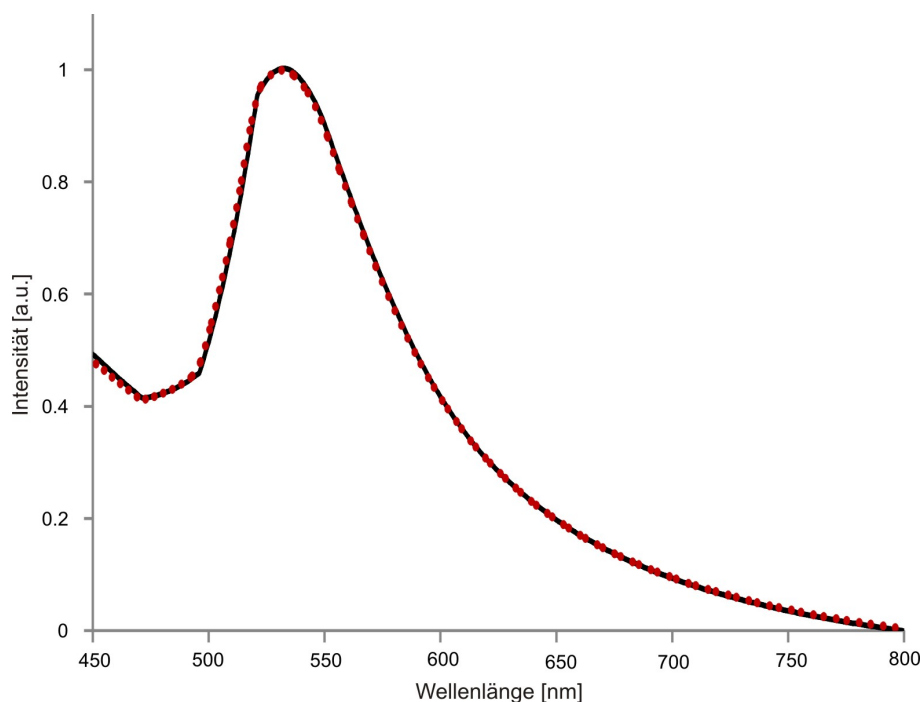


Abbildung 4.1: COMSOL Simulation (schwarze Linie) und mit Mie Theorie (rote Punkte) berechnetes Streuspektrum einer Gold-Nanokugel mit einem Radius von 50 nm.

4.4 Nahfeld und Plasmonenresonanz von Nanokegeln

Das Simulationsergebnis der elektrischen Felder eines 100 nm hohen Goldkegels auf ITO mit einem Aspektverhältnis (Höhe/Basisdurchmesser) von eins ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Abbildung 4.2 a) zeigt den Nanokegel in Resonanz bei Anregung mit einem elektrischen Feld, das entlang der Kegellachse polarisiert ist, was zu einem starken, an der Spitze des Kegels lokalisierten Feld führt. Abbildung 4.2 b) zeigt den gleichen Kegel in Resonanz bei Anregung mit einem elektrischen Feld mit Polarisation parallel zur Probenebene, was zu einer Anregung der Kegelbasis führt. Dargestellt ist auf der Farbskala der Verstärkungsfaktor E/E_0 , wobei mit einer Amplitude von 1 V/m angeregt wurde. Diese Simulation zeigt, dass das Nahfeld an der Spitze bei Achsenanregung stärker ist als das an den Kegelkanten bei Basisanregung. Drei Nanometer über der Spitze erhält man einen Wert von 95 für E/E_0 , drei

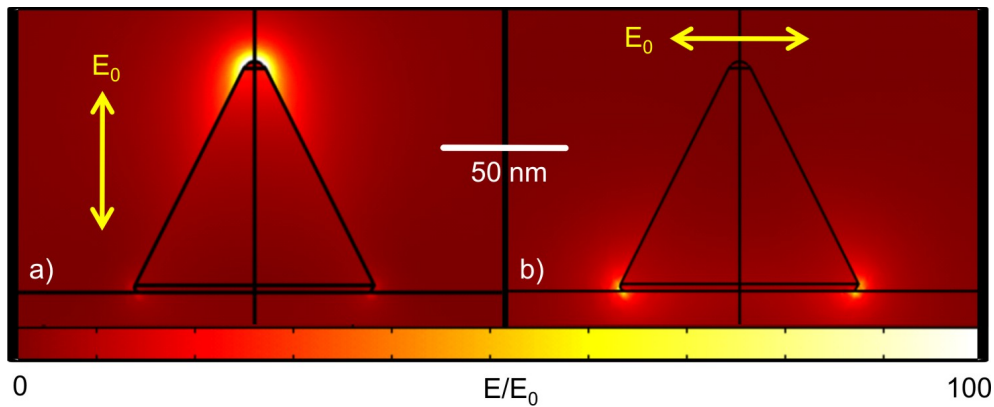


Abbildung 4.2: Feldverteilung um einen 100 nm hohen (Aspektverhältnis 1) Gold-Nanokegel in Resonanz a) bei Anregung entlang der Kegelachse, und b) bei Anregung der Kegelbasis. [48]

Nanometer neben der Kante ergibt sich ein Wert von 36.

Abbildung 4.3 a) und b) zeigt Streuspektren von verschiedenen Größen von Gold-Nanokegeln auf 50 nm ITO auf Glas. Die Kegel mit einem Aspektverhältnis von 1 haben Höhen von 20 bis 200 nm. Wie erwartet verschiebt sich die Resonanzwellenlänge für größer werdende Strukturen zu größeren Wellenlängen. Abbildung a) zeigt die Resonanzkurven für Anregung entlang der Kegelachsen, b) für Anregung der Kegelbasis. Zu erkennen ist, dass trotz eines Aspektverhältnisses von 1 die Basisanregung zu Resonanzen bei deutlich längeren Wellenlängen führt. Dies liegt daran, dass sich die Kegelbasis auf dem ITO Substrat befindet, welches einen deutlich höheren Brechungsindex (1.7 bis 2 für die verwendeten Wellenlängen) hat als Luft, welche die Kegelflanken umgibt. Die berechneten Streuspektren bieten nun also nützliche Informationen, um Kegel für bestimmte Anwendungen herzustellen, da je nach verwendeter Laserwellenlänge die passende Kegelgröße verwendet werden kann.

Resonanzkurven für verschieden große (40 nm bis 180 nm) Silberkegel mit einem Aspektverhältnis von 1 wurden ebenfalls berechnet und sind in Abbildung 4.3 e) und f) zu sehen. Die Plasmonresonanzen der Silberkegel sind im Vergleich zu den Resonanzen der Goldkegel wie erwartet (siehe Kapitel 2.1.4) zu kürzeren Wellenlängen verschoben.

Da die Resonanzwellenlänge eines Nanokegels nicht allein von dessen Höhe oder

Basisdurchmesser abhängt, sondern auch vom Quotient dieser beiden Größen, dem Aspektverhältnis, wurden für Gold-Nanokegel Streuspektren für verschiedene Aspektverhältnisse berechnet (Abbildung 4.3 c) und d)). Dabei wird die Höhe (hier 100 nm) konstant gehalten, und der Basisdurchmesser des Nanokegels von 60 nm bis 140 nm in 20 nm Schritten variiert. Zu erwarten ist, dass Strukturen mit größerem Aspektverhältnis Plasmonenresonanzen bei längeren Wellenlängen haben. Dies wurde in der Literatur zum Beispiel für Nanostäbchen in verschiedenen Experimenten und Berechnungen gezeigt [29].

Mit den beiden verwendeten Polarisierungen führt das zu folgender Situation: Bei Anregung entlang der Kegelachse ergibt ein größeres Aspektverhältnis (Höhe/Basisdurchmesser) eine rotverschobene Resonanz, bei Anregung in der Probenebene führt ein so definiertes Aspektverhältnis dagegen zu einer Blauverschiebung.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass durch Änderung der Parameter Kegelhöhe, Basisdurchmesser, Aspektverhältnis und Kegelmaterial die Plasmonresonanzen über den gesamten sichtbaren Spektralbereich verschoben werden können. Durch die durchgeführten Simulationen wird ersichtlich, dass nicht nur die Resonanzwellenlänge durch Kegelmaterial und Geometrie beeinflusst wird, sondern auch die Linienbreite der Resonanz. Auch das kann für Anwendungen eine große Rolle spielen. Wenn zum Beispiel optische Antennen, die breitbandig angeregt werden können benötigt werden, können Kegel mit breiter Resonanz verwendet werden. Andere Anwendungen, zum Beispiel Sensoren, deren Detektion auf einer Verschiebung der Plasmonresonanz beruhen, benötigen möglichst scharfe Resonanzen, um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen.

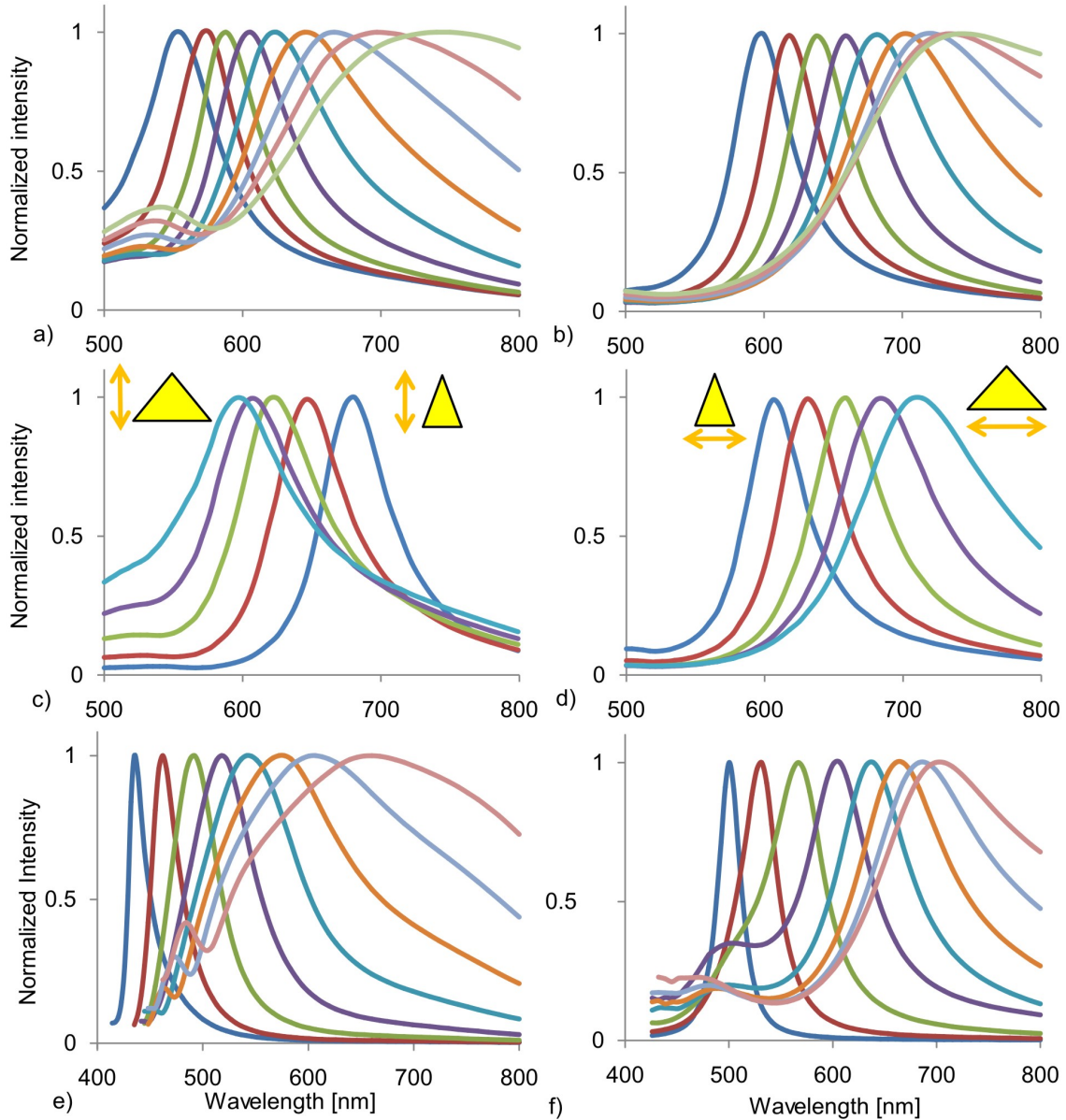


Abbildung 4.3: Simulierte Spektren von metallischen Nanokegeln. a), c) und e) bei Anregung entlang der Kegelachse, b), d) und f) bei Anregung entlang der Kegelbasis. a) und b) Goldkegel mit Aspektverhältnis 1 und Höhen von 40 bis 200 nm (Spektren von links nach rechts). c) und d) Goldkegel mit verschiedenen Aspektverhältnissen (Höhe 100 nm, Basisdurchmesser zwischen 60 und 140 nm). e) und f) Spektren von Silberkegeln mit Aspektverhältnis 1 und Höhen zwischen 40 und 180 nm [48].

4.5 Abstrahlcharakteristik

Da die durchgeführten Simulationen in erster Linie die Interpretation von experimentell gemessenen Streuspektren (Kapitel 5.1) erleichtern sollen, muss ein weiterer Punkt in Betracht gezogen werden. In den bisher beschriebenen Simulationen wurde für die Streuspektren jeweils das von den Nanokegeln in alle Raumwinkel gestreute Licht aufintegriert. Da jedoch für die beiden beschriebenen Moden sehr unterschiedliche Abstrahlcharakteristiken zu erwarten sind, und in einem realen Experiment der untersuchte Winkelbereich durch die numerische Apertur des verwendeten Objektivs beschränkt ist, wäre eine genaue Kenntnis der Abstrahlcharakteristik der Nanokegel wünschenswert.

Um die Abstrahlcharakteristik von Nanokegeln zu simulieren, wird in dem Nanokegel eine Stromdichte definiert. Je nach zu untersuchender Polarisation wird diese entlang der Kegellachse, oder entlang der Kegelform gewählt. Nun wird auf einer umliegenden Kugel die in einen gewünschten Winkelbereich abgestrahlte Leistung aufintegriert.

Ein Dipol, der entlang der Kegellachse ausgerichtet ist, würde in einem homogenen

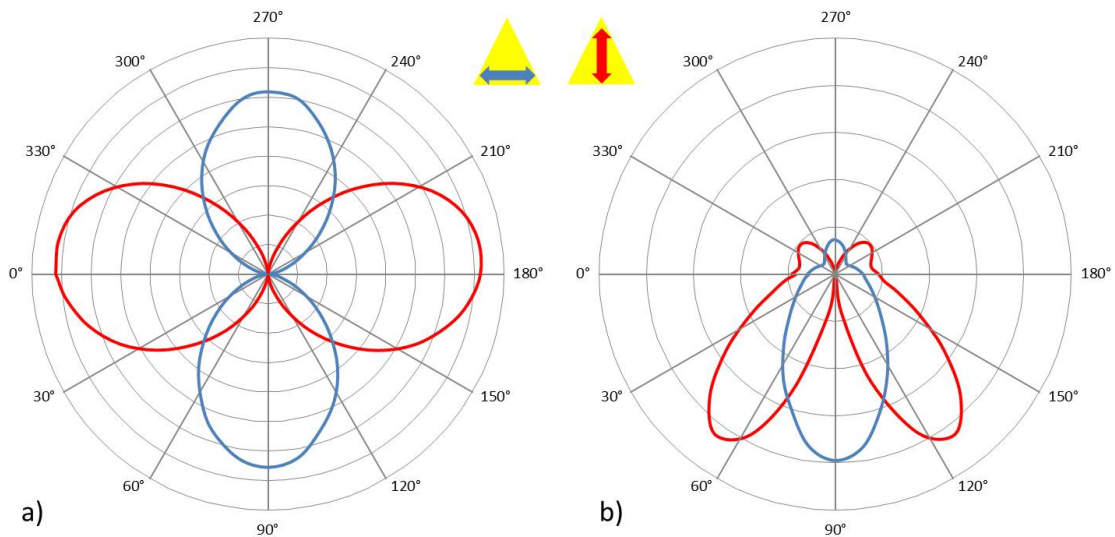


Abbildung 4.4: Abstrahlcharakteristiken von Gold-Nanokegeln a) in Luft, und b) auf Glas ($n = 1.5$). Aufgetragen sind jeweils die Abstrahlcharakteristiken für Anregung der Kegelform (blau) und Anregung entlang der Kegellachse (rot).

Medium vor allem horizontal, parallel zur Probenoberfläche, abstrahlen. Dagegen strahlt ein Dipol parallel zur Kegelbasis überwiegend vertikal, und damit direkt in das Objektiv unter der Probe ab. Dies führt dazu, dass in der Messung die Anregung in der Probenebene das Spektrum dominiert (Kapitel 5.1).

Für Kegel auf Substrat wird die Richtung maximaler Abstrahlung durch den höheren Brechungsindex in Richtung des Substrates verschoben (siehe Abbildung 4.4 b)).

Abbildung 4.4 a) zeigt die Abstrahlcharakteristik eines 100 nm hohen Goldkegels mit Aspektverhältnis 1 in Vakuum, Abbildung 4.4 b) zeigt den gleichen Kegel auf Glas mit Brechungsindex 1.5. Zu sehen sind jeweils die Abstrahlcharakteristiken des Kegels in Resonanz für axiale Anregung (rot) und Anregung in der Probenebene (blau). In Vakuum ist das Abstrahlverhalten wie erwartet fast dipolartig, dagegen zeigt die Abstrahlcharakteristik des Kegels auf dem Glas-Substrat eine deutlich stärkere Abstrahlung in das Substrat hinein.

Es ist zu sehen, dass für beide Fälle bei Anregung der Kegelbasis hauptsächlich nach unten, wo sich im Experiment das Objektiv befindet, abgestrahlt wird. Axiale Anregung der Kegel führt zu einer horizontalen Abstrahlung, die, wie in Abbildung 4.4 b) zu sehen ist, aufgrund der Substratgrenzfläche in vier Winkelbereichen Maxima aufweist. Dies liegt daran, dass elektromagnetische Wellen, die sich horizontal ausbreiten, durch die Inhomogenität des Brechungsindex an der Substratgrenze nach unten, in das Substrat hinein, gebrochen werden.

Ebenfalls von großer Bedeutung für die Gewichtung zwischen der Resonanz entlang der Kegelachse und entlang der Kegelbasis ist jedoch auch das Aspektverhältnis des jeweiligen Kegels. Für Gold-Nanokugeln nimmt der Streuquerschnitt wie in Kapitel 2.1.4 diskutiert mit der sechsten Potenz des Radius zu. Ein ähnliches Verhalten gilt auch für verschiedene Moden innerhalb einer Struktur. Nanokegel, deren Basisdurchmesser größer als deren Höhe ist, haben für eine Anregung der Kegelbasis einen deutlich größeren Streuquerschnitt, als Kegel mit einem Aspektverhältnis von eins. Die Abstrahlcharakteristiken, also die abgestrahlte Leistung in bestimmte Raumwinkel, von Gold-Nanokegeln auf Glas mit 50 nm ITO ist in Abbildung 4.5 aufgetragen. Abbildung 4.5 a) zeigt die Abstrahlcharakteristik für einen Gold-Nanokegel mit Aspektverhältnis 1 (Kegelbasisdurchmesser 100 nm), und Abbildung 4.5 b) zeigt einen Nanokegel mit Aspektverhältnis 0.7 (Kegelbasisdurchmesser 100 nm).

Es ist zu sehen, dass wie oben beschrieben, aufgrund der Größenverhältnisse zwi-

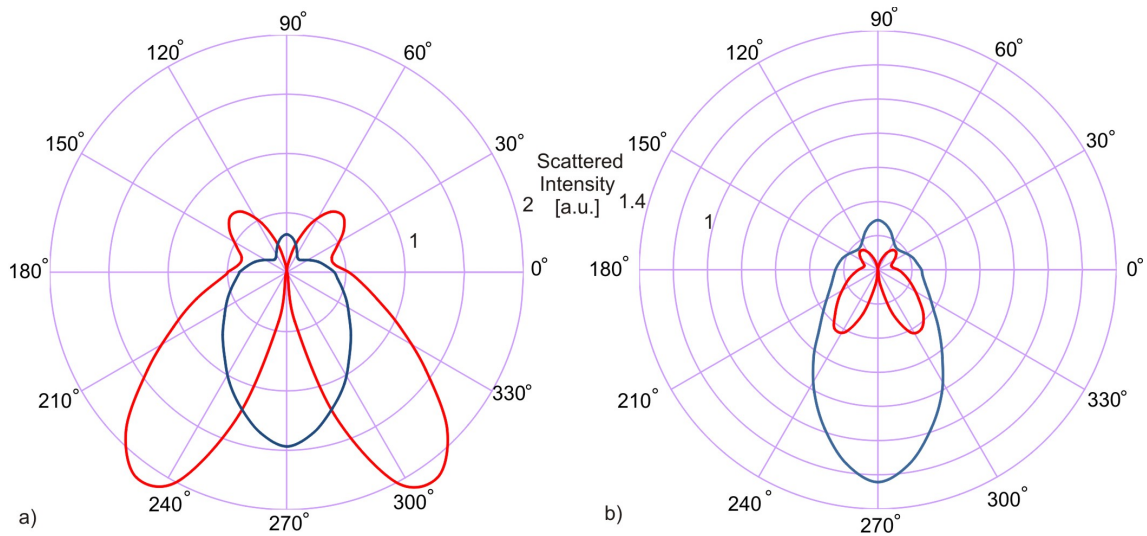


Abbildung 4.5: Abstrahlcharakteristiken von Gold-Nanokegeln auf Glas/ITO mit einem Basisdurchmesser von 100 nm in Resonanz. a) Aspektverhältnis 1, b) Aspektverhältnis 0.7. Aufgetragen sind jeweils die Abstrahlcharakteristiken für Anregung der Kegelfbasis (blau) und Anregung entlang der Kegellachse (rot).

schen Kegelfbasis und Höhe für die verschiedenen Aspektverhältnisse einmal die axiale Mode (für Aspektverhältnis 1) und einmal die Basismode (Aspektverhältnis 0.7) dominant ist.

Für ein Objektiv mit einer numerischen Apertur von 0.7 (Öffnungswinkel 89° , Objektiv unter der Probe) sind die simulierten Spektren in Abbildung 4.6 für Gold Nanokegel auf Glassubstrat mit 50 nm ITO mit Aspektverhältnis 1 (a) und 0.7 (b) aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die axiale Mode als Schulter im Spektrum vorhanden ist, jedoch je nach Aspektverhältnis des gemessenen Kegels schwierig zu detektieren sein wird. Dieses Verhalten ist in den experimentell gemessenen Dunkelfeldspektren in Kapitel 5.1 sehr gut zu beobachten.

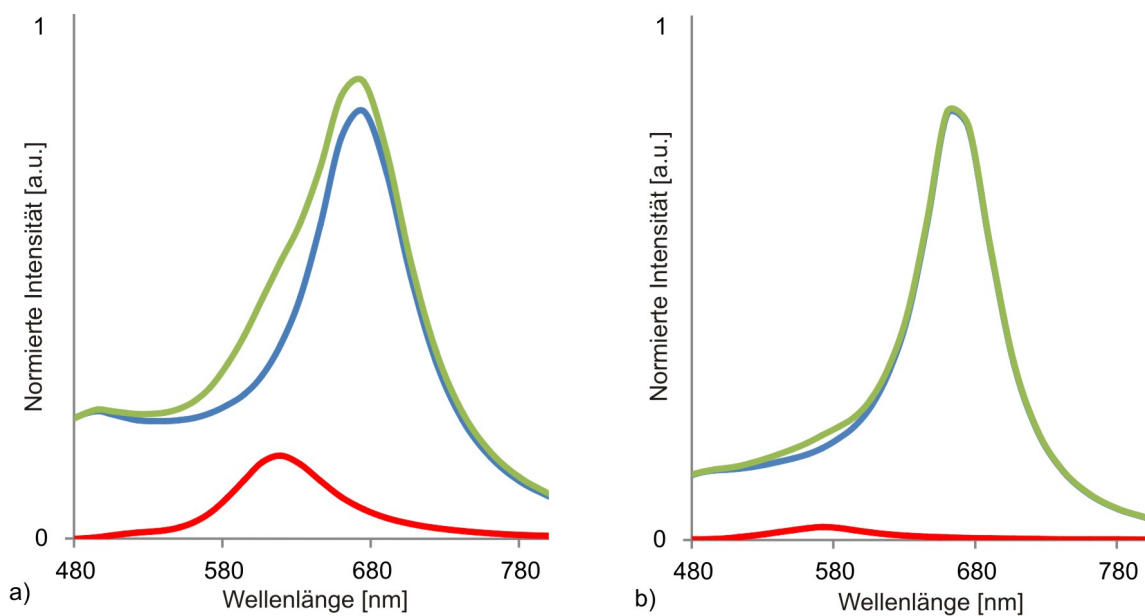


Abbildung 4.6: Simulation der Spektren von Goldkegeln auf Glas mit 50 nm ITO mit a) Aspektverhältnis 1, b) Aspektverhältnis 0.7 bei Verwendung eines Objektivs mit numerischer Apertur von 0.7. In rot ist das Spektrum für Anregung entlang der Kegelachse aufgetragen, in blau für Anregung entlang der Kegelbasis und in grün die Summe beider Spektren.

4.6 Kegelprobe bei Verkippung

Eine Möglichkeit, die verschiedenen plasmonischen Moden von metallischen Nanostrukturen experimentell trennen und messen zu können, besteht darin, die Spektren der Strukturen unter verschiedenen Winkeln zu messen. Dies wurde für verschiedene Geometrien von Gold-Nanokegeln von Monika Fleischer in Zusammenarbeit mit der Universität in Troyes durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die passenden Simulationen dazu angefertigt.

Experimentell werden die Nanokegel mit Weißlicht, welches durch ein Objektiv mit großem Arbeitsabstand schwach fokussiert wird, bestrahlt. Durch ein weiteres Objektiv, ebenfalls mit großem Arbeitsabstand, wird hinter der Probe das transmittierte Licht aufgesammelt und mit einem Spektrometer die Extinktion der beleuchteten Strukturen gemessen. Der große Arbeitsabstand der verwendeten Objektivie ermöglicht dabei, dass die Probe bis zu einem Winkel von 60° gekippt werden kann. Dies ermöglicht die Messung der verschiedenen plasmonischen Moden. Bei 0° ist zu erwarten, dass hauptsächlich die Resonanz der Kegelbasis gemessen wird, bei 45° müsste die Mode entlang der Kegelachse bereits deutlich sichtbar sein.

Es wurden drei verschiedene Kegelproben sowohl experimentell (durch Monika Fleischer) als auch durch Simulationen untersucht. Die verwendeten Kegelproben (hergestellt durch Julia Fulmes) wurden mit verschiedenen Methoden hergestellt, so dass sie sich in ihrer Geometrie recht stark unterscheiden. Kegelprobe 1 wurde mit der in Kapitel 3 beschriebenen Methode durch Elektronenstrahlbelichtung und Argonionenätzen von Aluminiumoxidmasken hergestellt. Die Gold-Nanokegel dieser Probe haben eine Höhe von 90 nm und eine leicht elliptische Kegelbasis mit Achsen von 113 nm und 125 nm. Kegelproben 2 und 3 wurden nach [53] durch Aufdampfen von Gold in Löcher, die ebenfalls durch Elektronenstrahlbelichtung in PMMA belichtet wurden, und anschließendem Lift-off in Aceton hergestellt. Dies ergibt Nanokegel mit einem größeren Aspektverhältnis. Die Kegel auf Kegelprobe 2 haben eine Höhe von 67 nm, und die ebenfalls leicht elliptische Basis hat Achsen von 42 nm und 49 nm. Kegelprobe 3 hat eine Höhe von 91 nm und die Basis Achsen von 46 nm und 54 nm.

In der Simulation werden diese drei Kegelgeometrien erstellt, und wie bei den realen Proben 50 nm ITO auf Glas als Substrat verwendet. Es wird eine Stromdichte im

Kegel definiert, die der anregenden Polarisation entspricht. Bei einer Verkippung um 0° ist die Polarisation beziehungsweise die Stromdichte entlang der Kegelbasis gerichtet. Nun wird der Kegel samt Substrat gekippt, die Stromdichte behält jedoch wie die Polarisation im Experiment ihre Richtung bei. Dies führt zu einer verstärkten Anregung der Kegelachse mit zunehmendem Kippwinkel. Detektiert wird die in den Raumwinkelbereich (32.5°) des verwendeten Objektivs abgestrahlte Leistung.

In Abbildung 4.7 sind die Simulationen zu den beschriebenen Proben dargestellt. Die Kegelproben werden in a), c) , und e) jeweils um die kürzere Achse der elliptischen Basis gedreht, in b), d) und f) dagegen jeweils um die längere Achse der Kegelbasis. Wie im Experiment werden Spektren für Verkippungen von 0° , 15° , 30° und 45° aufgenommen. Bei 0° ist stets die Anregung der Kegelbasis dominant, mit zunehmender Verkippung wird die axiale Mode verstärkt gemessen. Interessant ist auch, dass aufgrund des großen Aspektverhältnisses der Kegel auf den Proben 2 und 3 die axiale Mode ihre Resonanz bei längeren Wellenlängen als die Mode der Kegelbasis hat.

Abbildung 4.8 zeigt die experimentell gemessenen Extinktions-Spektren. Auch in den experimentell gemessenen Spektren wird die axiale Mode der Nanokegel bei größeren Kippwinkeln stärker gemessen. Wie durch die Simulationen erwartet ändert sich für die Kegel 2 und 3 wegen des hohen Aspektverhältnisses die spektrale Position der axialen Mode in Bezug zu den Basismoden. Für Kegel 2 und 3 ist die Resonanz der axialen Mode bei längeren Wellenlängen als die Resonanzen der Basismoden zu finden.

Insgesamt lassen sich mit der hier präsentierten Methode schön die einzelnen Moden der Kegel untersuchen. Neu im Vergleich zu vielen anderen Studien ist dabei vor allem der Zugang zu der vertikalen Mode der metallischen Nanostrukturen. Die Simulationsergebnisse stimmen dabei gut mit den gemessenen Spektren überein, so dass die gemessenen Moden gut zugeordnet werden können.

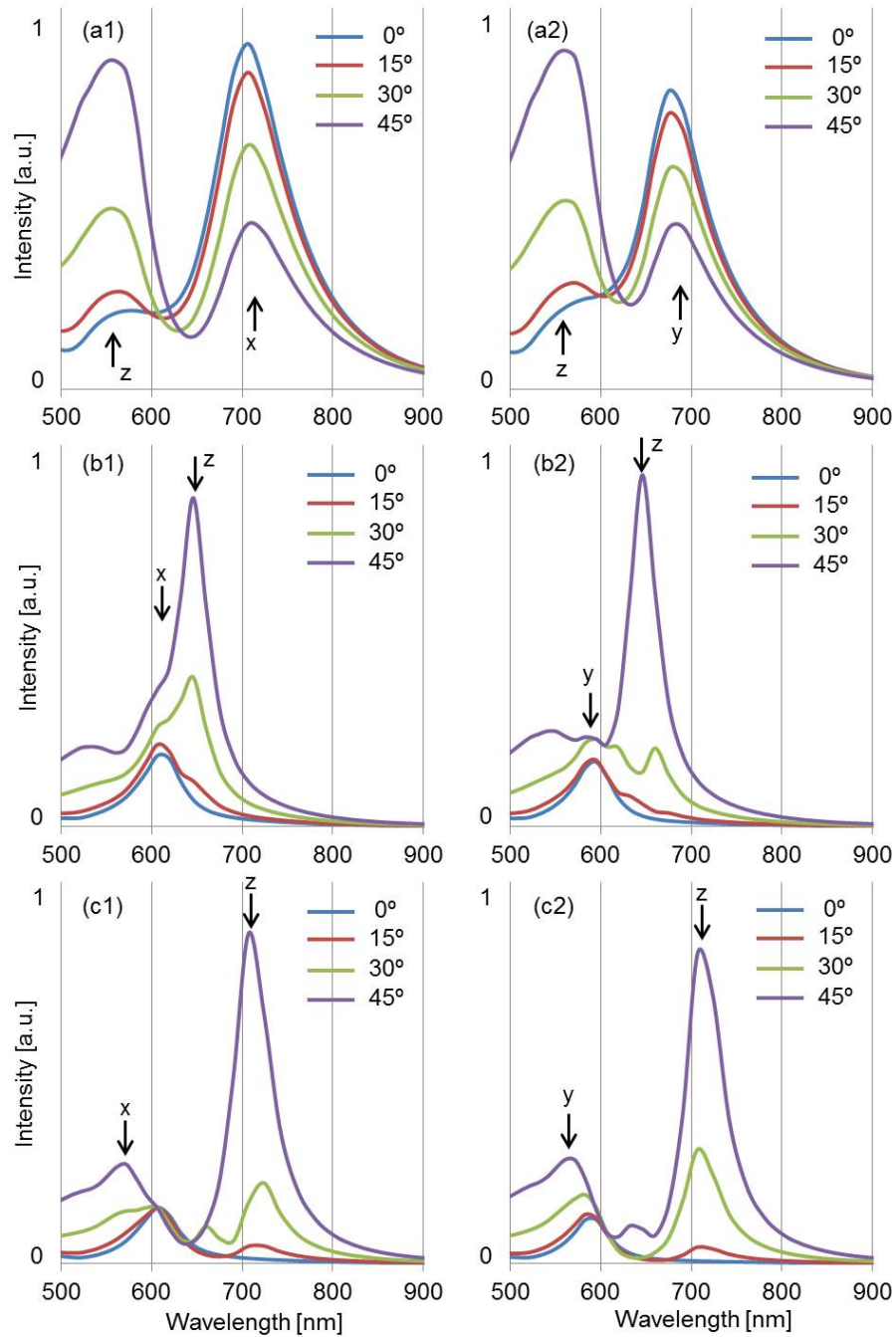


Abbildung 4.7: Simulation zu Extinktionsmessungen bei Anregung unter verschiedenen Winkeln (blau: 0° , rot: 15° , grün: 30° , lila: 45°) und für verschiedene Kegelgeometrien. a1) und a2) Kegelhöhe $h = 90$ nm, kurze Kegel-Achse $d_k = 113$ nm, lange Kegel-Achse $d_l = 125$ nm, b1) und b2) $h = 67$ nm, $d_k = 42$ nm, $d_l = 49$ nm, c1) und c2) $h = 91$ nm, $d_k = 46$ nm, $d_l = 54$ nm. Bei a1), b1) und c1) wird die Probe um die kurze Kegelbasis-Achse gedreht, bei a2), b2), c2) Drehung um die lange Kegelbasis-Achse.

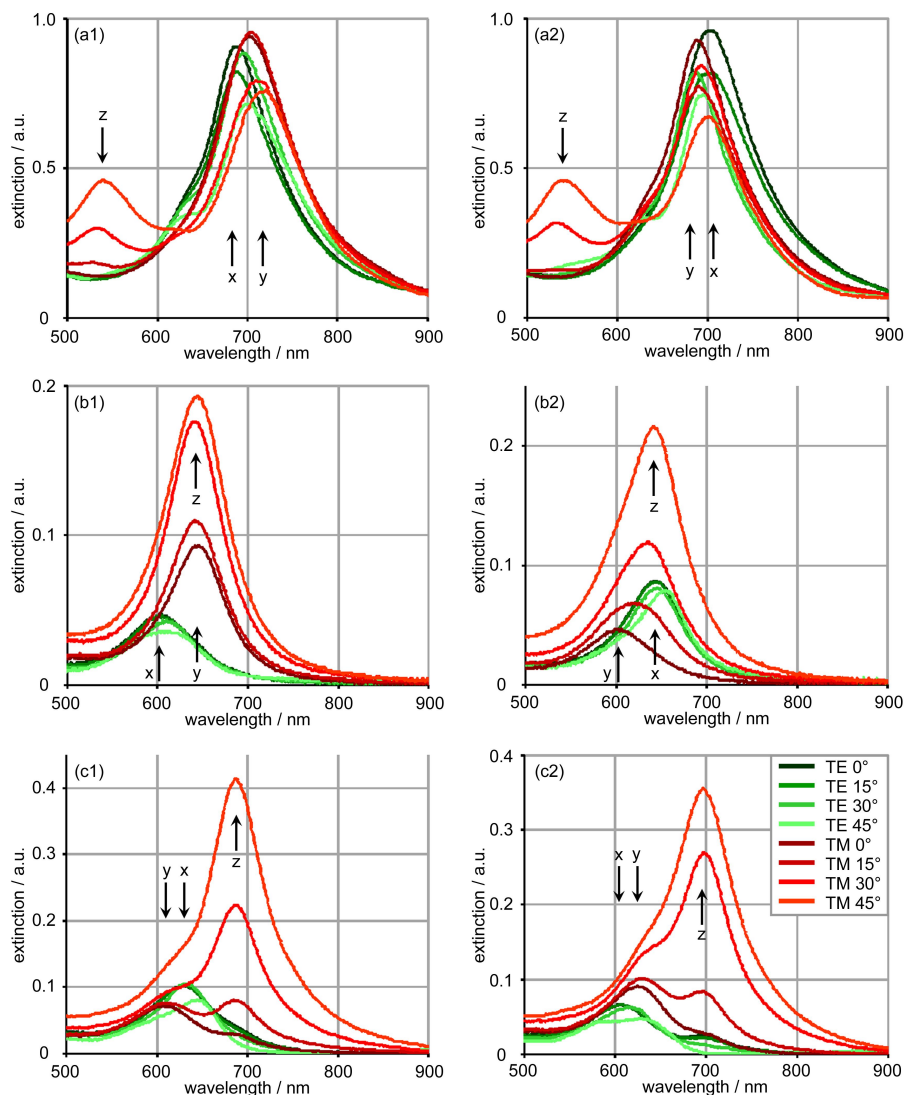


Abbildung 4.8: Extinktionsmessungen bei Anregung unter verschiedenen Winkeln und für verschiedene Kegelgeometrien. a) Kegelhöhe $h = 90$ nm, kurze Kegel-Achse $d_k = 113$ nm, lange Kegel-Achse $d_l = 125$ nm, b) $h = 67$ nm, $d_k = 42$ nm, $d_l = 49$ nm, c) $h = 91$ nm, $d_k = 46$ nm, $d_l = 54$ nm. In der rechten Spalte wurde die Kegelprobe vor der Verkipfung um 90° gedreht, x- und y-Mode sind somit vertauscht. Die hier gezeigten Messungen wurden von Monika Fleischer in Troyes durchgeführt.

4.7 Simulation von Nanostrukturen im Fokus

Experimentell werden metallische Nanostrukturen häufig mit fokussiertem monochromatischem Licht untersucht, wie zum Beispiel in konfokalen Laser-Mikroskopen oder bei der (Mikro-)Ramanspektroskopie. In einem Laserfokus findet sich eine Verteilung von verschiedenen polarisierten elektromagnetischen Feldern. Da wie in den vorangehenden Abschnitten beschrieben die Polarisation des anregenden Lichts von zentraler Bedeutung für die optische Antwort einer Nanostruktur auf Anregung mit elektromagnetischen Feldern ist, wurden die Feldverteilungen im Fokus von verschiedenen polarisierten Laserstrahlen berechnet. Um beispielsweise Erkenntnisse darüber zu erlangen, welcher Anteil des gemessenen Signals bei Ramanmessungen durch Verstärkung der an der Spitze der Nanokegel positionierten Moleküle, und wie viel durch Verstärkung an der Bodenkante zustande kommt, können dann die Feldverteilungen um Nanostrukturen an beliebigen Positionen in den Laserfoki berechnet werden.

Zur Simulation von verschiedenen polarisierten Laserstrahlen gibt es bereits Veröffent-

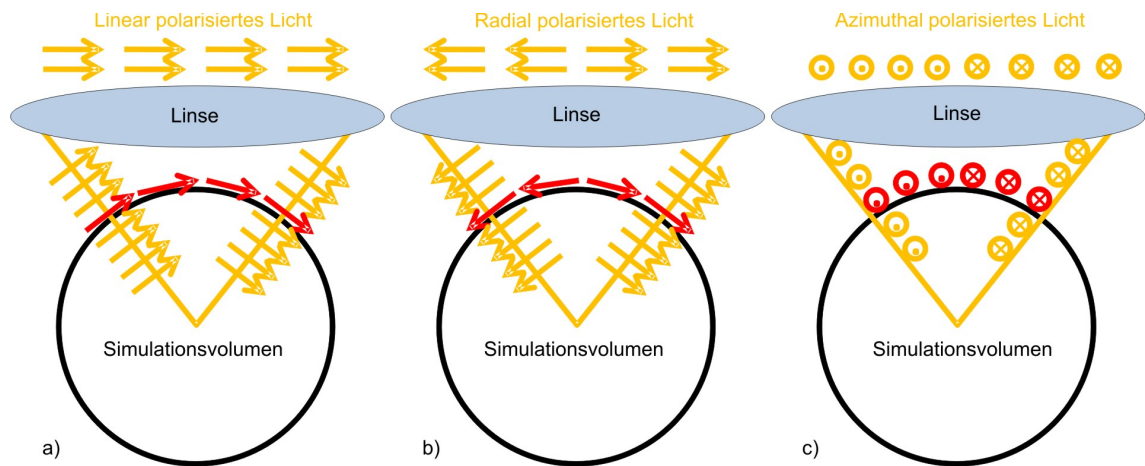


Abbildung 4.9: Schema zur Simulation von a) linear, b) radial und c) azimuthal polarisiertem, fokussiertem Licht.

lichungen, zum Beispiel [54]. In dieser Veröffentlichung werden die unterschiedlichen Feldverteilungen bei Fokussierung durch eine Linse und durch einen Parabolspiegel untersucht. Hier soll jedoch der Fokus einer Linse simuliert werden, da bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Raman-Messungen ein herkömmliches Objek-

tiv verwendet wurde.

Die Feldverteilungen in den simulierten Laser-Foki, bereits bekannt aus [54], sollen hier dazu genutzt werden, um metallische Nanokegel entsprechend dem realen Versuch, unter einem Mikroskopobjektiv, anzuregen.

Der simulierte geometrische Aufbau gleicht dem oben beschriebenen, allerdings ist die Anregung nun eine andere. An Stelle einer ebenen Welle wird nun eine Feldverteilung auf der Kugeloberfläche, die den Simulationsbereich umschließt, vorgegeben. Die vorgegebenen Felder sind jeweils entlang der Kugeloberfläche polarisiert, ihre Richtung ist abhängig von der simulierten Laserpolarisation. Untersucht wurden die Foki von drei unterschiedlich polarisierten Laserstrahlen, nämlich lineare, azimutale und radiale Polarisation.

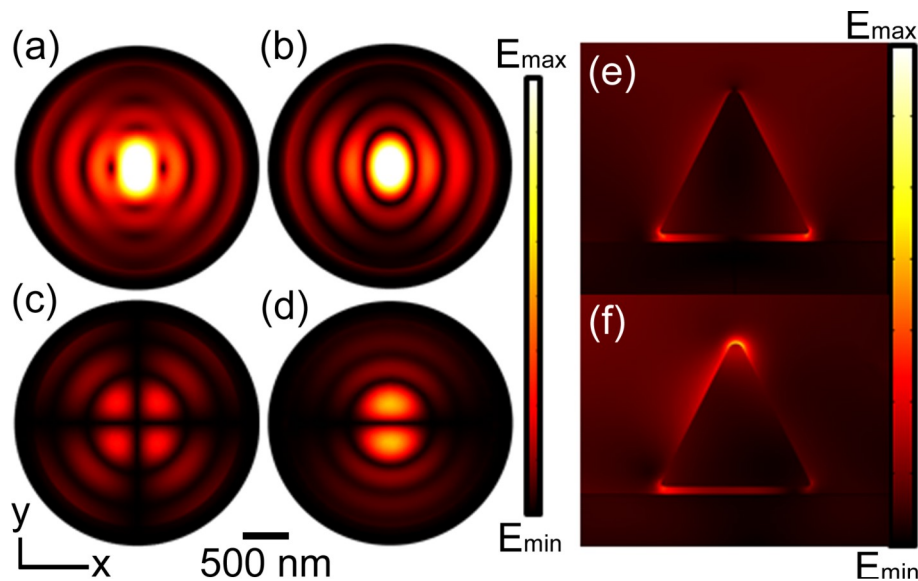


Abbildung 4.10: Simulation der elektrischen Feldverteilung im Fokus eines in y-Richtung linear polarisierten Laserstrahls (a-d). a) $|E|$, b) $|E_y|$ c) $|E_x|$ d) $|E_z|$. e) zeigt die Nahfeldverteilung eines Nanokegels über Siliziumsubstrat im Zentrum des Fokus, f) zeigt den etwas in y-Richtung (zur Position stärkster z-Anregung) verschobenen Kegel. Zwischen Nanokegel und Substrat wurde aus numerischen Gründen eine Lücke von 5 nm eingefügt.[13]

Nachdem das Licht die Linse eines Objektivs passiert hat, zeigt die Ausbreitungsrichtung, also der k-Vektor der Lichtwelle, auf den Punkt des Fokus. Die Vektoren des E-Feldes bleiben senkrecht zum k-Vektor. Die Situation ist schematisch in Ab-

bildung 4.9 dargestellt. Dabei sind jeweils die E-Feld Vektoren auf der Oberfläche einer Kugel um den Fokuspunkt, wie sie in den Simulationen zur Definition des elektrischen Feldes als Randbedingung verwendet wird, in Phase. Die Richtung der vorgegebenen E-Felder ist je nach eingehender Polarisierung ebenfalls in Abbildung 4.9 ersichtlich. Ohne Substrat und Nanostruktur ergeben sich für linear polarisiertes Licht, wie es zum Beispiel für die Ramanmessungen verwendet wurde, die in Abbildung 4.10 a) bis d) dargestellten Feldverteilungen, die mit den Ergebnissen aus der Literatur [54] qualitativ übereinstimmen.

Nun kann zum Beispiel überprüft werden, welche Moden im Kegel überwiegend zu einem gemessenen Ramansignal beitragen. Im Zentrum des Fokus existiert überwiegend in y-Richtung polarisiertes elektrisches Feld (Abbildung 4.10 b)), so dass bei einem Kegel an dieser Position die Kegelbasis angeregt wird (Abbildung 4.10 e)). Befindet sich der Kegel jedoch an einer zum Zentrum leicht in y-Richtung verschobenen Position, an der ein stärkeres z-polarisiertes E-feld existiert (Abbildung 4.10 d)), so wird vorwiegend die Kegelspitze angeregt (Abbildung 4.10 f)). Insgesamt wird die Kegelspitze nach diesen Simulationen um einen Faktor 1.8 stärker angeregt als die Kegelbasis, so dass man sagen kann, dass das Ramansignal ($\propto (E/E_0)^4$) von Molekülen an der Kegelspitze um etwa eine Größenordnung mehr verstärkt wird, als das Ramansignal von Molekülen an der Kegelbasis [13].

Kapitel 5

Optische Charakterisierung von metallischen Nanokegeln

In diesem Kapitel wird die Untersuchung der optischen Eigenschaften von Gold-Nanokegeln mit verschiedenen Methoden dargestellt. Im ersten Abschnitt wird die Bestimmung der verschiedenen plasmonischen Moden in Nanokegeln durch Dunkelfeldspektroskopie beschrieben. Bei den hier untersuchten plasmonischen Moden in Nanokegeln handelt es sich um dipolartige Moden. Es werden Spektren einzelner, verschieden großer Nanokegel aufgenommen und mit Simulationen (siehe voriges Kapitel) verglichen sowie interpretiert. Eine genaue Kenntnis der Plasmonresonanzen der Nanokegel ist essentiell für viele Anwendungen, da bei resonanter Anregung die größten Feldstärken an der Kegelspitze erreicht werden. Beispielsweise kann so die Größe des verwendeten Kegels auf die in einem Experiment verwendete Laserwellenlänge abgestimmt werden.

Im zweiten Abschnitt wird die Messung der Photolumineszenz von Gold-Nanokegeln in einem konfokalen Laser-Mikroskop beschrieben, und durch Benutzung von Lasermoden höherer Ordnung werden gezielt Spitze oder Kegelbasis angeregt. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels geht es um die Verstärkung des Ramansignals von Molekülen durch Nanokegel. Hierzu werden dünne Schichten von Molekülen auf Feldern von Kegeln aufgebracht und das daran gemessene Ramansignal mit dem Signal der Moleküle auf anderen Substraten verglichen.

5.1 Dunkelfeldspektroskopie

Eine genaue Kenntnis der plasmonischen Moden spielt eine entscheidende Rolle bei vielen Anwendungen von metallischen Nanostrukturen. Beispielsweise kann durch Abstimmen der Plasmonresonanz von Strukturen für oberflächenverstärkte Raman-spektroskopie auf die Wellenlänge des verwendeten Lasers und die verwendeten Moleküle das Signal der Ramanmessungen maximiert werden, oder bei Verwendung von Nanostrukturen auf Cantilevern in Nahfeldmikroskopen können die Abbildungseigenschaften optimiert werden. Für metallische Nanokegel würde dies eine resonante Anregung der Spitze bei einer Minimierung des Hintergrunds durch geringe Anregung der Kegelbasis bedeuten.

Dunkelfeldspektroskopie ist eine weit verbreitete Technik, um Plasmon-Resonanzen

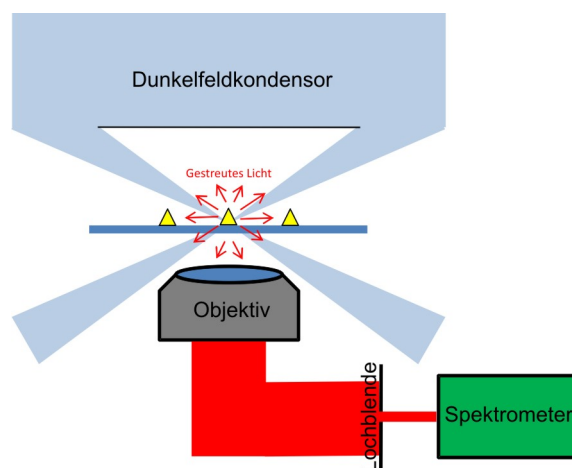


Abbildung 5.1: Schema zur Dunkelfeldspektroskopie

von metallischen Nanopartikeln zu messen. Es existieren bereits Studien zu verschiedenen Partikeln wie zum Beispiel Nanokugeln [55], Nanodreiecken [56], Nanowürfeln [57], Nanostäbchen [58] und Bipyramiden [59]. Insgesamt wird beobachtet, dass mit zunehmender Größe der untersuchten Strukturen die Resonanz zu längeren Wellenlängen verschoben wird. Mit den verschiedenen Größen, Formen und Materialien kann der gesamte sichtbare Bereich des Spektrums durch Resonanzen der Strukturen abgedeckt werden. Bei Nanostäbchen werden zwei Moden bei verschiedenen Resonanzwellenlängen gemessen werden, eine durch Anregung der kurzen, eine durch Anregung der langen Achse. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine Veränderung

des Aspektverhältnisses ebenfalls eine Verschiebung der Resonanzwellenlängen erreicht wird. Ein größeres Aspektverhältnis führt dabei zu einer Rotverschiebung der Resonanz der langen Achse und zu einer Blauverschiebung der Resonanz der kurzen Achse. Im Gegensatz zu den meisten Studien, bei denen überwiegend flache Partikel untersucht wurden, werden mit Nanokegeln im Rahmen dieser Arbeit echte dreidimensionale Strukturen untersucht, was bis zu drei Resonanzen verursacht.

Bei einem Dunkelfeldmikroskop wird im Kondensator der mittlere Teil des beleuchteten Lichtstrahls durch eine Spinnenblende geblockt, so dass das Licht unter hohen Winkeln auf die Probe trifft. Der hier verwendete Dunkelfeldkondensator hat eine numerische Apertur zwischen 0.85 und 0.95, das heißt das Licht wird im Winkelbereich zwischen 58 und 72 Grad im Bezug zur Probennormalen auf die Probe fokussiert. Das Objektiv wird nun so gewählt, dass das ungestreute Anregungslicht nicht vom Objektiv aufgesammelt wird. Dies erreicht man dadurch, dass das Objektiv eine kleinere numerische Apertur als der Dunkelfeldkondensator besitzt. Es fällt also im Idealfall nur das an den Strukturen auf der Probe gestreute Licht in das Objektiv. Eine schematische Darstellung des Dunkelfeldaufbaus ist in Abbildung 5.1 zu sehen.

Um das an einzelnen Nanostrukturen gestreute Licht in einem Spektrometer un-

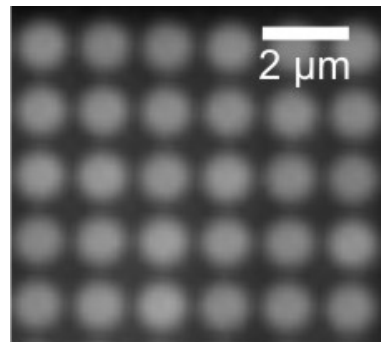


Abbildung 5.2: Rasterscan mit der Photodiode. Die Positionen der Nanokegel sind durch die hellen Punkte eindeutig zu erkennen.

tersuchen zu können, wird in einer Bildebene des Mikroskops an einem der Mikroskopausgänge eine Lochblende positioniert, mit der ein kleiner Bildausschnitt herausgeschnitten werden kann. Abhängig von der Vergrößerung des Objektivs und dem Durchmesser der Lochblende kann ein Bereich von wenigen Mikrometern in der Probenebene vermessen werden. Die hier präsentierten Dunkelfeldspektren wurden

bei einem Aufenthalt an der Molecular Foundry in Berkeley mit einem 60x Objektiv mit einer NA von 0,7 und einer Lochblende mit einem Durchmesser von $150 \mu\text{m}$ aufgenommen. Das heißt es wurde auf der Probenebene ein Bereich von $150 \mu\text{m}/60 = 2,5 \mu\text{m}$ gemessen, was bei Strukturabständen von mehr als $1,25 \mu\text{m}$ die Messung von einzelnen Strukturen ermöglicht. Nur die Spektren in Abbildung 5.5 wurden in einem vergleichbaren Aufbau in Tübingen mit einem 100x Objektiv mit einer NA von 0.5 gemessen.

Bei dem Aufbau in Berkeley befindet sich die Probe auf einem Piezo-gesteuerten Positionierer, der mit einer Software für Rasterkraftmikroskopie angesteuert wird. Das Licht wird nach der Lochblende entweder auf den Spalt eines Spektrometers fokussiert, oder über einen Klappspiegel auf eine Avalanche Photodiode gelenkt. Durch Abrastern der Probe mit dem Nanopositioniertisch bei Beleuchtung mit dem Dunkelfeldkondensator, können mit der Photodiode die Positionen der Nanokegel abgebildet werden (Abbildung 5.2). Nach einem solchen Abrastern wird der Umlenkspiegel aus dem Strahlengang genommen, und die Positionen der einzelnen Kegel können mit dem Positionierer angefahren werden, um Spektren aufzunehmen.

Korrigiert werden die Spektren durch Abziehen des neben den Kegelfeldern gemes-

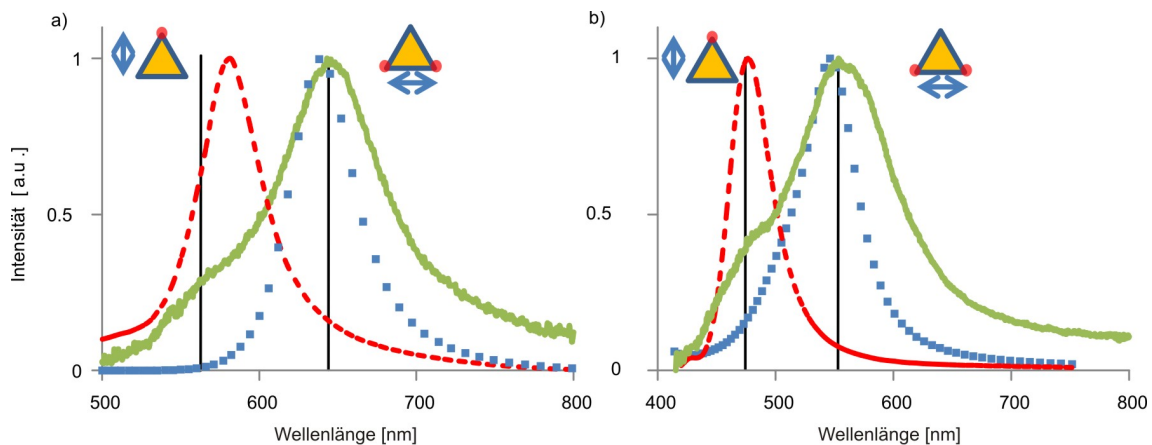


Abbildung 5.3: a) Dunkelfeldspektrum (grün) und Simulation (axiale Anregung rot, Anregung der Kegelbasis blau) eines 70 nm hohen Goldkegels mit einem Basisdurchmesser von 80 nm, b) Dunkelfeldspektrum und entsprechende Simulationen eines 70 nm hohen Silberkegels mit einem Basisdurchmesser von 80 nm.[48]

senen Hintergrundsignals und anschließende Division durch das Lampenspektrum, welches bei herausgenommenem Dunkelfeldkondensator aufgenommen wurde.

Abbildung 5.3 a) zeigt ein typisches Dunkelfeldspektrum, welches an einem 70 nm hohen Goldkegel mit einem Basisdurchmesser von 80 nm aufgenommen wurde. Zu sehen ist eine dominante Resonanz mit Maximum bei einer Wellenlänge von 650 nm und eine im Vergleich zur Hauptresonanz zu kürzeren Wellenlängen verschobene Schulter bei 570 nm. Zur Interpretation dieser beiden charakteristischen Merkmale können die im vorigen Kapitel beschriebenen Simulationen herangezogen werden. Das Hauptmaximum des Dunkelfeldspektrums entspricht der spektralen Position der simulierten Resonanz bei Anregung der Kegelbasis, die Position der Schulter hingegen entspricht der Resonanz bei axialer Anregung. Die plasmonische Resonanz der Kegelbasis ist rotverschoben, da sich die Kegelbasis auf dem Substrat, Indiumzinnoxid, befindet, welches einen höheren Brechungsindex besitzt als Luft, welche die für die axiale Anregung maßgeblichen Kegelanken umgibt. Ein vergleichbares, jedoch blau verschobenes Spektrum ergibt sich für Silberkegel. Abbildung 5.3 b) zeigt das Dunkelfeldspektrum und die zugehörigen Simulationen eines 70 nm hohen und 80 nm breiten Silberkegels. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Silberkegel zum Schutz vor Korrosion direkt nach der Herstellung in den Photolack MAP eingebettet werden, der erst unmittelbar vor der Messung wieder in Aceton entfernt wird.

Wird die Symmetrie der kreisrunden Kegelbasis gebrochen, zeigt das Spektrum eines solchen asymmetrischen Kegels eine Aufspaltung der Resonanz der Kegelbasis. Vergleichbar mit den zwei Resonanzen der Nanorods, besitzt die Kegelbasis nun zwei Resonanzen, eine entlang der langen Achse der Kegelbasis und eine entlang der kurzen Achse. Dies kann sowohl in den Dunkelfeldspektren, als auch in den Simulationen beobachtet werden. Das Dunkelfeldspektrum sowie die Simulationen für einen asymmetrischen Gold-Nanokegel sind in Abbildung 5.4 a) dargestellt.

Der Grund für die Dominanz der Resonanz der Kegelbasis ist nicht in einer effizienteren Anregung zu suchen, sondern in der Abstrahlcharakteristik der verschiedenen Moden. Ein Dipol, der entlang der Kegelachse orientiert ist, strahlt überwiegend horizontal ab, so dass nur ein kleiner Teil des emittierten Lichts vom Objektiv aufgesammelt wird.

In Kapitel 4.4 wurde eine Methode zur Simulation von Dunkelfeldspektren für bestimmte numerische Aperturen dargestellt. Dabei wird nur die in den passenden

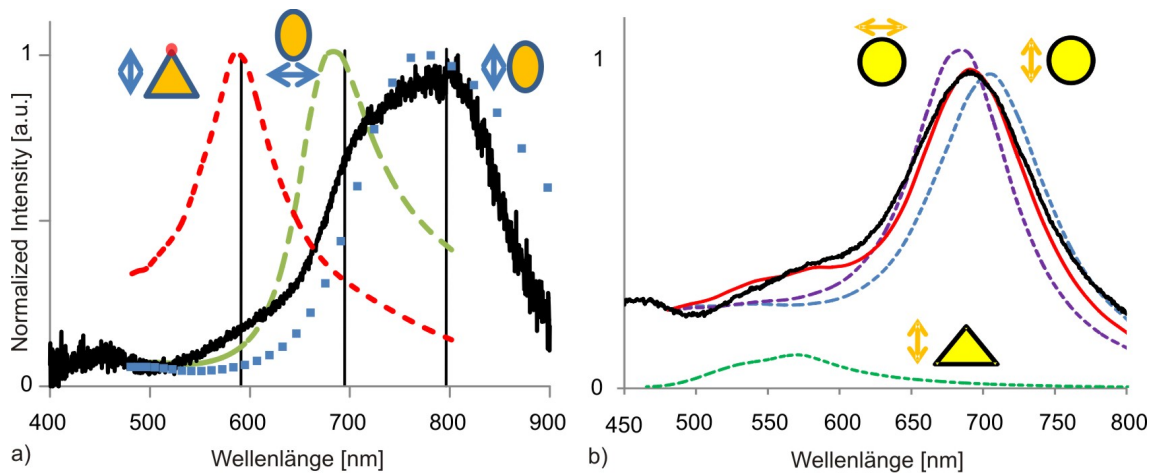


Abbildung 5.4: a) Dunkelfeldspektrum (schwarz) und Simulationen eines asymmetrischen Goldkegels (Höhe 100 nm, kurze Basisachse 119 nm, lange Basisachse 150 nm). b) Dunkelfeldspektrum (schwarz) und Simulation (rot) eines leicht asymmetrischen Goldkegels (Höhe 70 nm, kurze Basisachse 108 nm, lange Basisachse 123 nm). Die Simulationen der verschiedenen Moden sind gestrichelt aufgetragen, die rote durchgezogene Linie ist deren normierte Summe.[48]

Raumwinkelbereich, abhängig von der Objektivapertur, abgestrahlte Leistung aufintegriert. Auf diese Weise lässt sich die im Experiment gemessene Gewichtung der Resonanzen für die verschiedenen Moden reproduzieren. Durch Addition der so simulierten Resonanzen für einen Kegel mit leicht asymmetrischer Basis ergibt sich das in Abbildung 5.4 b) gezeigte Spektrum. Es ist zu erkennen, dass die Gewichtung der Moden im Dunkelfeldspektrum in den Simulationen gut reproduziert werden kann.

Um die Interpretation der Dunkelfeldspektren auch experimentell zu bestätigen, wurden Zylinder aus polarisierender Folie zwischen Dunkelfeldkondensator und Probe eingefügt, einmal mit Polarisationsrichtung in der Probenebene (s) und einmal senkrecht (p) dazu. Das heißt, einmal ist das einfallende Licht parallel zur Kegelsbasis polarisiert, und im zweiten Fall ist der Anteil an Licht, welches entlang der Kegelsachse polarisiert ist, erhöht. Die Anregung der Kegelsbasis lässt sich allerdings aufgrund des Einfallswinkels des Lichts nicht komplett unterdrücken. In Abbildung 5.5 sind die Dunkelfeldspektren des selben Kegels für die verschiedenen Polarisationsfilter aufgetragen. Es ist zu sehen, dass für die Polarisation entlang der Kegelsachse (schwarz) die Schulter der Spitzenmode verstärkt gemessen wird, während sie bei

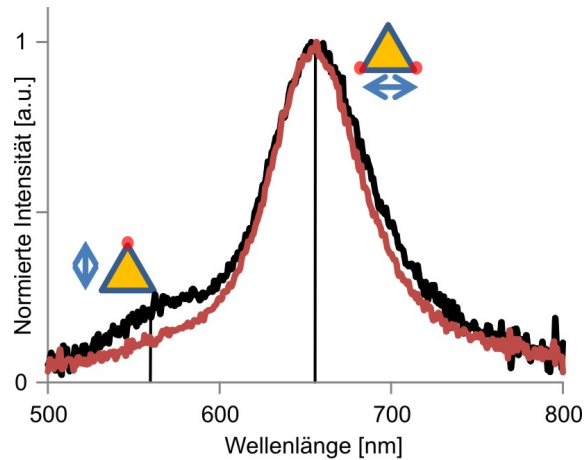


Abbildung 5.5: Dunkelfeldspektren des selben Kegels bei Anregung mit s- (rot) und p- (schwarz) polarisiertem Licht.[48]

Polarisation in der Probenebene (rot) unterdrückt wird.

Es wurden Dunkelfeldspektren von verschiedenen Größen von Nanokegeln gemessen, um die Abhängigkeit des Spektrums von der Kegelgeometrie zu bestimmen. Dazu werden mit Matlab jeweils zwei Lorentzkurven in ein Kegelspektrum gefittet, und aus Parametern des Fits die Werte für die Resonanzwellenlängen abgelesen. Um die so erhaltenen Resonanzwellenlängen mit der Kegelgeometrie korrelieren zu können, werden die Kegeldimensionen in einem Rasterelektronenmikroskop vermessen. Die für diese Messreihe verwendeten Goldkegel auf ITO Substrat haben im Mittel ein Aspektverhältnis von 0.8 mit einer Standardabweichung von 0.07. Die Resonanz der Kegelbasis verschiebt sich für größer werdende Basisdurchmesser zu längeren Wellenlängen, von 635 nm bis 705 nm für Kegel mit Durchmessern von 70 bis 130 nm. Die Resonanz für Anregung entlang der Kegelachse kann von 558 nm bis 592 nm für Kegelhöhen von 55 bis 105 nm verschoben werden. In Abbildung 5.6 a) sind die Resonanzwellenlängen über Kegelhöhe beziehungsweise Basisdurchmesser aufgetragen. Die Werte aus den Simulationen sind in Linienform aufgetragen und korrelieren sehr gut mit den Messungen. Da die jeweiligen Resonanzen nicht unabhängig durch Kegelhöhe und Basisdurchmesser bestimmt werden, sondern auch vom Aspektverhältnis der Struktur abhängen, wurden für Abbildung 5.6 nur Daten von Kegeln mit ähnlichem Aspektverhältnis verwendet (zwischen 0.65 und 0.9). Um zu zeigen, dass eine Variation des Aspektverhältnisses in diesem Rahmen keine

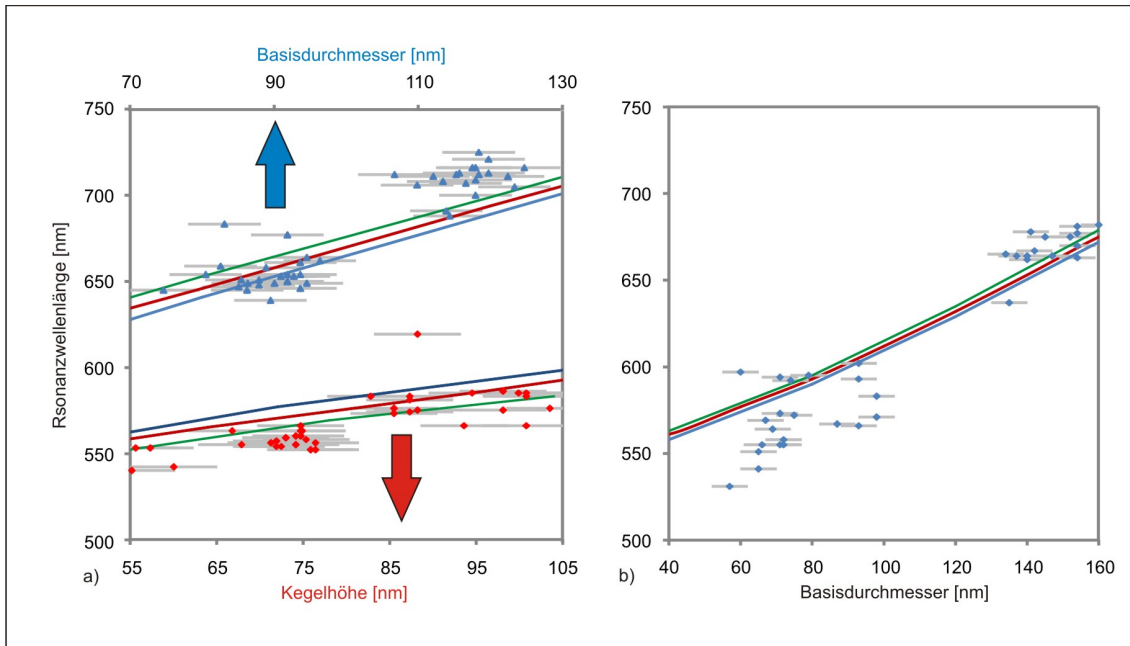


Abbildung 5.6: Simulierte und experimentell bestimmte Resonanzwellenlänge für verschieden große Gold-Nanokegel a) auf Glas mit ITO, b) auf Glas. Die dargestellten Fehlerbalken entsprechen der Ableseunsicherheit bei der Messung der Kegelgeometrie in den REM-Aufnahmen von ± 5 nm. [48]

allzu großen Auswirkungen auf die Resonanzwellenlänge hat, wurden jeweils drei Simulationen durchgeführt (durchgezogene Linien in Abbildung 5.6), eine für Kegel mit dem maximalen Aspektverhältnis, eine für Kegel mit dem minimalen Aspektverhältnis, und eine für Kegel mit dem mittleren Aspektverhältnis. Abbildung 5.6 b) zeigt die Resonanzwellenlängen von verschieden großen Kegeln auf Glas ohne ITO. (Messungen und Proben stammen in diesem Fall von Monika Fleischer.) Da Glas mit einem Brechungsindex von 1.5 einen kleineren Brechungsindex als ITO (Brechungsindex von 1.7 bis 2 im sichtbaren Spektralbereich) hat, ist die Resonanz der Kegelbasis, die sich auf dem jeweiligen Substrat befindet, weniger stark rot verschoben zur Resonanz entlang der Kegelachse als auf ITO. Dies hat zur Folge, dass die beiden Resonanzen stark überlappen, so dass sie im Dunkelfeldspektrum nicht getrennt werden können. Deshalb zeigt Abbildung b) nur die Verschiebung der Resonanz der Kegelbasis mit deren Durchmesser. Die gemessenen Kegel haben Aspektverhältnisse zwischen 0.9 und 1.1 (im Mittel 0.99 mit einer Standardabwei-

chung von 0.07). Die Resonanz der Kegelbasis verschiebt sich von 565 nm bis 675 nm für Kegel mit Basisdurchmessern von 50 nm bis 160 nm.

5.2 Messung der Photolumineszenz von Gold-Nanokegeln

Die Messung der Photolumineszenz der Nanokegel wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Meixner (A. Chizhik, A. Chizhik, S. Jäger, R. Jäger) durchgeführt. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, hat die Lumineszenz von Gold ihren Ursprung in der strahlenden Rekombination von Elektronen des sp-Bands mit Löchern in den d-Bändern an den Symmetriepunkten des Goldes und wurde bereits 1996 von Mooradian et al. untersucht [40]. Gold-Nanostrukturen zeigen im Vergleich zu Bulk Gold eine erhöhte Lumineszenz, da durch die Kopplung an Plasmonen ein zusätzlicher strahlender Zerfallsprozess für die Elektron-Loch-Paare zur Verfügung steht. Die Wahrscheinlichkeit für eine strahlende Rekombination ist also erhöht, da Plasmonen erzeugt werden, die wiederum an das Fernfeld koppeln.

Felder von Gold-Nanokegeln (Höhe 95 nm, Basisdurchmesser 120 nm) auf ITO-beschichtetem Glas werden in einem konfokalen Laser-Mikroskop abgerastert. Hierzu wird eine Wellenlänge von 488 nm verwendet, die genügend Energie liefert, um Interbandübergänge in den Goldstrukturen anzuregen. Es werden zwei Polarisierungen verwendet, azimuthale Polarisation und radiale Polarisation [23]. Diese können durch geeignete Rotation der Polarisation von Segmenten des Laserstrahls durch $\lambda/2$ -Plättchen erreicht werden [60]. Im Fokus des polarisierten Laserstrahls erhält man nun eine starke senkrecht zur Probenebene polarisierte Komponente des E-Felds für den radial polarisierten Strahl, und ein rein in der Probenebene polarisiertes E-Feld für die azimuthale Polarisation [23].

Diese speziellen Polarisierungen wurden verwendet, um einmal vorwiegend entlang der Kegelachse (radiale Polarisation) und einmal entlang der Kegelbasis (azimuthale Polarisation) anregen zu können. Wird ein Feld mit Gold-Nanokegeln abgerastert und mit einer Photodiode die Lumineszenz in jedem Bildpunkt gemessen, ergeben sich die in Abbildung 5.7 dargestellten Lumineszenzbilder. Bei radialer Polarisation

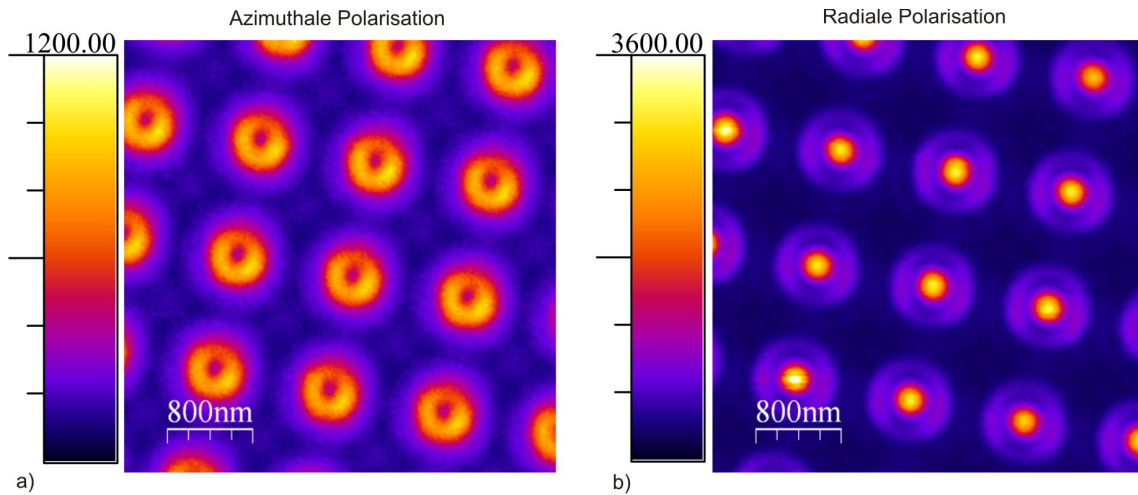


Abbildung 5.7: Rasterscan von Gold-Nanokegeln bei Anregung mit 488 nm. a) bei azimuthaler Polarisation, b) bei radialer Polarisation

wird die maximale Lumineszenz gemessen, wenn sich der Kegel in der Mitte des Fokus befindet, da das an dieser Position sehr starke E-Feld in z-Richtung den Kegel entlang seiner Achse anregt und an seiner scharfen Spitze hohe Feldstärken erzeugt. Wird der Kegel beim Rasterscan etwa 300 nm neben das Zentrum des Fokus verschoben, befindet er sich in einem Nebenmaximum der z-Komponente des E-Felds, und in der Lumineszenz ist ebenfalls ein Nebenmaximum sichtbar.

Bei azimuthaler Anregung, bei der kein in z-Richtung polarisiertes E-Feld im Fokus vorhanden ist, wird maximale Lumineszenz gemessen, wenn der Kegel durch die ringförmig angeordneten Positionen hoher Feldstärke geschoben wird. Hier wird die Kegelbasis angeregt. Es ergibt sich durch Abrastern der Probe ein Ring als Lumineszenzbild.

Die Feldverteilung des elektrischen Feldes in einem Fokus für azimuthal polarisiertes und radial polarisiertes Licht ist in Abbildung 5.8 schematisch skizziert.

Abbildung 5.9 zeigt Photolumineszenzspektren von einzelnen Gold Nanokegeln bei a) azimuthaler b) und radialer Anregung. Dabei wird in a) die Kegelbasis angeregt, dagegen wird in b) entlang der Kegelachse angeregt, so dass an der Kegelspitze ein starkes elektrisches Feld lokalisiert ist. Die Spektren zeigen einen zu größeren Wellenlängen hin abfallenden Verlauf, wie er auch bei Bulk Gold zu erwarten ist, da Elektron-Loch Rekombination überwiegend in der Nähe der Fermioberfläche bei

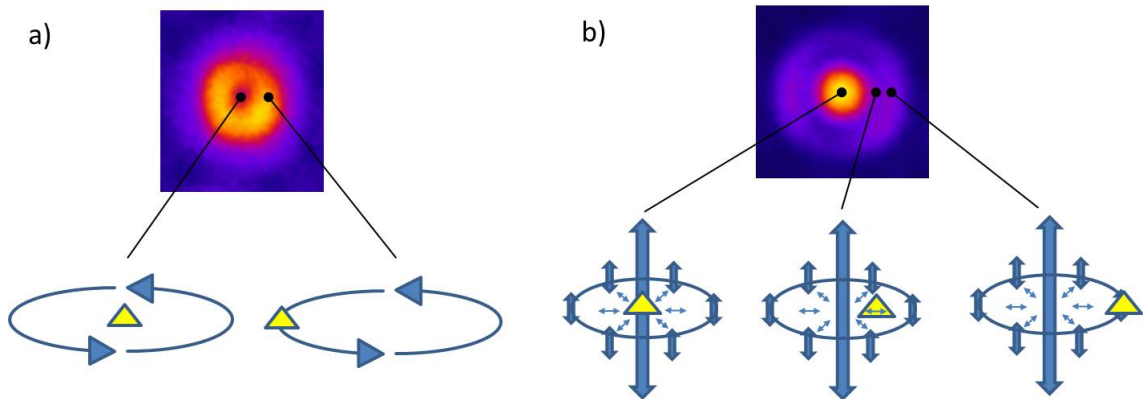


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der verschiedenen polarisierten Komponenten des E-Feldes in einem Fokus von a) azimuthal und b) radial polarisiertem Licht. Indem der Kegel durch den Fokus gerastert wird, entsteht eine indirekte Abbildung der Feldverteilung anhand der lokalen Anregung des Kegels.

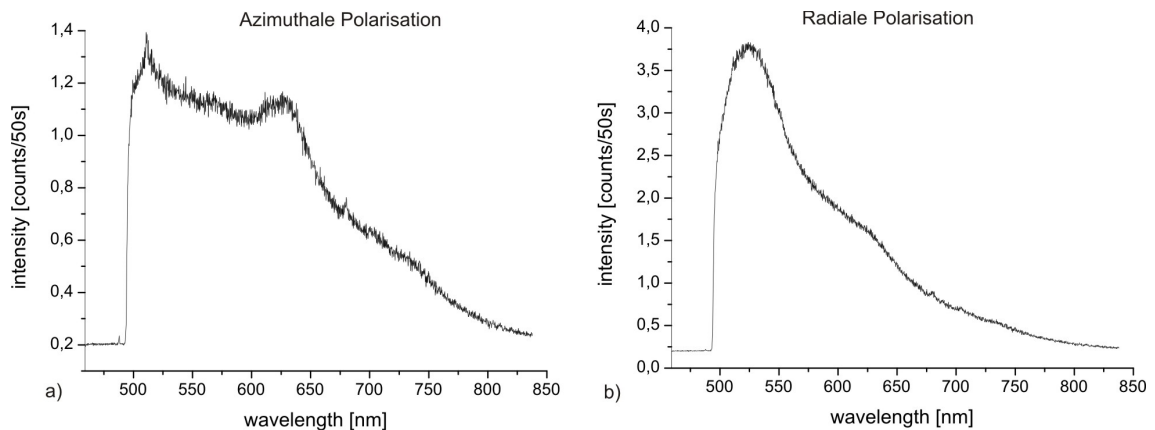


Abbildung 5.9: Photolumineszenzspektren von Gold-Nanokegeln bei Anregung mit 488 nm. a) bei azimuthaler Polarisation, b) bei radialer Polarisation.

den Symmetriepunkten X und L (bei 519 nm und 690 nm) stattfindet (Kapitel 2.3). Diesem Lumineszenzabfall sind für beide Anregungen zwei Peaks überlagert, bei 530 nm und bei 630 nm, da hier Elektron-Lochpaare in der Nähe der Symmetriepunkte rekombinieren. Für radiale Anregung, also entlang der Kegelachse, wird der Peak bei 530 nm deutlich verstärkt, was auf die spektrale Nähe der axialen Plasmonenresonanz (die axiale Plasmonenresonanz der gemessenen Kegel liegt nach Simulationen bei etwa 550 nm, die Resonanz der Kegelbasis bei etwa 680 nm) zurückzuführen ist. Das heißt, die Elektron-Lochpaare können hier an Plasmonen koppeln und damit

strahlend rekombinieren.

5.3 Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie an Nanokegeln

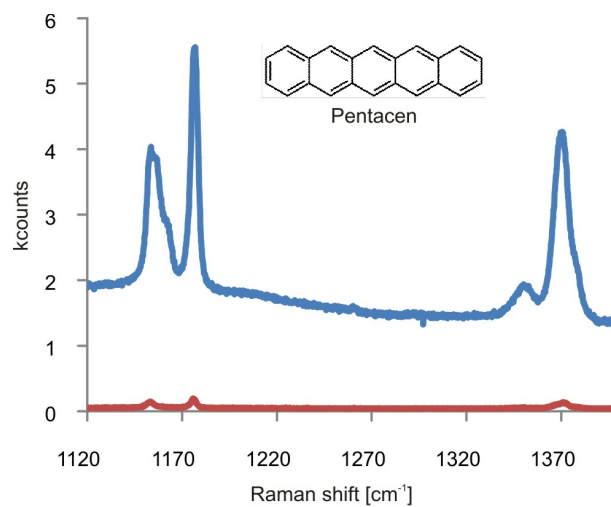


Abbildung 5.10: Ramanspektrum von Pentacene. Rote Kurve: Auf Silizium, blaue Kurve: auf Silizium mit einem Gold-Nanokegel

Metallische Nanokegel, die eine sehr definierte Geometrie besitzen und deren optische Eigenschaften durch Einstellen der Kegelgröße kontrolliert beeinflusst werden können, sind mit ihrer scharfen Spitze vielversprechende Nanostrukturen für SERS Anwendungen. Zur Untersuchung der Nanokegel wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Schreiber (K. Broch) im Ultrahochvakuum dünne Schichten von Pentacene (etwa 3 nm) auf Proben mit Feldern von Nanokegeln aufgebracht (organic molecular beam deposition). Pentacene ist ein Kohlenwasserstoff, der aus fünf Benzolringen (Inset in Abbildung 5.10) besteht und mehrere prominente Ramanbanden aufweist. Im Bereich zwischen 1140 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} sind charakteristische C-H-Schwingungsmoden zu sehen [61].

Abbildung 5.10 zeigt das Ramanspektrum des Pentacenefilms auf Silizium (rote Kurve) und auf der gleichen Probe das Ramanspektrum des Pentacene auf Silizium, je-

doch mit einem einzelnen Gold-Nanokegel (Höhe 100 nm, Basisdurchmesser 120 nm) im Fokus. Angeregt wurde hier mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser bei 532 nm. Die Spektren wurden mit einem 1800 1/mm Gitter in einem Ramanspektrometer aufgenommen. Es ist deutlich zu sehen, dass das Ramansignal durch den Goldkegel verstärkt wird. Die Intensität wächst durch den einen Nanokegel um einen Faktor von 70 gegenüber Pentacen auf auf Silizium ohne Nanokegel. Der ebenfalls stärkere Hintergrund bei der Messung mit Nanokegel ist überwiegend Lumineszenz des Goldes aus dem der Kegel besteht. Der Fokus des verwendeten Laserstrahls hat einen Durchmesser von etwa 1 μm , dagegen hat der etwa 100 nm hohe Kegel mit einem Spitzendurchmesser von etwa 15 nm eine sehr kleine Fläche. Zieht man diese Information in Betracht, so ist die Verstärkung des Signals durch einen einzigen Kegel umso erstaunlicher, da offensichtlich nur das Ramansignal von einem kleinen Bruchteil der im Fokus befindlichen Pentacen-Moleküle durch das Nahfeld des Nanokegels verstärkt wird. Häufig wird ein Verstärkungsfaktor berechnet, indem die gemessene Signalverstärkung noch um das Verhältnis der signalverstärkenden Fläche zu der Fokusfläche korrigiert wird. Hiermit ergibt sich für die Messung in Abbildung 5.10 ein Verstärkungsfaktor von $70 \cdot A_{\text{Fokus}}/A_{\text{Kegelspitze}} \approx 10^5$ gegenüber Silizium für den Fokus mit einem Durchmesser von 1 μm und einer verstärkenden Fläche um die Kegelspitze mit einem Radius von 10 nm. Die Abschätzung der signalverstärkenden Fläche ist dabei allerdings nur eine sehr grobe Abschätzung, so dass die effektive Verstärkung um einen Faktor 70 eigentlich die aussagekräftigere Angabe ist. Abbildung 5.11 zeigt ein Übersichtsspektrum von Pentacen auf Nanokegeln, aufgenommen mit einem 150 1/mm Beugungsgitter. Zu sehen ist eine breite Lumineszenz der Gold-Nanokegel von 150 cm^{-1} (darunter schneidet der Filter ab) bis ca. 3000 cm^{-1} , sowie Ramanbanden des Siliziumsubstrats bei 520 cm^{-1} und 990 cm^{-1} . Um 4000 cm^{-1} (um die 680 nm) ist die breite Photolumineszenz des Pentacens zu sehen. Zwischen 1150 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} sind die Ramanbanden des Pentacens zu sehen. Durch Abrastern eines Kegelfeldes mit je 2 μm Achsen-Abstand zwischen den einzelnen Kegeln werden durch Aufintegration über das gesamte Spektrum, d.h. überwiegend der Goldlumineszenz, die Positionen der Kegel abgebildet (Abbildung 5.12 a)). Zieht man den Lumineszenzhintergrund von den gemessenen Spektren ab und integriert nur über die Ramanbande bei 1380 cm^{-1} , erhält man Abbildung 5.12 b). Es ist zu sehen, dass die Positionen mit starkem Ramansignal

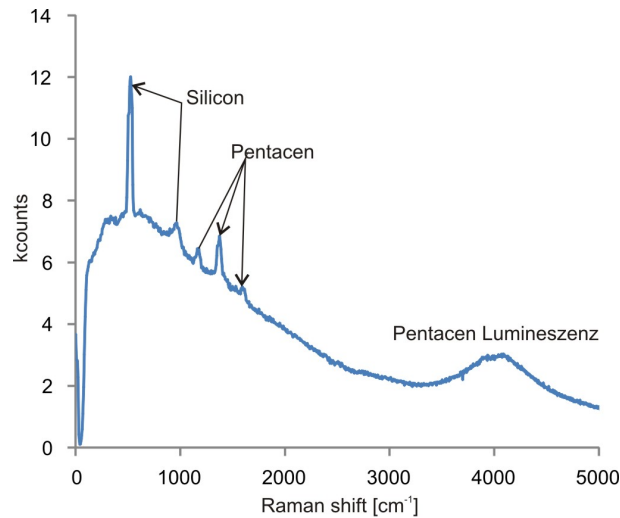


Abbildung 5.11: Ramanspektrum von Pentacene auf Gold Nanokegeln. Neben den typischen Ramanbanden von Pentacene ist auch das Ramansignal von Silizium zu sehen.

mit den Positionen der Kegel korrelieren. Des Weiteren ist zu erkennen, dass das Ramansignal durch die hier abgebildeten Kegel recht homogen verstärkt wird. Diesbezüglich wären Raster-scans über größere Bereiche wünschenswert, konnten jedoch aufgrund von einer langsamen Defokussierung im Verlauf von längeren Messungen nicht realisiert werden. Abbildung 5.13 zeigt Ramanspektren von Pentacene auf verschieden großen Gold-Nanokegeln auf Siliziumsubstrat. Der Pentacenefilm wurde auf allen Proben gleichzeitig aufgedampft, um einen vergleichbaren Film zu erhalten (Dicke etwa 3 nm). Die verwendeten Kegel haben eine Höhe (Basisdurchmesser) von 130 nm (110 nm), 130 nm (130 nm) und 100 nm (100 nm). Bei einer anregenden Wellenlänge von 633 nm liefern die 130 nm Kegel mit einem Aspektverhältnis größer eins (Basisdurchmesser 110 nm) das stärkste Ramansignal.

Abbildung 5.14 zeigt Ramanspektren von Pentacene auf verschiedenen dichten Feldern von Gold-Nanokegeln. Die verschiedenen Abstände der Kegel haben zur Folge, dass sich eine unterschiedliche Anzahl an Nanokegeln in dem Fokus mit einem Durchmesser von etwa 1 μm befinden. Auf dem Feld mit Abständen von 1 μm befindet sich ein Kegel im Fokus, auf dem Feld mit 500 nm Abständen befinden sich durchschnittlich 3 Kegel im Fokus (Fläche Fokus/Kegelabstand²), und auf dem Feld mit 250 nm Abständen 12 Kegel. Das Signal (Raman-Peak bei 1370 cm^{-1} , Hintergrund abgezogen) auf dem 500 nm Feld ist etwa 1.5 mal so stark wie das eines einzelnen

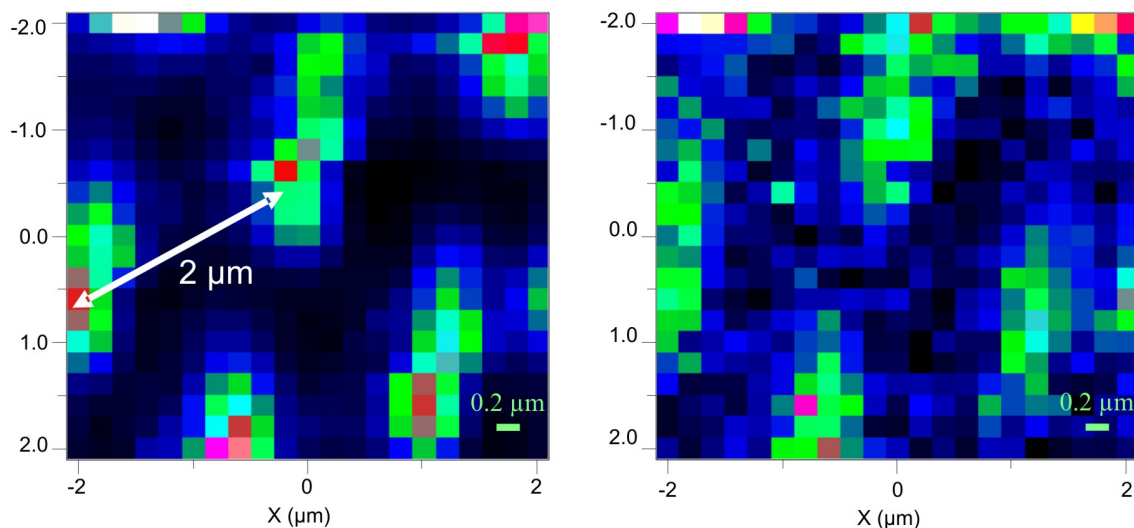


Abbildung 5.12: Rasterscan über mehrere Nanokegel (Kegelabstand $2\mu m$) mit Pentacen. Links ist das gesamte gemessene Spektrum, also überwiegend Goldlumineszenz, aufintegriert. Die Positionen der Nanokegel werden abgebildet. Rechts ist das Ramansignal des Pentacens abgebildet, wobei der Lumineszenzuntergrund abgezogen wurde. Es ist zu sehen, dass die Positionen mit hoher Ramanintensität mit den Positionen der Kegel korrelieren.

Kegels, das Signal des 250 nm Feldes ist etwa doppelt so stark wie das des einzelnen Kegels. Dass die Signalstärke nicht mit der Anzahl der Kegel skaliert, liegt insbesondere daran, dass die Laserintensität und die verschiedenen polarisierten Komponenten des E-Feldes im Fokus nicht gleichmäßig verteilt sind.

Insgesamt lässt sich sagen, dass durch die Ramanmessungen von Pentacen auf Nanokegeln das Potential von SERS-Oberflächen mit metallischen Nanokegeln unter Beweis gestellt wurde. Dabei sind die Verstärkungsfaktoren von Gold-Nanokegeln von etwa 10^5 im Vergleich zu den größten Verstärkungsfaktoren aus der Literatur [5] eher moderat. Dennoch bieten Felder von Nanokegeln als SERS-Substrate einige Vorteile: Die Positionen mit großer Feldstärke sind bekannt und durch die Lage an der Kegelspitze gut zugänglich. In Kapitel 6 werden beispielsweise Nanokegel dazu genutzt Moleküle aus Lösungen an den Kegelspitzen einzufangen. Außerdem ist die Größe der Nanokegel und damit deren Resonanz gut kontrollierbar. Durch die reproduzierbare Form der Nanokegel werden auch reproduzierbare Verstärkungsfaktoren erreicht, was beispielsweise für quantitative Messungen in der Biosensorik von Be-

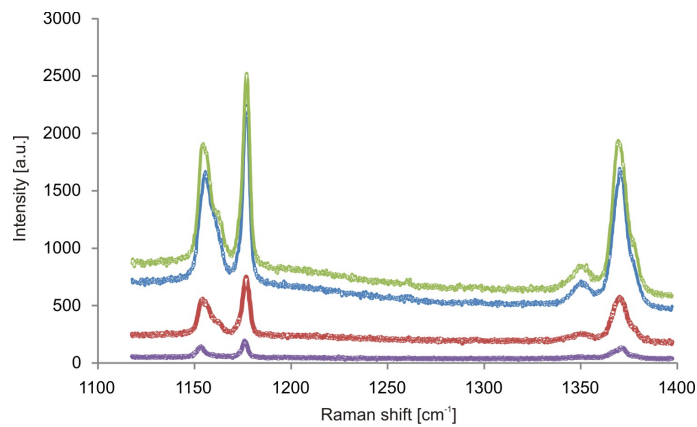


Abbildung 5.13: Ramanspektrum von Pentacen auf einzelnen verschieden großen Gold Nanokegeln. Lila: Siliziumsubstrat ohne Kegel, rot: Höhe 100 nm, Basisdurchmesser 100 nm, blau: Höhe 130 nm, Basis 130 nm, grün: Höhe 130 nm, Basis 100 nm. Anregung: HeNe-Laser, $\lambda = 633$ nm

deutung ist. In zukünftigen Versuchen könnte durch eine Kombination von Dunkelfeldspektroskopie und Ramanmessungen eine optimierte Kegelgeometrie genutzt werden, um noch größere Signalverstärkungen zu erzielen.

Auch die Verwendung von Silberkegeln könnte in zukünftigen Experimenten interessant sein. In einem ersten Versuch wurden Ramanspektren von Pentacen auf Silberkegeln gemessen und mit den Ergebnissen von vergleichbaren Kegeln aus Gold verglichen (Abbildung 5.15). Die Silberkegel wurden zum Schutz vor Korrosion vor Aufbringen des Pentacens mit einer 5 nm dicken Aluminiumoxidschicht passiviert. Trotz dieser Zwischenschicht, durch die ein sehr starker Abfall der Signalverstärkung zu erwarten ist (siehe Kapitel 2.1.4), hat das Ramansignal der Silberkegel dieselbe Größenordnung wie das der Goldkegel ohne Aluminiumoxid. Die für diese Messung verwendeten Kegel wurden von Andreas Horrer mit der parallelen Herstellungsmethode für Nanokegel (Kapitel 3.1.4) hergestellt.

Alle in diesem Kapitel miteinander verglichenen Proben wurden in einem Schritt mit Pentacen beschichtet, um vergleichbare Schichten zu erhalten.

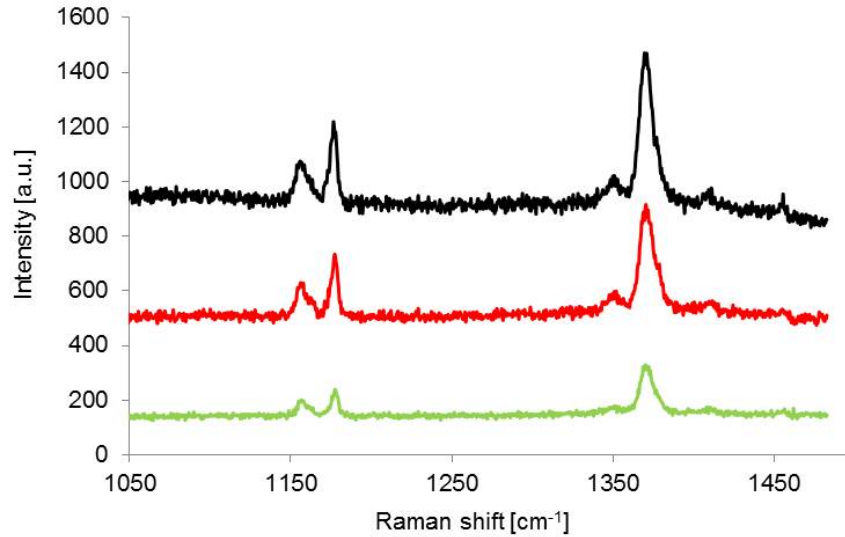


Abbildung 5.14: Ramanspektren von Pentacen auf Feldern von Nanokegeln (Höhe 130 nm, Kegelfbasis 145 nm) mit verschiedenen Kegelhöhen. Grün: 1 μm , rot: 500 nm, schwarz: 250 nm. Anregender Laser: Nd:YAG bei $\lambda = 532$ nm.

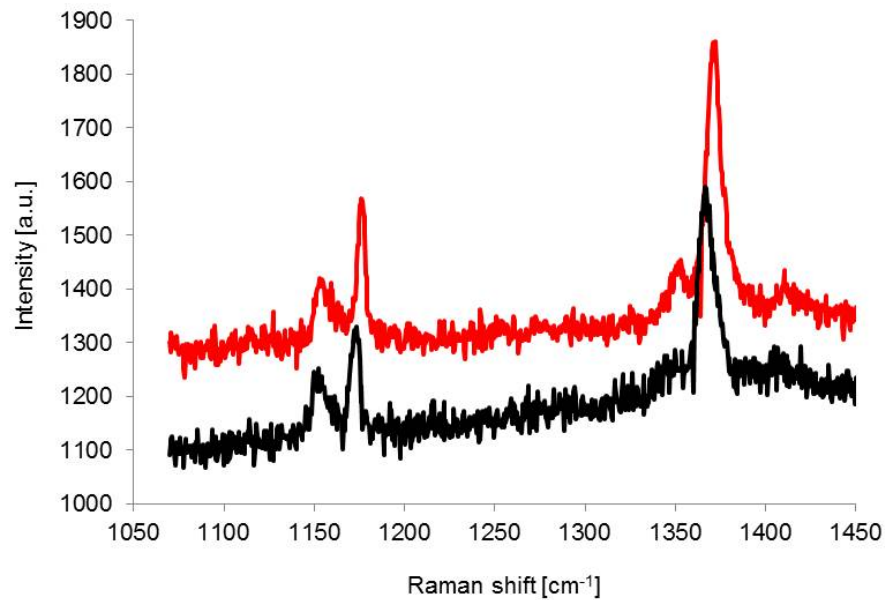


Abbildung 5.15: Ramanspektren von Pentacen auf Gold- (rot) und Silberkegeln (schwarz). Kegelhöhe etwa 100 nm, gemessen bei $\lambda = 532$ nm.

Kapitel 6

Einfang von Partikeln und Molekülen aus Lösungen

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie Partikel beziehungsweise Moleküle an den Spitzen der Nanokegel konzentriert werden können, wo bei geeigneter Beleuchtung die höchste Feldverstärkung erreicht werden kann. Die Problematik, Partikel oder Moleküle in den räumlich auf wenige Nanometer begrenzten Nahfeldern von metallischen Nanostrukturen zu platzieren, ist gerade im Hinblick auf Anwendungen von plasmonischen Strukturen in der Biosensorik relevant, da hier die zu untersuchenden Substanzen meist in Form von Lösungen vorhanden sind. In der Literatur gibt es einige wenige Ansätze zur Lösung der hier behandelten Problematik.

Zum Beispiel kann die zu analysierende Lösung über mikrofluidische Kanäle durch Löcher in einem Goldfilm geleitet werden, so dass die Inhaltsstoffe an den Löchern analysiert werden können [62].

Ein weiterer Ansatz ist, durch ein Imprint-Verfahren einen Nanofluidikkanal, sowie Vertiefungen als Form für zwei Bowtie-Antennen (zwei mit den Spitzen aufeinander zeigende Dreiecke) herzustellen, und durch Aufdampfen unter bestimmten Winkeln die Bowtie-Formen mit Gold zu füllen. So werden die zu untersuchenden Substanzen durch den Nanokanal direkt durch den Hot Spot der Bowtie-Antenne geleitet [63].

Ein weiteres Beispiel aus der Literatur basiert ebenfalls auf einem Mikrofluidikkanal, der an einer Stelle sehr dünn wird. Der darin befindlichen Lösung, in der für die

Alzheimer-Krankheit relevante Krankheitsmarker nachgewiesen werden sollen, werden Gold-Kolloide zugesetzt, die sich an der Verjüngung des Kanals ansammeln und verklumpen. An dieser Position des Kanals, an der sich aufgrund der Verklumpung auch viele der nachzuweisenden Proteine ablagern, können diese nun mit Hilfe von Ramanspektroskopie nachgewiesen werden. [64]

Die in diesem Kapitel vorgestellten Methoden zum Einfang von Partikeln aus Lösungen basieren beide auf dem Ausnutzen dielektrophoretischer Kräfte. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden Nanokegel in einen Mikrofluidikkanal aus SU-8 integriert, und die Kegel sowie der Kanaldeckel kontaktiert. Nun können durch Anlegen von Spannungen die in einer Suspension befindlichen Partikel in dem Mikrokanal durch dielektrophoretische Kräfte in Richtung der E-Feld Gradienten bewegt werden. Auf diese Weise können Moleküle an den Kegelspitzen konzentriert werden. Im zweiten Abschnitt werden fingerartig angeordnete Elektroden aus ITO genutzt, um die Kegel zu kontaktieren und so Partikel durch Dielektrophorese einfangen zu können.

6.1 Dielektrophorese im Mikrofluidikkanal

In die Verstärkung des Ramansignals von Molekülen auf SERS-Substraten geht das elektrische Feld mit der vierten Potenz ein, so dass es entscheidend ist, dass sich möglichst viele Moleküle in den Bereichen mit den stärksten elektrischen Feldern befinden. Bei metallischen Nanopartikeln sind die verfügbaren Felder zwar sehr stark, jedoch sind diese Feldbereiche auch sehr stark lokalisiert, so dass sich bei einer gleichmäßigen Molekülverteilung nur wenige Moleküle in diesen sogenannten Hot-Spots befinden. Die Idee, die diesem Abschnitt zugrunde liegt, ist, die Moleküle durch Anlegen zusätzlicher elektrischer Felder durch Dielektrophorese (siehe Kapitel 2.4) an den Kegelspitzen zu konzentrieren. Dazu werden Nanokegel, die auf einer leitfähigen 50 nm dicken Schicht ITO hergestellt wurden, in einen Mikrofluidikkanal integriert (siehe Abbildung 6.1, und Schema Abbildung 6.2). Die ITO Schicht, sowie ein ebenfalls mit ITO beschichtetes Glasplättchen, welches als Deckel für den Kanal dient, werden später kontaktiert und dienen als Elektroden für die Dielektrophorese. Im ersten Schritt wird der photoempfindliche Lack SU-8 auf fertig strukturier-

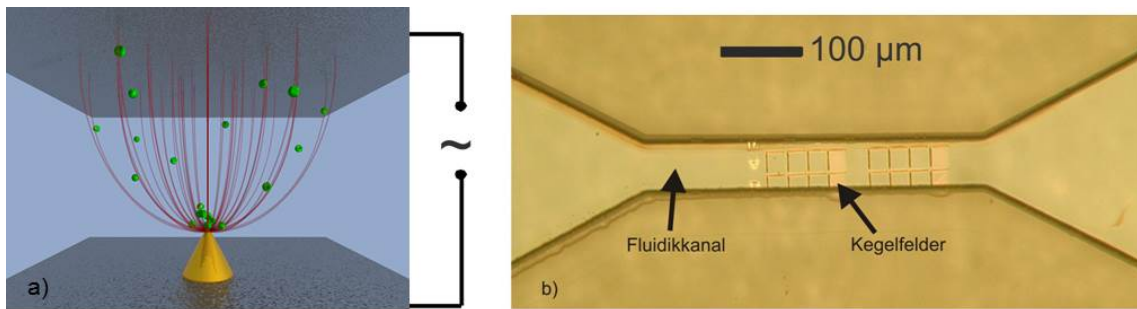


Abbildung 6.1: a) Schema zum Einfang von Partikeln an Nanokegeln im Fluidikkanal b) Lichtmikroskopische Aufnahme von Feldern von Nanokegeln im Fluidikkanal.

te Felder aufgeschleudert. Der Fluidikkanal wird in einem Mask-Aligner über dem Kegelfeld in die SU-8 Schicht belichtet, und in MPA entwickelt. Die Schichtdicke bestimmt später den Abstand der Elektroden und hat somit Einfluss auf die resultierenden Feldstärken. Allerdings steigt für geringe Elektrodenabstände die Gefahr eines Kurzschlusses. Es wurden Schichtdicken zwischen 2 und 20 μm verwendet. Wie in Abschnitt 2.4 genauer erläutert wurde gilt, dass je kleiner die einzufangenden Partikel sind, desto höher die für den Einfang benötigte Feldstärke ist [46].

Für das Aufbringen des Deckels wurden verschiedene Methoden getestet. Der Deckel soll dabei höchstens mit einer sehr dünnen Lackschicht beschichtet sein, so dass nicht zu viel der später angelegten Spannung an dieser Lackschicht abfällt. Andererseits soll der Kanal bis auf die zwei Einlässe in dem Glas für den Deckel geschlossen und abgedichtet werden.

Für die ersten Versuche wurde der SU-8-Kanal auf den Kegelfeldern unabhängig vom Deckel hergestellt. Anschließend wurde der Deckel mit einer sehr dünnen Schicht SU-8 durch Aufschleudern beschichtet (Dicke der Schicht etwa 200 nm). In einem Belichter wurde der beschichtete Deckel dann unter UV-Licht auf den Kanal gedrückt. Durch das UV-Licht wird der SU-8 vernetzt und nach 1 Minute bei 90°C auf der Heizplatte ist der Fluidikkanal durch den Deckel abgedichtet.

In späteren Versuchen wurde der beschriebene Prozess leicht verändert. Der Deckel wird nun direkt nach dem Einbetten der Kegelfelder in SU-8 auf die Probe gedrückt. Die Belichtung des Kanals erfolgt dann durch das Substrat, und die Entwicklung durch den Kanal, beziehungsweise dessen Öffnungen. Der Prozess ist in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt.

Der Vorteil der zweiten Methode ist, dass sich auf dem Deckel im Bereich des Kanals, wo er als Gegenelektrode wirken soll, keine SU-8-Schicht befindet. In der Praxis wird mit dieser Methode auch der Kanal zuverlässiger verschlossen.

Um die dielektrophoretischen Kräfte auf Nanopartikel in einer solchen Konfigura-

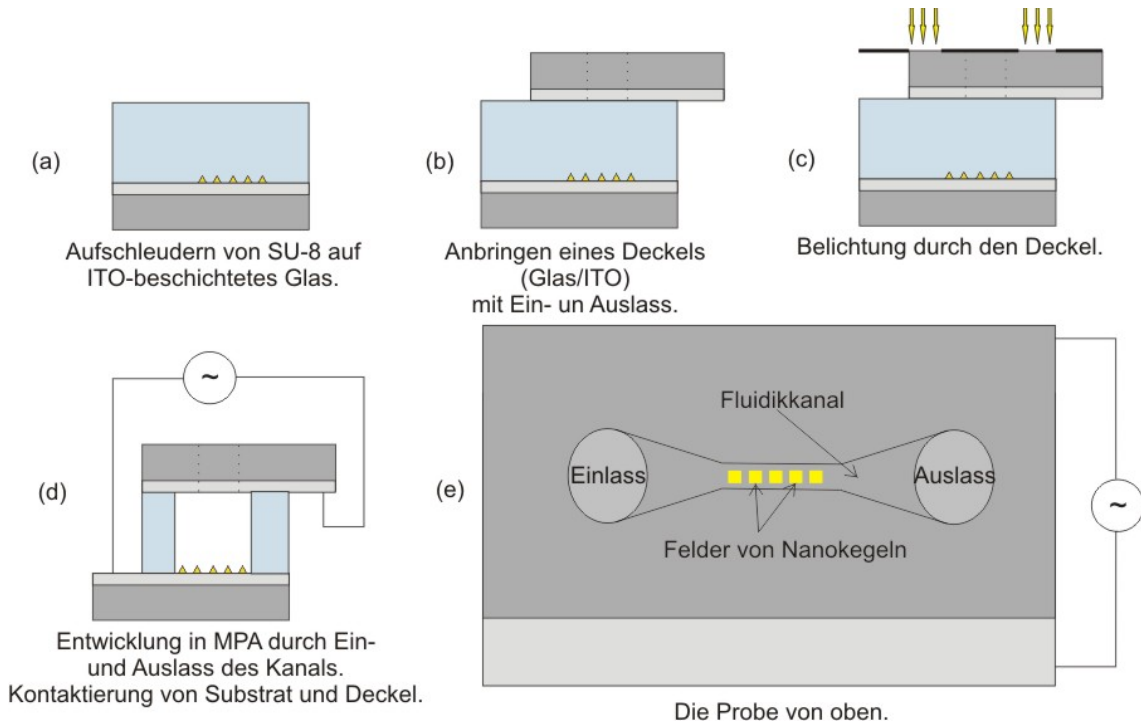


Abbildung 6.2: Schema zur Integration von metallischen Nanokegeln in einen Fluidikkanal.

tion mit Nanokegeln in einem Mikrokanal abschätzen zu können, wird die gegebene Geometrie mit dem AC/DC-Modul der FEM-Software COMSOL simuliert. Dazu wird in einem rechteckigen Rahmen, der den Kanal darstellt, ein Feld von Kegeln erstellt. Nun wird als Randbedingung zwischen der Bodenplatte mit den Nanokegeln und dem Deckel des Kanals eine Spannung von 10 V angelegt. So können nun die elektrostatischen Felder im Kanal berechnet werden. Für eine flache Bodenplatte lassen sich die Ergebnisse überprüfen (Plattenkondensator), und führen zu den erwarteten Werten.

Die so erhaltenen elektrischen Feldgradienten im Fluidikkanal werden nun in die

Formel (siehe Abschnitt 2.4)

$$\langle \vec{F}(\vec{r}, t) \rangle = 2\pi\epsilon_m \operatorname{Re} \left(\frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*} \right) a^3 \vec{\nabla} |\vec{E}(\vec{r})|^2 \quad (6.1)$$

eingesetzt. Die komplexen dielektrischen Funktionen $\epsilon_{m,p}^*$ des Mediums und der Partikel lassen sich mit der Frequenz des E-Feldes ω und der Leitfähigkeit σ des jeweiligen Mediums als

$$\epsilon_{m,p}^* = \epsilon_{m,p} - i \frac{\sigma_{m,p}}{\omega} \quad (6.2)$$

schreiben. Für die Polystyrol Nanokugeln ($\epsilon_p = 2.5 \cdot \epsilon_0$ [65]) setzt sich die elektrische Leitfähigkeit aus einem Bulk-Anteil (≈ 0) und einem Oberflächen-Anteil (typischer Wert für Polymer-Partikel: 0.2 S/m [66]) zusammen. Simuliert wurden sphärische Partikel mit Radien von 10 nm beziehungsweise 20 nm in Wasser ($\epsilon_m \approx 80 \cdot \epsilon_0$ [67]). Der Realteil des Clausius-Mossotti Faktors $\operatorname{Re}(\frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*})$ bestimmt dabei, in Abhängigkeit von den Materialparametern und der Frequenz, ob die dielektrophoretische Kraft auf die Partikel in Richtung hoher Feldgradienten (positive DEP) oder in Richtung niedriger Feldgradienten (negative DEP) wirkt. Abbildung 6.3 zeigt ei-

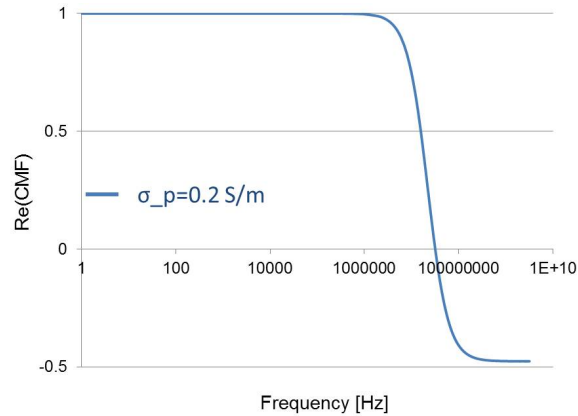


Abbildung 6.3: Realteil des Clausius-Mossotti Faktors über der Frequenz der angelegten Wechselspannung für Partikel mit $\epsilon_p = 2.5 \cdot \epsilon_0$ und $\sigma_p = 0.2 \text{ S/m}$ [66] in Wasser mit $\epsilon_m \approx 80 \cdot \epsilon_0$ und $\sigma_p = 1 \mu \text{ S/m}$.

ne Darstellung des Realteils des Clausius-Mossotti Faktors über der Frequenz der angelegten Spannung für die angegebenen Materialparameter. Die Frequenz, bei der die positive DEP durch einen Vorzeichenwechsel des Clausius-Mossotti Faktors in

negative DEP übergeht, wird Crossover-Frequenz genannt. Der Graph zeigt, dass die Crossover-Frequenz für Partikel mit den angegebenen Materialparametern bei etwa 30 MHz liegt. Da bei den durchgeführten Experimenten und den hier gezeigten Simulationen eine Frequenz von 2.5 Megahertz verwendet wurde, befinden wir uns weit unterhalb der Crossover-Frequenz und der Clausius-Mossotti Faktor hat einen Wert von nahezu 1. Abbildung 6.4 zeigt die Kräfteverteilungen im Fluidikkanal für Spannungen von 5 V, 10 V und 20 V und einem Elektrodenabstand von $5 \mu\text{m}$. Für

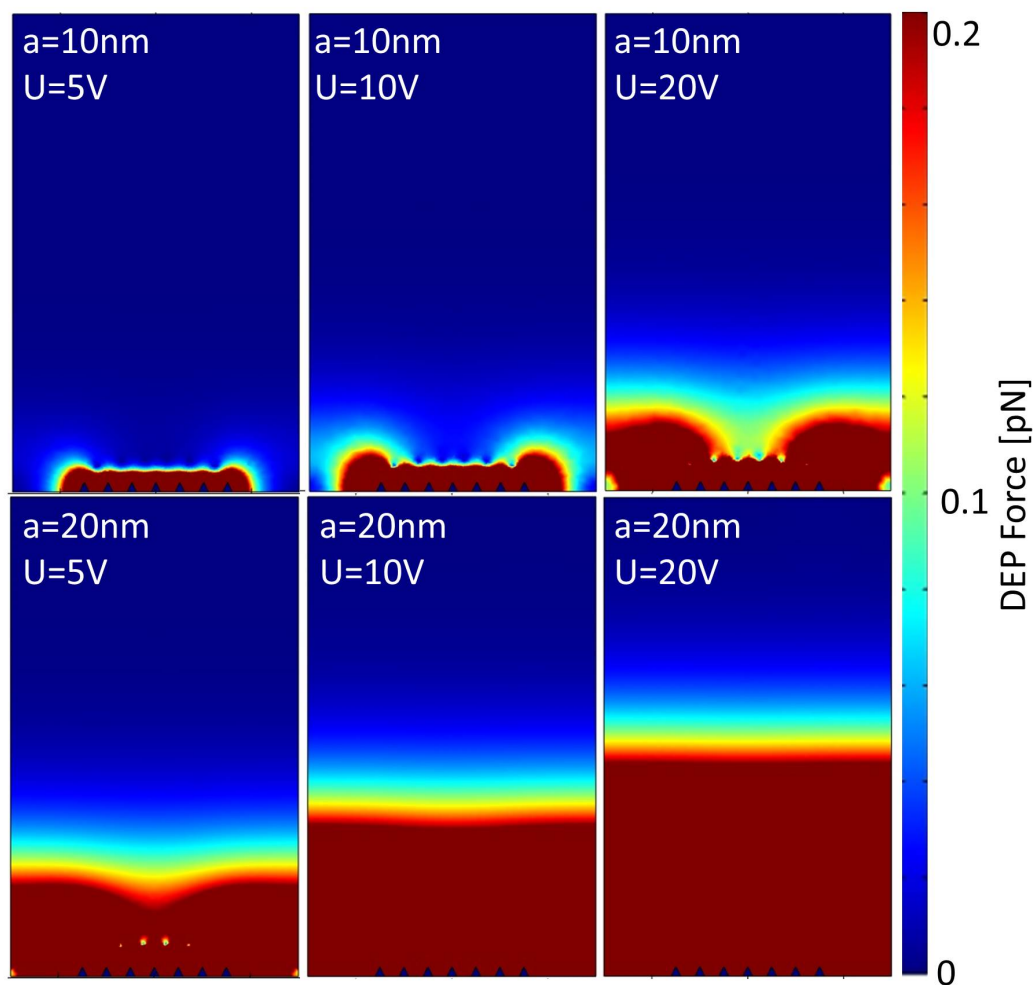


Abbildung 6.4: FEM Simulation der dielektrophoretischen Kräfte [68] für Partikel mit 10 nm Radius (oben) und für Partikel mit 20 nm Radius (unten) in einem H_2O gefüllten Kanal bei 5 V, 10 V und 20 V ($f=2.5\text{ MHz}$). Simuliert und dargestellt ist eine Kanalhöhe von $5 \mu\text{m}$ und Kegelabstände von 250 nm.

die Partikel mit 10 nm Radius 6.4 (oben) sind im roten Bereich die dielektrophoretischen Kräfte im Vergleich zu den thermischen Kräften dominant. Die thermischen Kräfte, basierend auf zufälliger Brownscher Bewegung, können mit der Formel

$$F_{Thermisch} = \frac{k_B T}{2r_{Partikel}} \quad (6.3)$$

abgeschätzt werden [46]. Dieser rote Bereich kann als Einfangradius betrachtet werden. Abbildung 6.4 (oben) zeigt die Kräfteverteilung für Nanokugeln mit einem Radius von 10 nm, Abbildung 6.4 (unten) zeigt die Kräfteverteilung für Nanokugeln mit einem Radius von 20 nm. Wie erwartet wird der Einfangradius größer für größere Partikel und größer Spannungen. Die Simulation zeigt einerseits das Potential der vorgestellten Methode, andererseits aber auch deren Limitierung. Für sehr kleine Partikel ist die Methode weniger effektiv, könnte jedoch mit anderen Techniken, wie etwa einer Umwälzung des Fluids [[20]] kombiniert werden.

Nicht berücksichtigt sind in dieser Abschätzung Strömungen im Kanal.

Eine ähnliche Konfiguration kann nun auch real getestet werden. Dazu werden Nanokegel wie oben beschrieben in einem 5 μm tiefen Mikrofluidikkanal hergestellt und Boden sowie Deckel kontaktiert. Anschließend wird dann eine wässrige Lösung aus fluoreszent markiertem BSA in den Kanal eingelassen. Unter Beobachtung in einem invertierten Fluoreszenzmikroskop wird nun die Spannung (10 V, 2.5 MHz) eingeschaltet. Es wurden verschiedene Kanalhöhen getestet, wobei nur bei Kanalhöhen von weniger als 5 μm ein Einfang des BSA zu beobachten war. Ist der Einfang erfolgreich, so kann nach kurzer Zeit eine Konzentration der untersuchten Partikel auf den Kegelfeldern und an den Kanten der Marker, wo auch starke Feldgradienten zu erwarten sind, beobachtet werden (Abbildung 6.5). In den Feldern, in denen die Nanokegel Abstände von 2 μm haben (Abbildung 6.5, Feld D1), sind sogar die Positionen einzelner Kegel durch die daran eingefangenen Moleküle ersichtlich.

Wichtig für die Untersuchung des Einfangs der Moleküle ist, dass der Nachweis der Moleküle oder Partikel noch in der Lösung geschieht, wie in Abbildung 6.5 durch Fluoreszenz-Mikroskopie, oder dass der Kanal vor der Trocknung ausreichend gespült wird. Wird die Probe getrocknet, um sie zum Beispiel in einem Rasterelektronenmikroskop anzusehen, besteht sonst die Gefahr, dass sich bei der Trocknung vermehrt Partikel auf den Kegelfeldern ablagern und so das Ergebnis verfälscht wird.

Da aufgrund der niedrigen Kanalhöhe ein Spülvorgang schwierig ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit Fluoreszenzmikroskopie zum Nachweis der eingefangenen Partikel oder Moleküle verwendet.

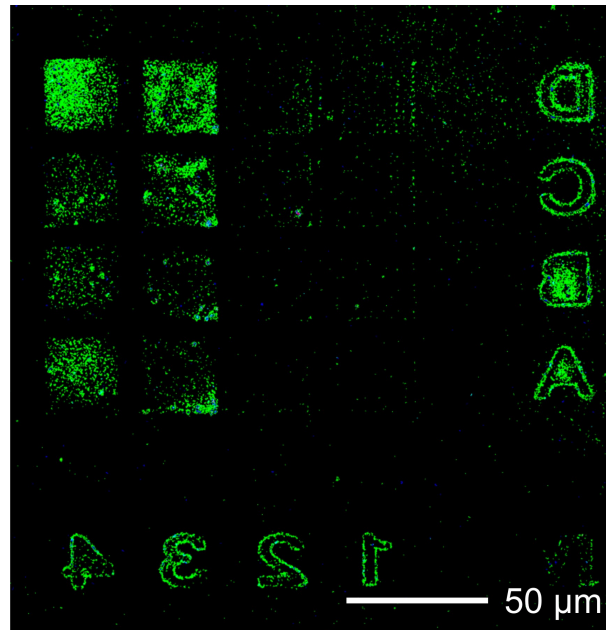


Abbildung 6.5: Fluoreszenzbild von BSA, eingefangen von Nanokegeln im Fluidikkanal [68].

Insgesamt ist die hier vorgestellte Methode sehr vielversprechend, da gezeigt wurde, dass BSA-Moleküle aus einer Lösung auf plasmonischen Strukturen konzentriert werden können. BSA-Moleküle haben eine Größe von etwa 14 nm x 4 nm x 4 nm, was für einen Einfang durch Dielektrophorese sehr klein ist [46]. Dies zeigt einerseits den Vorteil der vorgestellten Methode, da an den verwendeten Nanostrukturen große Feldgradienten erzeugt werden können, andererseits stellt die Molekülgröße auch eine Art Limit für die gezeigte Methode dar. Für sehr kleine Moleküle ist die Methode nicht geeignet, allerdings sind viele für die Medizin relevante Moleküle, wie zum Beispiel verschiedene Proteine groß genug, um mit der gezeigten Methode erfolgreich eingefangen werden zu können.

6.2 Dielektrophorese mit Fingerelektroden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch alternative Ansätze zum Einfang von Molekülen an Nanokegeln getestet, bei denen nicht der Deckel eines Fluidikkanals als Gegenelektrode dient, sondern beide Elektroden durch optische Belichtung auf der Substratebene hergestellt werden. Der Vorteil einer solchen zweidimensionalen Anordnung ist, dass die Kontaktierung der Elektroden einfacher und die Gefahr eines Kurzschlusses geringer ist. Im Fall der im vorigen Kapitel beschriebenen Kanalgeometrie müssen sowohl Substrat als auch der Deckel des Kanals kontaktiert werden. Dabei zeigen die leitfähigen Schichten aufeinander zu, und werden nur durch die Höhe des SU-8-Kanals getrennt.

Eine Möglichkeit, eine solche zweidimensionale Elektrodenstruktur zu verwirkli-

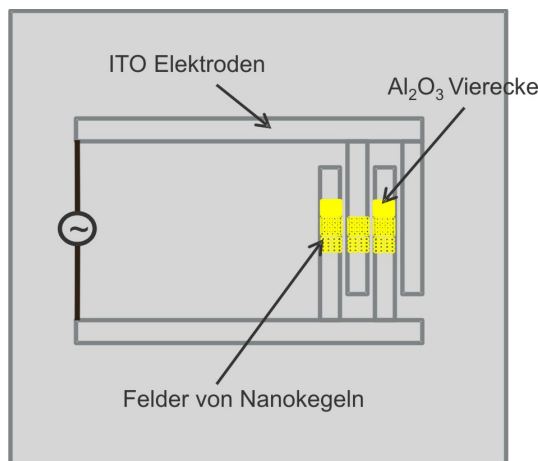


Abbildung 6.6: Schema zur Elektrodenanordnung in Form von Fingerelektroden zum Einfang von Nanopartikeln.

chen, ist, eine fingerartige Elektrodenstruktur aus ITO herzustellen, und darauf metallische Nanokegel herzustellen. Dazu wurde zunächst in den photoempfindlichen Positivlack MAP auf einem Glassubstrat eine fingerartige Struktur (Elektrodenbreite: $13\ \mu\text{m}$, Elektrodenabstand: $10\ \mu\text{m}$) belichtet. Im nächsten Schritt wird durch Aufspalten einer $50\ \text{nm}$ dicken ITO-Schicht und einem Lift-Off in Aceton die Elektrodenstruktur aus ITO hergestellt. Anschließend werden die Kegelfelder nach dem in Kapitel 3 beschriebenen Prozess auf der Elektrodenstruktur hergestellt. Die Fingerelektrodenstruktur mit den Kegelfeldern ist schematisch in Abbildung 6.6 zu

sehen. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten werden in dieser Geometrie nicht durch einen Fluidikkanal an die Elektroden geleitet, sondern einfach als Tropfen auf die Elektrodenstruktur pipettiert.

In Abbildung 6.7 ist die Simulation der dielektrophoretischen Kräfte auf Polystyrol

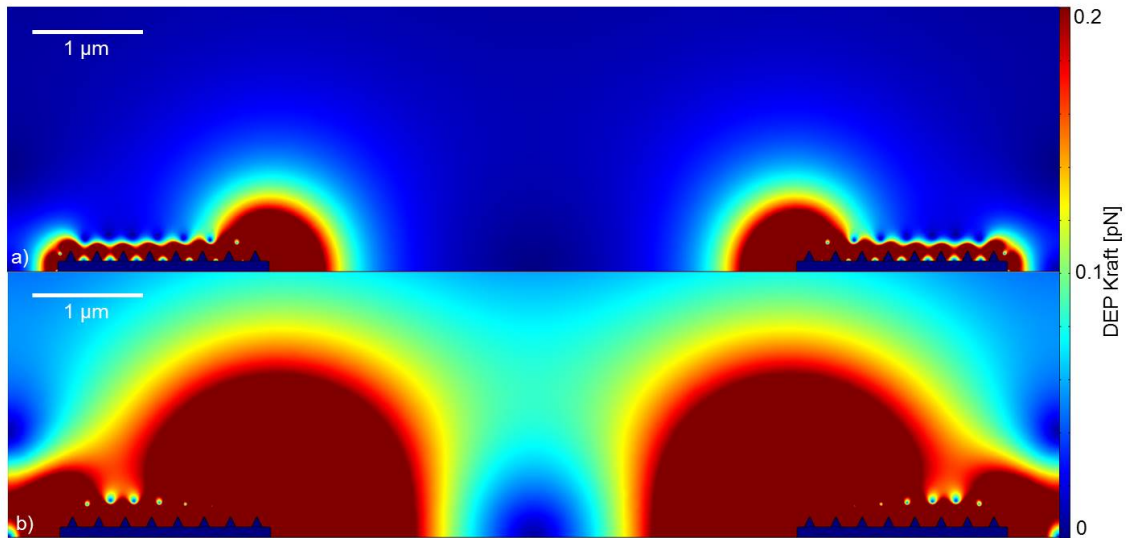


Abbildung 6.7: FEM Simulation der dielektrophoretischen Kräfte a) für Polystyrolkugeln mit 10 nm Radius, b) für Polystyrolkugeln mit 20 nm Radius (10 V, $f=2.5$ MHz).

Nanokugeln auf der beschriebenen Elektrodenstruktur zu sehen. Elektrodenabstand ist hier $5 \mu\text{m}$. In a) entsprechen die roten Bereiche wieder dem Einfangradius, in dem die DEP-Kräfte stärker als die thermischen Kräfte sind.

Im Experiment wurden mit dieser Geometrie erfolgreich fluoreszent markierte, 50 nm große Polystyrolkugeln eingefangen. Abbildung 6.8 zeigt Felder von Nanokegeln auf den Fingerelektroden (a) vor und (b) nach dem Einschalten der 10 V, 2,5 MHz Spannung. Die quadratischen Kegelfelder erscheinen vor dem Einschalten der Spannung dunkel gegen den Hintergrund und werden durch das Einsammeln der fluoreszierenden Partikel nach dem Einschalten heller. Die unterste Reihe der rechteckigen Felder bleibt dunkel, da hier keine Kegel vorhanden sind, und diese Felder von einer durchgehenden Aluminiumoxidschicht abgedeckt sind. Durch Rauigkeit und den damit verbundenen kleinen Strukturen auf den ITO-Elektroden werden hier ebenfalls

fluoreszierende Partikel eingefangen. Dadurch sind die ITO-Elektroden selbst nach dem DEP-Prozess heller.

Wie im vorangegangenen Abschnitt gilt auch hier, dass eine Untersuchung des Einfangs nur im flüssigen Zustand möglich ist, da Trocknung der verwendeten Lösungen zu unerwünschten Ablagerungseffekten führt. Deshalb wurde der Partikel-Einfang in einem invertierten Fluoreszenzmikroskop beobachtet.

Im Vergleich zu der Methode mit Kegeln im Kanal bietet diese Methode den Vorteil,

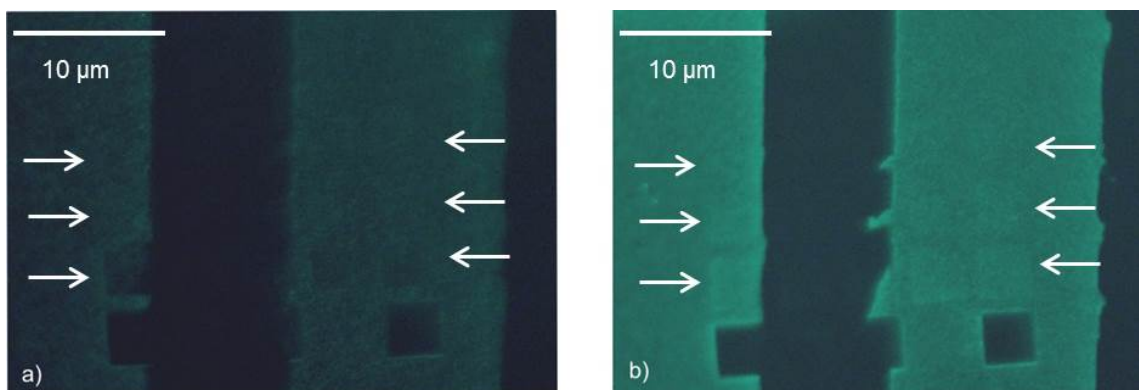


Abbildung 6.8: Fluoreszenzaufnahmen von Feldern von Nanokegeln auf Fingerelektroden in BSA Lösung. a) vor DEP, alle Felder sind dunkel gegen die Elektrode. b) nach DEP, Kegelfelder sind hell gegen die Elektrode. Die Pfeile zeigen auf die Kegelfelder. Hier werden durch DEP die fluoreszierenden Partikel eingefangen.

dass die Elektroden einfacher zu kontaktieren sind, da sie auf einer Ebene liegen. Der Einfang von kleineren Molekülen wie zu Beispiel BSA konnte mit dieser Geometrie im Gegensatz zu der Kanalgeometrie noch nicht verwirklicht werden.

Kapitel 7

Selektive Funktionalisierung der Kegelspitzen

In diesem Kapitel wird eine Methode beschrieben, Testpartikel an bestimmten Stellen der Kegelfelder nur an den Kegelspitzen anzubringen. Das Interesse an solchen Hybridsystemen ist darin begründet, dass die optischen Eigenschaften der Testpartikel durch die metallischen Nanopartikel beeinflusst werden können. Dies kann zum Beispiel genutzt werden, um eine erhöhte Emission von Quantenpunkten zu erzielen [69].

In der Literatur sind bereits verschiedene Ansätze zu finden, Hybridsysteme aus metallischen Nanopartikeln und Quantenpunkten oder Molekülen herzustellen. Zum Beispiel wurden epitaktisch hergestellte Quantenpunkte mit Goldkolloiden gekoppelt, indem die Positionen der Quantenpunkte mit einem AFM bestimmt, und anschließend Kolloide mit der AFM-Spitze an die Positionen der Quantenpunkte geschoben wurden [69].

Die Enden von Gold-Nanostäbchen können funktionalisiert werden, indem die Seitenwände der Nanostäbchen durch chemische Anbindung passiviert werden. Durch die starke Krümmung der Oberfläche an den Enden der Stäbchen lagern sich hier die passivierenden Moleküle weniger dicht an, sodass die Enden funktionalisiert werden können [70, 71].

Für die Funktionalisierung des kleinen Spalts in optischen Dimer-Antennen wurde

ebenfalls bereits eine Methode entwickelt. Hierzu wurden die Gold-Nanostrukturen auf einer dünnen Chromschicht auf einem ITO-Substrat hergestellt, und durch einen Schnitt durch den kleinen Spalt der Dimer-Antenne mit einem fokussierten Ionenstrahl das unter der Chromschicht befindliche ITO freigelegt. Dadurch können an diese freigelegten ITO-Stellen im HotSpot der Dimer-Antenne Moleküle chemisch angebunden werden [72].

In unserem Ansatz werden metallische Nanokegel in einen Lack eingebettet, und die Spitzen in bestimmten Bereichen von etwa $1 \mu\text{m}$ Durchmesser durch Laserablation freigelegt. Dieser selbstausrichtende Prozess ermöglicht die Anbindung von Molekülen an den Kegelspitzen, während die Kegelbasis sowie das Substrat während der Anbindung maskiert sind. Nach Entfernen dieser Maske werden die Moleküle durch Fluoreszenzmikroskopie und Ramanspektroskopie nachgewiesen.

7.1 Freilegung der Kegelspitzen durch Laserablation

Durch passende Anregung kann an der Spitze von metallischen Nanokegeln ein starkes elektromagnetisches Nahfeld erzeugt werden. In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie genau an diesen Stellen höchster Feldstärke Testpartikel positioniert werden können. Ein solches Hybrid-System ist aus verschiedenen Gründen von Interesse. Zum einen kann durch die recht kleine Fläche der Kegelspitze (Durchmesser etwa 10 nm) eine geringe Anzahl von Testpartikeln untersucht werden, zum anderen kann auch der Einfluss der Kegelbasis auf eine entsprechende Messung ausgeschlossen werden. Als Testpartikel kommen beispielsweise Quantenpunkte oder Raman-aktive Moleküle in Frage.

Die Methode, solche Hybrid-Systeme herzustellen, basiert zunächst darauf, die Nanokegel in einen Lack einzubetten und diesen dann mit Hilfe des starken Feldes an der Kegelspitze zu entfernen. Die Freilegung der Spitzen erfolgt durch Bestrahlung mit einem Laser, wobei der einbettende Lack bei geeigneter Wahl der Parameter Lackdicke, Bestrahlungszeit und Laserleistung nur an der Spitze der Nanokegel abgetragen wird. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 7.1 zu sehen.

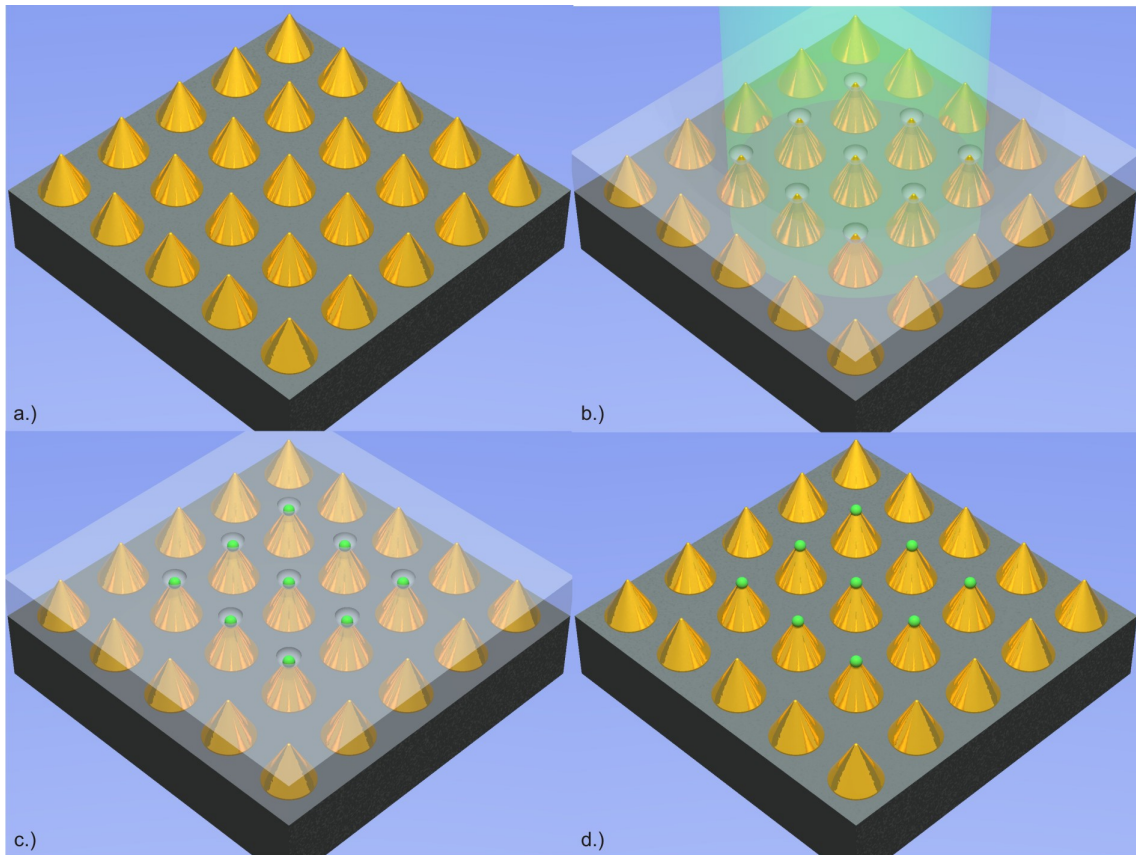


Abbildung 7.1: Schema zur Spitzenfunktionalisierung. a) Kegel werden b) in MAC eingebettet, und deren Spitzen mit einem Laser freigelegt. c) Die Kegelspitzen werden chemisch funktionalisiert und d) das MAC in Aceton entfernt.

Als einbettender Resist wird 4-Methylacetoxycalixaren (MAC) verwendet, der aus einer Mischung aus 6- und 8-gliedrigen Calixarenringen besteht. Es ist bekannt, dass MAC als hochauflösender Lack in elektronenstrahlolithographischen Prozessen verwendet wird [73].

Um den Einfluss von Kapillarkräften bei der Entwicklung von MAC zu vermeiden, wird in [73] eine Methode zur Trockenentwicklung des MAC durch Laserablation berichtet. Dies war der Grund, weshalb MAC auch für den hier entwickelten Prozess gewählt wurde.

Zur Ablation wurden insgesamt drei Set-ups verwendet, zwei im Rahmen eines Aufenthalts an der Molecular Foundry in Berkeley, und eines in Tübingen.

Das MAC wird zu 4 Prozent in MIBK (oder auch Chlorobenzol) gelöst und an-

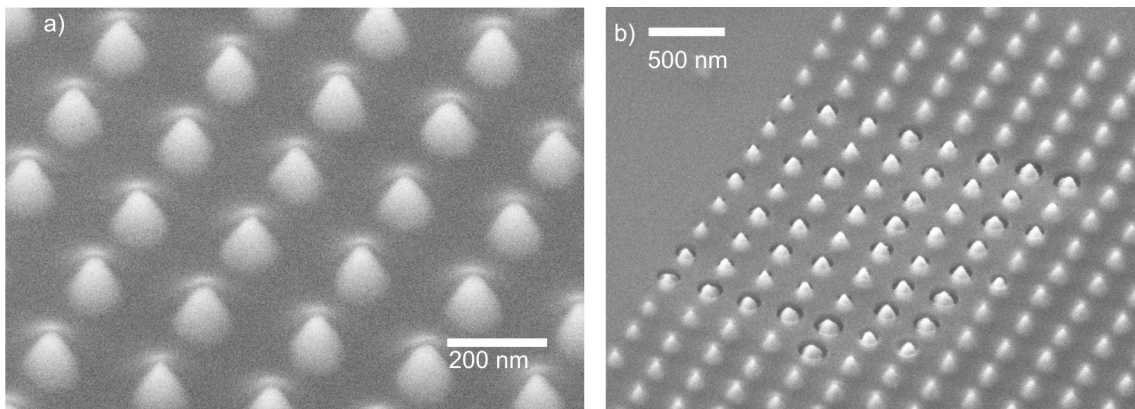


Abbildung 7.2: REM Aufnahme von Nanokegeln in MAC. a) vor der Laserablation, die Spitzen der Nanokegel sind durch MAC bedeckt. b) Ein Bereich eines Kegelfeldes wurde mit einem Laser abgerastert.

schließlich gefiltert, um Verklumpungen zu entfernen. Durch Aufschleudern mit 3000 Umdrehungen pro Minute ergibt sich eine Schichtdicke von 80 nm, mit der sich Nanokegel mit einer Höhe zwischen 70 und 80 nm einbetten lassen. Abbildung 7.2 a) zeigt ein REM-Bild von eingebetteten Kegeln, deren Spitzen durch eine leichte Kappe von MAC bedeckt sind.

In Berkeley wurde ein Raman Set-up mit Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532$ nm, cw) und 100x Objektiv verwendet, um in ersten Tests die Kegelspitzen in bestimmten Bereichen der Probe durch Abrastern unter Laserbestrahlung freizulegen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.2b) zu sehen. Es ist gut zu erkennen, dass tatsächlich die Bereiche direkt um die Nanokegel freigelegt wurden. Für weitere Versuche wurde ein 35 mW

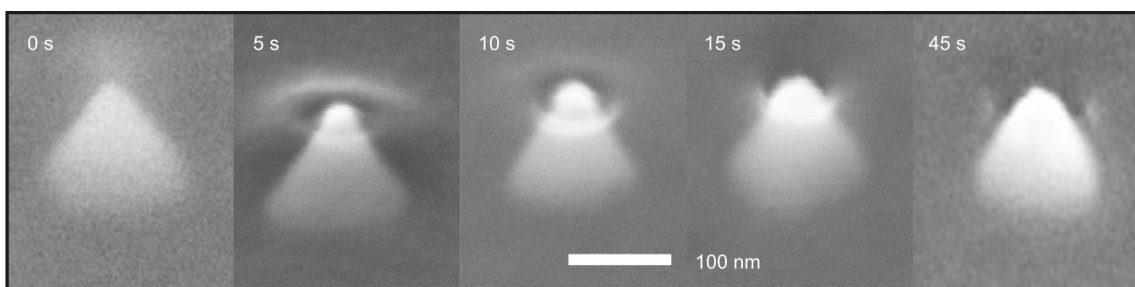


Abbildung 7.3: Gold-Nanokegel in MAC nach verschiedenen Belichtungszeiten mit dem HeNe-Laser.

starker HeNe-Laser ($\lambda = 633$ nm, cw) in ein Dunkelfeldmikroskop eingekoppelt, und

mit einem 60x Objektiv auf einen etwa $1 \mu\text{m}$ breiten Spot in der Probenebene fokussiert. Wie in Abschnitt 5.1 über Dunkelfeldspektroskopie beschrieben, können an diesem Set-up die Positionen der Nanokegel durch Abrastern der Probe mit einem Nanopositionierer und gleichzeitiges Messen des gestreuten Lichts durch eine Photodiode bestimmt und über den Nanopositionierer wieder angefahren werden. Für diese Versuche wurden Kegel in Abständen von $2 \mu\text{m}$ hergestellt, so dass die Spitzen von einzelnen Kegeln freigelegt werden können. In Abbildung 7.3 sind REM-Bilder von (verschiedenen) Kegeln in MAC nach verschiedenen Bestrahlungszeiten abgebildet. Es ist zu erkennen, dass der Ablationsprozess zunächst an der Oberfläche beginnt, so dass nach 5 s die Spitze des Nanokegels freigelegt ist. Wird der Kegel weiter bestrahlt, so wird immer mehr des MAC in unmittelbarer Nähe des Kegels entfernt, bis sich eine Hülle aus Luft um den Kegel gebildet hat (siehe Bild nach 45 s). Weitere Ablation mit dieser Laserleistung führt zu keiner weiteren Veränderung. In Abbildung 7.4 a) sind die Dunkelfeldspektren eines Gold-Nanokegels während

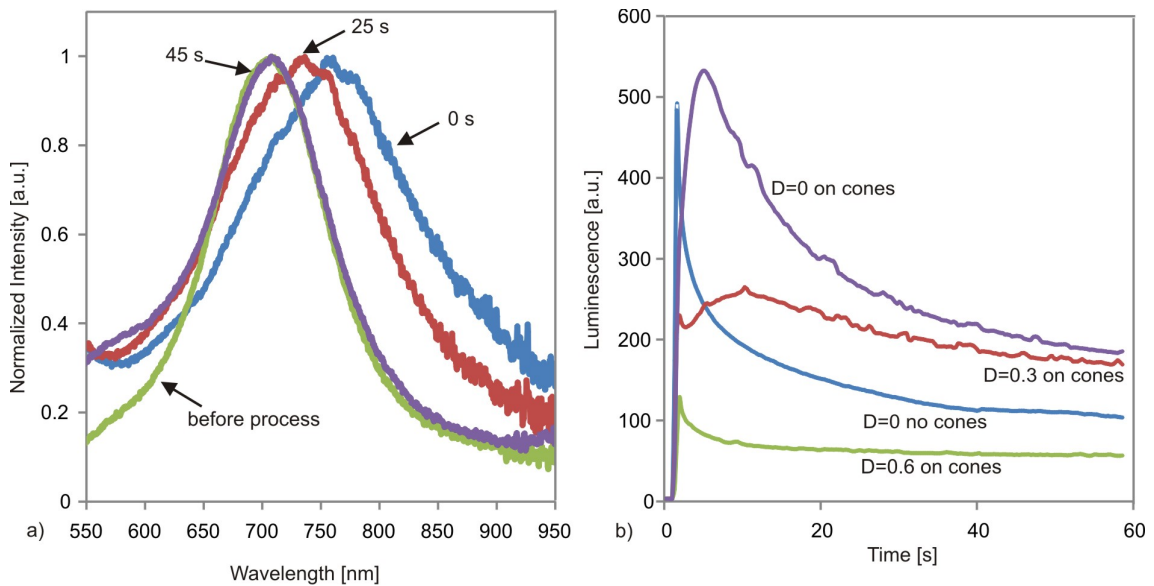


Abbildung 7.4: a) Dunkelfeldspektren von einzelnen Gold-Nanokegeln, vor Einbetten in das MAC (before process), nach dem Einbetten (0 s), sowie nach 25 s, beziehungsweise 45 s Bestrahlung mit dem HeNe-Laser. b) Zeitlicher Verlauf der Photolumineszenz des MACs während des Ablationsprozesses.

der verschiedenen Stufen des Ablationsprozesses aufgetragen. Es wurden Dunkelfeldspektren des selben Kegels, vor dem Einbetten in MAC (Abbildung 7.4, before

process), nach Einbetten in MAC (0 s), sowie nach verschiedenen Bestrahlungszeiten (25 s, 45 s) aufgenommen. Das Einbetten des Kegels führt wie erwartet zu einer Verschiebung der Resonanz zu größeren Wellenlängen. Nach 25 s und 45 s Laserablation (Abbildung 7.4), ist eine Verschiebung der Resonanz zu kürzeren Wellenlängen zu beobachten. Dies liegt an der Änderung des effektiven Brechungsindex um den Kegel durch das Einbetten in MAC beziehungsweise das Entfernen des MAC. Ist die Ablation abgeschlossen und der Nanokegel von einer Hülle aus Luft umgeben, ergibt sich wieder ein Spektrum wie vor dem Einbetten in MAC.

In Tübingen wurde der Prozess zur Freilegung der Kegelspitzen an einem Set-up für Ramanspektroskopie reproduziert. Erneut wird hier ein Nd:YAG Laser ($\lambda = 532$ nm, cw) verwendet um das MAC von den Kegelspitzen zu entfernen. Abbildung 7.4 b) zeigt den zeitlichen Verlauf der Photolumineszenz des MAC-Films während des Ablationsprozesses. Das anregende Laserlicht wird bei diesen Messungen herausgefiltert, und nur das Frequenzverschobene Licht gemessen. Um den zeitlichen Verlauf des Lumineszenzsignals auftragen zu können wurde jede Sekunde ein Spektrum mit einer Integrationszeit von 0.5 s aufgenommen und die Intensität von 1500 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} aufintegriert. Das gemessene Signal entspricht dabei hauptsächlich der Lumineszenz des MAC-Films.

Es wurden Messungen des zeitlichen Verlaufs der Lumineszenz für verschiedene Leistungen auf und neben Kegelfeldern auf einer in MAC eingebetteten Probe durchgeführt. Zum Einstellen der Laser-Leistung (ohne Filter 12 mW vor dem Objektiv) werden verschiedene Graufilter verwendet. Bei Messung der Lumineszenz mit einem $D = 0.3$ Graufilter auf einem Feld mit Kegeln (Kegelabstand 250 nm) ist der typische Verlauf bei Ablation eines MAC-Films zu sehen, wie er auch durch Andere bereits beobachtet wurde [73]. Nach einem Abfall der Intensität der Lumineszenz direkt nach dem Anschalten der Laserbestrahlung, ist ein erneuter Anstieg der Lumineszenz (hier nach etwa 10 s) zu beobachten. Dieser erneute Anstieg der Lumineszenz wird bei Einsetzen des Ablationsvorgangs beobachtet [73]. Nach etwa 40 bis 50 s ändert sich die Intensität der Lumineszenz kaum noch, da das MAC nach dieser Zeit um die Nanokegel schon entfernt ist. Ohne Graufilter setzt der Ablationsprozess auf einem Kegelfeld unmittelbar nach Einschalten des Lasers ein. Neben dem Kegelfeld findet dagegen bei gleicher Leistung selbst ohne Graufilter keine Ablation statt, so dass in der Lumineszenz nach dem Intensitätsabfall nach Einschalten des

Lasers kein erneuter Anstieg zu beobachten ist. Auf dem Kegelfeld ist mit einem $D = 0.6$ Graufilter keine Ablation zu beobachten.

In Abbildung 7.5 a) sind Kegelfelder mit dicht aneinander stehenden Kegeln (250 nm) zu sehen, deren Spitzen an den bestrahlten Positionen über die Fläche des Fokus mit einem Durchmesser von etwa $1 \mu\text{m}$ freigelegt wurden. In Abbildung 7.5 b) wurden Bestrahlungszeiten von 2 s bis 20 s verwendet, wobei zu sehen ist, dass immer mehr MAC um die Kegel abgetragen wird.

7.2 Anbindung und Nachweis von Molekülen

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie verschiedene Testpartikel und Moleküle auf den freigelegten Kegeln abgelagert werden können. Im ersten Teil dieses Abschnitts geht es um eine einfache Ablagerung von fluoreszierend markiertem BSA auf Proben mit stellenweise freigelegten Kegelspitzen. Im zweiten Teil wird gezeigt, wie die freigelegten Spitzen über die Anbindung von Molekülen mittels Thiolgruppen funktionalisiert werden können. Hier geschieht der Nachweis der Moleküle mit Ramanpektroskopie.

In Abbildung 7.5 ist eine Probe mit Gold-Nanokegeln zu sehen, die in MAC eingebettet wurde, und deren Spitzen teilweise durch Laserablation freigelegt wurden. Die Nanokegel sind im Bild als kleine weiße Punkte zu sehen, die Stellen mit freigelegten Spitzen sind als Dellen in der MAC-Schicht erkennbar. Auf einem solchen Feld wird nun durch Trocknen einer Lösung von BSA in Wasser eine Schicht BSA abgelagert. Hierzu wird ein Tropfen der Lösung auf die Probe pipettiert, so dass sich der Rand des Tropfens beim Eintrocknen über die Kegelfelder bewegt.

Nun können in einer Art Lift-off Prozess das Calixaren und die darauf befindlichen BSA Moleküle in Aceton entfernt werden. Zurück bleibt das BSA an den vorher freigelegten Stellen der Kegelfelder. Abbildung 7.5 c) zeigt eine Aufnahme in einem Fluoreszenzmikroskop. Die Positionen, an denen die Kegelspitzen freigelegt wurden leuchten wegen des fluoreszierenden BSA grün. Es ist also möglich, auf diese Weise BSA gezielt an den freigelegten Stellen auf einem Kegelfeld abzulagern. Das BSA ist in dem Fluoreszenzmikroskop gut zu sehen, da es mit Fluorescein funktionali-

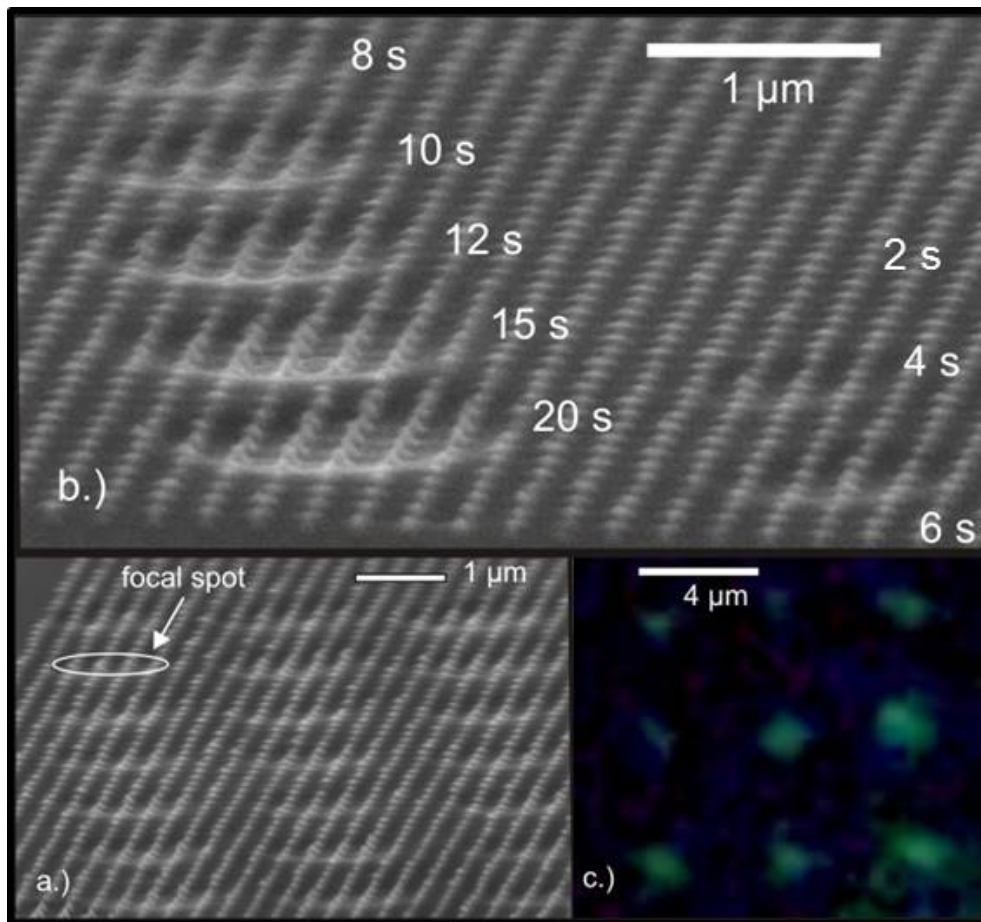


Abbildung 7.5: a) Kegelfeld mit gezielt freigelegten Spitzen in bestimmten Bereichen. Die Bereiche mit freigelegten Spitzen haben Durchmesser von etwa $1 \mu\text{m}$, was dem Durchmesser des Laserfokus entspricht. b) Gold-Nanokegel nach verschiedenen Belichtungszeiten. c) Fluoreszenzbild von fluoreszent markiertem BSA auf Nanokegeln.

siert ist. Aufgrund der kleinen Kegelabstände befanden sich bei der Ablation jeweils mehrere Nanokegel im Fokus des Lasers, so dass auch auf dem Fluoreszenzbild die Ablagerung des BSA auf mehreren Kegeln zu sehen ist. Die Anlagerung von BSA auf einzelnen Nanokegeln konnte mit dieser Methode aufgrund der zu geringen Menge BSA auf einzelnen Kegeln und der daraus resultierenden zu geringen Intensität im Fluoreszenz-Mikroskop nicht nachgewiesen werden.

Mit der gleichen Methode könnten auch andere Partikel, wie zum Beispiel Quantenpunkte, auf den freigelegten Kegelspitzen abgelagert werden.

Die beschriebene Methode hat den Vorteil, dass die Ablagerung der fluoreszieren-

den Moleküle oder Partikel recht einfach im Fluoreszenzmikroskop nachweisbar ist, da durch den Trocknungsprozess mehrere Lagen Moleküle oder Partikel abgelagert werden. Sollen jedoch wenige Moleküle oder Quantenpunkte untersucht werden, müssen diese durch eine chemische Bindung an den Kegelspitzen befestigt werden, um die restlichen Moleküle im Ultraschallbad entfernen zu können.

Ein Problem bei einem solchen Prozess ist vor allem, dass der Nachweis von einer Monolage schon auf einem Goldfilm, und erst recht an den kleinen Flächen der Kegelspitzen, schwierig ist. Im Fluoreszenzmikroskop ist eine so geringe Menge an Molekülen nicht nachweisbar.

Aus diesem Grund wurde in weiteren Versuchen für die Anbindung Mercaptobenzol gewählt, dessen Benzolring ein starkes Ramansignal liefert. Für den Versuch wird eine Probe mit Nanokegeln (100 nm hoch, 120 nm Basisdurchmesser, Kegelabstand 250 nm) mit MAC maskiert. Die Spitzen der Nanokegel werden in gitterförmig angeordneten Bereichen mit Durchmessern von etwa $1 \mu\text{m}$, was dem Durchmesser des Laserfokus entspricht, freigelegt (Abbildung 7.5 a) und b)). An diesen freigelegten Stellen soll nun Mercaptobenzol angebunden werden. Um die Anbindung der Moleküle über ihre Thiolgruppe an das Gold der Kegelspitzen zu verbessern, wird die Probe zunächst für 10 Sekunden im Sauerstoffplasma gereinigt. Dieser Schritt dient dazu, eventuell vorhandene Verunreinigungen von der Kegeloberfläche zu entfernen. Danach wird die Probe über Nacht in eine wässrige Lösung mit Mercaptobenzol eingelegt. Üblicherweise werden für die Funktionalisierung von Gold Lösungen in Ethanol verwendet, welches allerdings das unbelichtete Calixaren angreifen und somit die Maske zerstören würde. Deshalb wurde hier eine 10 mM wässrige Lösung verwendet. Anschließend werden nicht angebundene Moleküle im Ultraschallbad entfernt, und dann das MAC mit Aceton entfernt. Nach Abspülen der Probe mit Isopropanol und Trocknung mit der Stickstoffpistole wird die Probe noch am selben Tag im Raman-spektrometer gemessen.

Das Ramansignal der Mercaptobenzolmoleküle ist recht schwierig zu messen, da nur sehr wenige Moleküle an der kleinen Fläche der Kegelspitzen angebunden sind. Abbildung 7.6 a) zeigt das gemessene Ramansignal an einer Stelle, an der die Kegelspitzen für die Anbindung freigelegt wurden (schwarzes Spektrum). Auf Bereichen, an denen die Kegel während der Funktionalisierung komplett in MAC eingebettet waren ist wie gewünscht kein Mercaptobenzol nachzuweisen (rotes Spektrum). Der

gemessene Untergrund in den Spektren ist überwiegend Gold-Lumineszenz. Abbildung 7.6 b) zeigt das Ergebnis eines Linienscans über vier Bereiche, in denen die Spitzen der Nanokegel für die Funktionalisierung freigelegt wurden. Aufgetragen ist das reine Ramansignal, der Lumineszenzhintergrund (Gold-Lumineszenz) wurde abgezogen. Es ist gut zu erkennen, dass das Ramansignal auf die vier behandelten Bereiche beschränkt ist. Zwischen den Bereichen, in denen die Kegelspitzen für die Anbindung des MBA freigelegt wurden, ist kein Ramansignal des MBA zu sehen. Dies zeigt, dass Maskierung und Lift-off-Prozess gut funktionieren.

Mit der hier vorgestellten Methode ist es möglich, Moleküle an den elektroma-

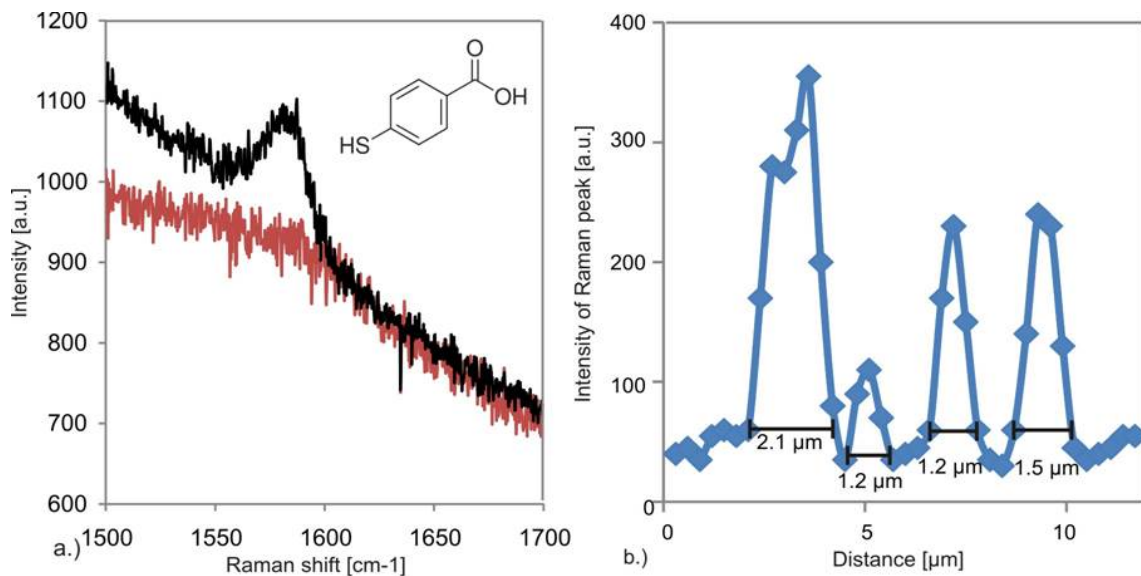


Abbildung 7.6: a) Ramansignal von Mercaptobenzol auf Kegelspitzen (schwarz) und Ramanmessung an Kegeln, deren Spitzen bei der Funktionalisierung mit MBA bedeckt waren (rot). b) Aufintegrierte Ramanintensität bei einem Linienscan über vier Bereiche mit funktionalisierten Spitzen. Das Ramansignal ist auf die Regionen, in denen die Kegelspitzen freigelegt wurden beschränkt. Maskierung und Lift-off-Prozess funktionieren also.

gnetischen "hot spots" der Nanokegel anzubringen, während Kegelbasis und Substrat maskiert sind. Für den selbstausrichtenden Prozess werden die starken Nahfelder in den elektromagnetischen Hot-Spots der Nanokegel ausgenutzt, um genau an diesen interessanten Positionen Moleküle anzubringen. Diese neuartige Methode wird in zukünftigen Versuchen die Untersuchung von Hybridstrukturen aus Gold-Nanostruktur und Molekül ermöglichen. Entsprechend des zu untersuchenden Sy-

stems kann der vorgestellte Prozess recht einfach auf andere anzubindende Partikel oder Nanostrukturen erweitert werden. Gerade auch die Kombination von Gold-Nanostrukturen mit einer geringen Anzahl von Quantenpunkten ist von großem Interesse.

Ein weiterer Ansatz, der in Zukunft mit dem vorgestellten Prozess verfolgt werden könnte, ist die Abbildung der Nahfelder der verwendeten Nanostrukturen in dem Calixaren. Solche Methoden zur Abbildung der Nahfelder wurden bereits durch Vernetzung, basierend auf 2-Photonen-Prozessen, von negativen Photolacken wie zum Beispiel SU-8, oder durch einen positiven photochemischen Prozess durchgeführt [74, 75, 76]. So könnte beispielsweise versucht werden, die Lücke zwischen den Nanostrukturen einer Dimer-Antenne mit dem vorgestellten Prozess freizulegen, oder die Ablation des MAC um Dimer-Antennen bei Bestrahlung mit verschiedenen Polarisierungen untersucht werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich thematisch in vier Teile untergliedern. Zunächst wurde die Herstellung der metallischen Nanokegel weiterentwickelt. Die meisten der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden durch Elektronenstrahlolithographie von PMMA und dem Abscheiden von Aluminiumoxid als Ätzmaske für das Argon-Ionenätzen hergestellt. Im Vergleich zu dem bereits zu Beginn dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Prozess, der auf Elektronenstrahlbeleuchtung von HSQ beruht, ist der Prozess mit PMMA und Aluminiumoxid leichter zu reproduzieren. Bei der Verwendung von HSQ ist vor allem die geringe Haltbarkeit, sowie die teilweise schlechte Lackhaftung der HSQ-Ätzmasken problematisch. Diese Nachteile werden mit dem neuen Prozess umgangen.

Im zweiten Teil wurden die optischen Eigenschaften der metallischen Nanokegel durch verschiedene Methoden untersucht. Die verschiedenen plasmonischen Moden der Nanokegel wurden durch Dunkelfeldspektroskopie an einzelnen Strukturen gemessen und mit Hilfe der passenden Simulationen interpretiert. Die Ergebnisse aus diesem Teil dieser Arbeit werden auch für zukünftige Experimente mit metallischen Nanokegeln von grundlegender Bedeutung sein. Mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse lassen sich zum Beispiel auf bestimmte Laserwellenlängen passende Kegelgeometrien entwerfen. Meist wird das Ziel sein, die plasmonische Mode entlang der Kegelachse anzuregen, da so ein starkes elektrisches Feld an der Spitze des Kegels erzielt wird. Auch zur Interpretation von neuen Messdaten, wie zum Beispiel bei der

Untersuchung von nichtlinearen Effekten an metallischen Nanokegeln werden die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die plasmonischen Moden der Nanokegel herangezogen.

Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie an dünnen Molekülfilmen auf Feldern von Nanokegeln wurde durchgeführt, um das Potential von solchen Substraten für die Moleküldetektion zu zeigen. Es konnte eine Verstärkung des Ramansignals von Pentacen Molekülen auf Nanokegeln um mehrere Größenordnungen festgestellt werden. Ein Großteil des gemessenen Signals stammt dabei von wenigen Molekülen, die sich in dem räumlich sehr eingeschränkten Volumen des Nahfeldes an der Spitze der Nanokegel befinden. Dies ist der Ausgangspunkt für den dritten Teil der vorliegenden Arbeit, in dem Moleküle aus Lösungen heraus auf den Kegeln konzentriert wurden. Hierzu wurde eine Methode entwickelt, die Nanokegel in einen Mikrofluidikkanal zu integrieren und dann das Substrat auf dem sich die Kegel befinden und den Deckel des Kanals (mit leitfähiger Beschichtung) zu kontaktieren. Mit dieser Konfiguration gelang es, durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung an die Elektroden BSA-Moleküle aus einer wässrigen Lösung an den Kegeln einzufangen und zu konzentrieren. Die Nutzung eines mikrofluidischen Kanals könnte dabei in zukünftigen Projekten noch weiter ausgenutzt werden. Beispielsweise könnte durch weitere Elektrodenanordnungen zunächst noch eine Partikelsortierung eingefügt werden, da beispielsweise bei der Untersuchung von Substanzen wie Blut die Vielzahl der verschiedenen darin enthaltenen Partikel die SERS Funktionalität stören kann. Es muss jedoch auch darauf hingewiesen werden, dass die vorgestellte Methode für sehr kleine Moleküle nicht geeignet ist. Dennoch bleiben viele Anwendungsmöglichkeiten, gerade im Bereich größerer Proteine.

Im letzten Teil der Arbeit sollten Moleküle selektiv nur an den Kegelspitzen angebunden werden. Hierzu wurden die Kegel in einen Lack eingebettet, und die Spitzen der Nanokegel in bestimmten Bereichen auf der Probe durch Ablation des Lackes mit einem Laser freigelegt. Hier konnten über Thiolchemie Testmoleküle an die Kegelspitzen angebunden werden. Nach Entfernen des Lackes, der die Kegelbasis und das Substrat während der Anbindung maskiert hat, bleiben Kegel mit funktionalisierten Spitzen zurück. Diese Methode kann in Zukunft auch auf andere Partikel, wie zum Beispiel Quantenpunkte, oder andere optische Antennen übertragen werden.

Kapitel 9

Anhang

Im Anhang zu dieser Arbeit werden zunächst Anleitungen zur Herstellung von Nanokegeln, Fluidikkanälen, sowie zur Freilegung der Kegelspitzen durch Laserablation und deren Funktionalisierung zur Verfügung gestellt.

Im letzten Teil des Anhangs wird eine aus Elektronenstrahlolithographie und Selbstanordnung kombinierte Methode vorgestellt, mit der verschiedene, aus Kolloiden zusammengesetzte Strukturen hergestellt werden können.

9.1 Rezept für Kegelherstellung

Substrate: Meist werden Silizium- oder Glas-Substrate verwendet. Diese werden erst in Aceton, dann in Isopropanol (IPA) im Ultraschallbad gereinigt, anschließend im Stickstoffstrom getrocknet.

Aufbringen dünner Schichten: Auf Glas-Substraten wird eine 50 nm dicke ITO-Schicht aufgesputtert (12 Minuten bei 20 W, $3 \cdot 10^{-3}$ mbar), dann eine Goldschicht (für 100 nm, 2 Minuten 45 s, 100 W, $3 \cdot 10^{-3}$ mbar). Auf Si wird eine 3 nm dicke Ti-Schicht als Haftvermittler aufgedampft, Goldschicht wie bei Glas.

Belacken: Auf die gereinigten Substrate wird PMMA (2.5% in MIBK) aufgeschleudert. Schleuderparameter: 5600 rpm für 40 s. Das ergibt eine 180 nm dicke Lackschicht. Diese wird mindestens 1 Stunde im Ofen bei 150 Grad getrocknet.

Belichtung: Belichtung von Punkten (RDot) mit verschiedenen Abständen in einem Marker-System. Dosen für die verschiedenen Punktabstände: 37 fC für 2 μm Abstände bis 15 fC für 250 nm Abstände

Entwicklung: 50 s in MIBK:IPA, 1:3

Aluminiumoxid Aufdampfen: Die Dicke der Aluminiumoxid-Schicht sollte etwa 1/4 der Dicke der Goldschicht sein. Aufgedampft wurde meist bei einer Rate von etwa 2 $\text{\AA}/\text{s}$.

Lift-off: Mindestens 15 Minuten in Aceton. Während des Herausnehmens der Probe mit IPA spülen, damit sich keine bereits abgelösten Aluminiumoxid-Reste auf der Probe anlagern.

Argon-Ionenätzen: Dauer des Ätzvorgangs je nach Dicke der Goldschicht. Für 100 nm etwa 3 Minuten ($U_{Acc} = 700$ V, $U_{Beam} = 300$ V, $4,74 \cdot 10^{-4}$ mbar). Probe wird rotiert, um ein gleichmäßiges Ätzergebnis zu erzielen.

9.2 Rezept Herstellung der SU-8 Kanäle

Lack: SU-8 in MPA, Mischverhältnis abhängig von der gewünschten Schichtdicke. Wird zunächst auf Testproben eingestellt. Für $5\ \mu\text{m}$ etwa 1:2, SU-8:MPA

Aufschleudern: 30 s bei 2000 rpm

Deckel: Unterseite des Deckels mit Kanaleinlässen (gebohrt) wird mit 100 nm ITO besputtert. Nach Aufschleudern des SU-8 auf die Probe wird der Deckel auf die Probe gelegt, so dass sich die Kegelfelder zwischen den Einlässen befinden.

Prebake: 90 s auf der Heizplatte bei 90°C

Belichtung: 10 s im Mask-Aligner durch das dünne Substrat belichten, auf dem sich die Nanokegel befinden.

Postbake: 90 s bei 90°C

Entwicklung: 1 Minute in MPA. Die Entwicklung erfolgt durch die Einlässe des Kanals. Abspülen in IPA.

Kanalgeometrie: Kanaltiefe wird durch die Schichtdicke des SU-8 bestimmt (zwischen $2\ \mu\text{m}$ und $20\ \mu\text{m}$). Kanaldurchmesser: $50\ \mu\text{m}$

9.3 Rezept Laser-Ablation

Lack: MAC (TCI Europe) in 4 %iger Lösung in MIBK, Verklumpungen herausfiltrieren.

Aufschleudern: 30 s bei 3000 rpm, ergibt etwa 80 nm. Dicke immer erst mit einem Profilometer überprüfen, und gegebenenfalls nachjustieren. Dicke der Lackschicht auf Höhe der verwendeten Kegel einstellen. 80 nm hohe Nanokegel sollten in eine etwa 80 nm dicke MAC-Schicht eingebettet werden. Dann 90 s bei 150 C auf der Heizplatte trocknen.

Laserablation: Durchgeführt am Raman Set-up der AG Prof. Schreiber. Verwendet wird der Nd:YAG Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm. Meist wurde das 100x Objektiv verwendet, das 50x ist aber auch möglich. Die Laserleistung wird mit dem $D = 0.3$ Graufilter verringert, was eine Laserleistung von etwa 6 mW vor den Optiken ergibt. Nach wenigen Sekunden Bestrahlung mit dem fokussierten Laser sind die Spitzen der Nanokegel freigelegt. Das Einsetzen des Ablationsprozesses kann durch Beobachtung der Lumineszenz überprüft werden (siehe Kapitel 7.1).

Sauerstoffplasma: Nach der Freilegung der Spitzen müssen für eine chemische Funktionalisierung noch mögliche Verunreinigungen von den Goldspitzen entfernt werden. Dazu wird die Probe für 10 s bei 100 W in ein Sauerstoffplasma gelegt (RIE).

Anbindung von MBA: MBA (Sigma Aldrich) kann durch seine Thiolgruppe gut an die Goldspitzen angebunden werden. Dazu wird das MBA (1 g) in Wasser (100 ml) gelöst. MBA ist nur schlecht darin löslich, weshalb anschließend größere Klumpen herausgefiltert werden. In diese Lösung wird die Probe für mindestens 2 Stunden eingelegt, und anschließend gründlich mit Wasser abgespült und im Ultraschallbad in Wasser gereinigt. Nun kann das MAC und die übrig gebliebenen Moleküle in Aceton entfernt werden. Das MBA kann nun im Ramanspektrometer nachgewiesen werden.

9.4 Andere Nanostrukturen: Capillary force assembly

Durch Kombination von Elektronenstrahlolithographie und Selbstorganisation können Goldkolloide zu interessanten Strukturen angesammelt werden. Die Form der Struktur wird dabei durch die Belichtung mit dem Elektronenstrahl bestimmt.

Der Prozess ist schematisch in Abbildung 9.1 dargestellt. Auf ein Glassubstrat, welches mit einer 50 nm dicken ITO-Schicht besputtert wurde, wird eine PMMA-Schicht aufgeschleudert. In diese PMMA-Schicht werden nun Strukturen, zum Beispiel Punkte oder Ringe, geschrieben, und die Probe entwickelt. Wird nun die Grenzschicht zwischen einer Kolloidlösung und Luft über ein so strukturiertes Feld geführt, lagern sich in den Strukturen Kolloide ab. Das Verschieben der Grenzschicht kann dabei beispielsweise durch Vertrocknen eines Kolloidtropfens und der daraus resultierenden Verkleinerung des Tropfenradius durchgeführt werden. Hat sich der Durchmesser des Tropfens der Kolloidlösung so weit verkleinert, dass sich das strukturierte Feld nicht mehr innerhalb des Tropfens befindet, wird der restliche Tropfen mit einer Pipette abgesaugt, um die verbleibenden Kolloide nicht auf der Probe zu verteilen.

Die Ablagerung der Kolloide in den Strukturen beruht auf dem sogenannten Pin-

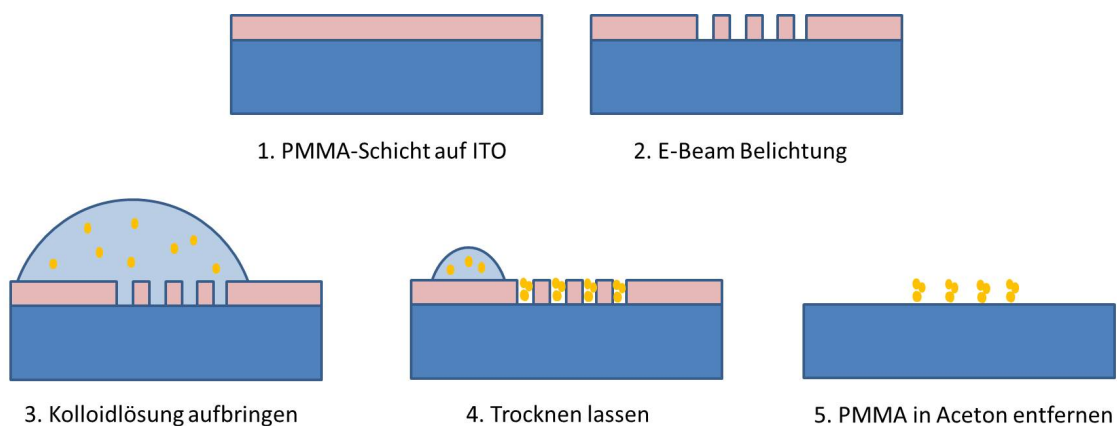


Abbildung 9.1: Schema zur Herstellung der Kolloidstrukturen.

ning der Grenzfläche des Tropfens (Abbildung 9.2 a)). Die Grenzfläche bleibt dabei

an den strukturierten Bereichen hängen, was dort zu einer vergrößerten Oberfläche, und damit zu einer erhöhten Verdampfung des Lösungsmittels (bei Goldkolloiden Wasser) führt. Dadurch strömen vermehrt Kolloide in den strukturierten Bereich und bleiben in den Vertiefungen zurück. Wesentlich hierfür ist, dass die wässrige Lösung der Kolloide einen sehr großen Kontaktwinkel zu der PMMA-Oberfläche hat. Nun kann das PMMA in Aceton entfernt werden. Die abgelagerten Strukturen sind dabei stabil genug um ihre Form zu behalten.

Abhängig von den belichteten Strukturen können so zum Beispiel Türme aus Kol-

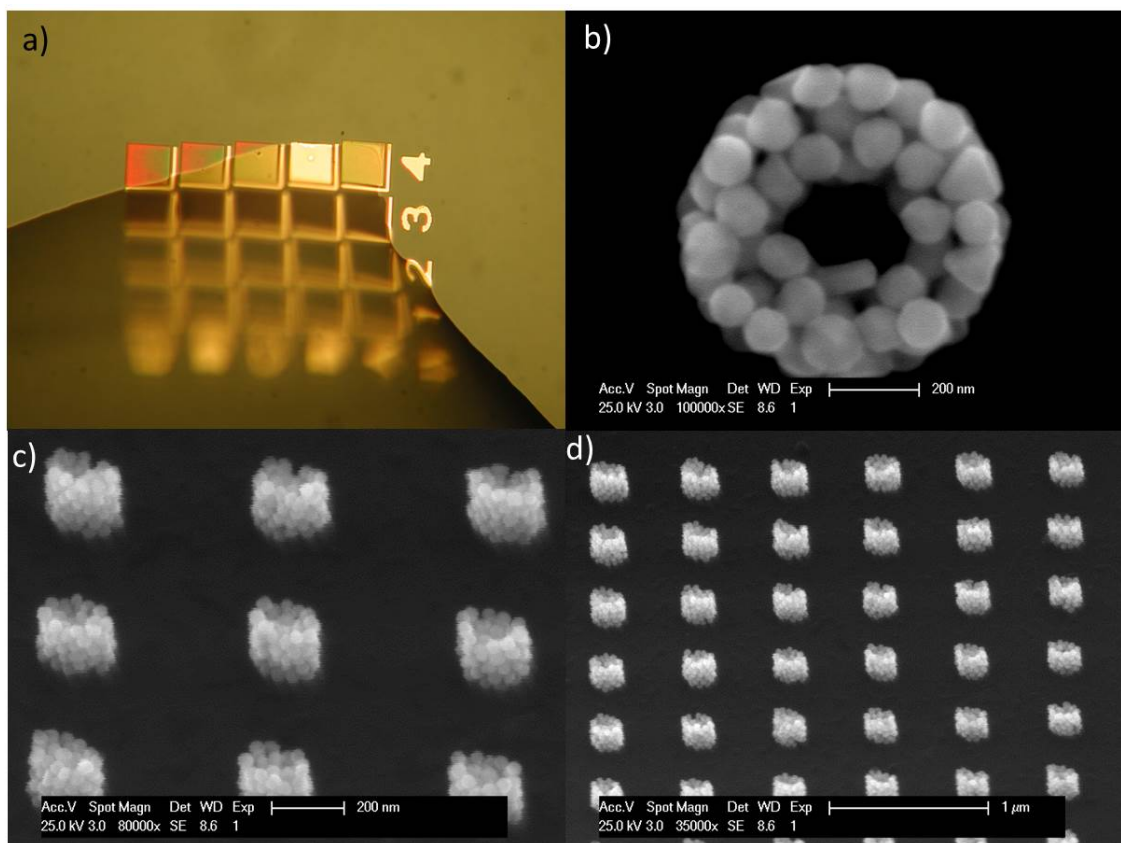


Abbildung 9.2: a) Lichtmikroskopisches Bild des Vertrocknungsvorgangs einer Kolloidlösung auf PMMA-Strukturen. b) Ring aus Gold-Kolloiden. c) und d) Türme aus Goldkolloiden

loiden oder Ringe aus Kolloiden erzeugt werden (Abbildung 9.2 b) bis d)). Die Höhe der Strukturen kann dabei durch die Höhe der Lackschicht beeinflusst werden. Die hergestellten Strukturen sind vor allem aufgrund der vielen darin enthaltenen

schmalen Lücken zwischen den Kolloiden interessant, da hier starke Nahfelder zu erwarten sind, was zum Beispiel für die Ramanspektroskopie interessant ist.

Die vorgestellte Methode könnte auch zur Positionierung von anderen Nanopartikeln genutzt werden. Dazu müsste an der gewünschten Stelle auf dem Substrat ein Loch in PMMA erzeugt werden (durch Belichtung oder FIB-Milling), wo dann Partikel abgelagert werden können. Erste Versuche zur Positionierung von magnetischen Nanopartikeln lieferten vielversprechende Ergebnisse.

Literaturverzeichnis

- [1] R. H. Ritchie. Plasma losses by fast electrons in thin films. *Phys. Rev.*, 106:874–881, Jun 1957.
- [2] C. J. Powell and J. B. Swan. Origin of the characteristic electron energy losses in aluminum. *Phys. Rev.*, 115:869–875, Aug 1959.
- [3] S. Hayashi and T. Okamoto. Plasmonics: visit the past to know the future. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 45:433001, Jul 2012.
- [4] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. *Applied Physics Letters*, 44(7):651–653, 1984.
- [5] D.L. Jeanmarie and R.P. van Duyne. Surface Raman spectroelectrochemistry, part 1: heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 84:1, 1977.
- [6] K. A. Willets and R. P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1):267–297, 2007. PMID: 17067281.
- [7] S.R. Emory and S. Nie. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 275:1102, 1997.
- [8] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, and I. Itzkan. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.*, 78:1667, 1997.

- [9] P. Englebienne. Use of colloidal gold surface plasmon resonance peak shift to infer affinity constants from the interactions between protein antigens and antibodies specific for single or multiple epitopes. *Analyst*, 123:1599, 1998.
- [10] G. Raschke, S. Kowarik, T. Franzl, C. Soennichsen, and T.A. Klar. Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering. *Nano Lett.*, 3:935, 2003.
- [11] A.J. Haes, L. Chang, W.L. Klein, and R.P. van Duyne. Detection of a biomarker for alzheimer’s disease from synthetic and clinical samples using a nanoscale optical biosensor. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:2264, 2005.
- [12] Monika Fleischer, Alexander Weber-Bargioni, M. Virginia P. Altoe, Adam M. Schwartzberg, P. James Schuck, Stefano Cabrini, and Dieter P. Kern. Gold nanocone near-field scanning optical microscopy probes. *ACS Nano*, 5(4):2570–2579, 2011.
- [13] Andreas Horrer, Christian Schaefer, Katharina Broch, Dominik A. Gollmer, Jan Rogalski, Julia Fulmes, Dai Zhang, Alfred J. Meixner, Frank Schreiber, Dieter P. Kern, and Monika Fleischer. Parallel fabrication of plasmonic nanocone sensing arrays. *Small*, 9(23):3987–3992, 2013.
- [14] M. Fleischer, C. Stanciu, F. Stade, J. Stadler, K. Braun, A. Heeren, M. Haffner, D. P. Kern, and A. J. Meixner. Three-dimensional optical antennas: Nanoco-nes in an apertureless scanning near-field microscope. *Applied Physics Letters*, 93(11):111114, 2008.
- [15] F. Stade, A. Heeren, M. Fleischer, and D.P. Kern. Fabrication of metallic nano-structures for investigating plasmon-induced field enhancement. *Microelectronic Engineering*, 84(5):1589 – 1592, 2007.
- [16] M. Fleischer, F. Stade, A. Heeren, M. Haeffner, K. Braun, C. Stanciu, R. Ehlich, J.K.H. Hoerber, A.J. Meixner, and D.P. Kern. Nanoco-nes on transparent substrates for investigations in scanning probe microscopes. *Microelectronic Engineering*, 86(4):1219 – 1221, 2009.

- [17] Marquardt C. W. Probing dielectrophoretic force fields with metallic carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 89:183117, 2006.
- [18] Ronald Pethig. Review article—dielectrophoresis: Status of the theory, technology, and applications. *Biomicrofluidics*, 4(2):022811, 2010.
- [19] Cheng Ping Luo, Andreas Heeren, Wolfgang Henschel, Monika Fleischer, and Dieter P. Kern. Contactless capturing of particles in liquid using pulsed alternating dielectrophoresis. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 24(6):3184 – 3187, 2006.
- [20] A. Heeren, C.P. Luo, W. Henschel, M. Fleischer, and D.P. Kern. Manipulation of micro- and nano-particles by electro-osmosis and dielectrophoresis. *Micro-electronic Engineering*, 84(5-8):1706 – 1709, 2007.
- [21] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. DeGruyter.
- [22] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Festkoerperphysik*. Oldenbourg, 2005.
- [23] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Principles of Nano-optics. Cambridge University Press, 2012.
- [24] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6:4370–4379, Dec 1972.
- [25] Andreas Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift fuer Physik*, 216(4):398–410, 1968.
- [26] E. Kretschmann and H. Raether. Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light. *Z. Naturforsch. A*, 23:2135, 1968.
- [27] Gustav Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908.
- [28] Paul L. Stiles, Jon A. Dieringer, Nilam C. Shah, and Richard P. Van Duyne. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 1(1):601–626, 2008. PMID: 20636091.

- [29] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21):4212–4217, 1999.
- [30] P. Alonso-González, P. Albella, F. Neubrech, C. Huck, J. Chen, F. Golmar, F. Casanova, L. E. Hueso, A. Pucci, J. Aizpurua, and R. Hillenbrand. Experimental verification of the spectral shift between near- and far-field peak intensities of plasmonic infrared nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.*, 110:203902, May 2013.
- [31] Jorge Zuloaga and Peter Nordlander. On the energy shift between near-field and far-field peak intensities in localized plasmon systems. *Nano Letters*, 11(3):1280–1283, 2011.
- [32] Shuming Nie and Steven R. Emory. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 275(5303):1102–1106, 1997.
- [33] C. Douketis, T.L. Haslett, Z. Wang, M. Moskovits, and S. Iannotta. Rough silver films studied by surface enhanced Raman spectroscopy and low temperature scanning tunnelling microscopy. *Progress in Surface Science*, 50(1-4):187 – 195, 1995.
- [34] Xiaoming Dou, Young Mee Jung, Zhuang-Qi Cao, and Yukihiro Ozaki. Surface-enhanced Raman scattering of biological molecules on metal colloid ii: Effects of aggregation of gold colloid and comparison of effects of pH of glycine solutions between gold and silver colloids. *Applied Spectroscopy*, 53(11):1440–1447, 1999.
- [35] Yong Yang, Liangming Xiong, Jianlin Shi, and Masayuki Nogami. Aligned silver nanorod arrays for surface-enhanced Raman scattering. *Nanotechnology*, 17(10):2670, 2006.
- [36] M. C. Netti, M. E. Zoorob, M. D. Charlton, P. Ayliffe, S. Mahnkopf, P. Stopford, K. Todd, John R. Lincoln, N. M. B. Perney, and J. J. Baumberg. Probing molecules by surface-enhanced Raman spectroscopy, 2006.

- [37] Kennedy BJ. Determination of the distance dependence and experimental effects for modified sers substrates based on self-assembled monolayers formed using alkanethiols. *J. Phys. Chem. B*, 103:3640, 1999.
- [38] Whitney AV. Localized surface plasmon resonance nanosensor: a high-resolution distance-dependence study using atomic layer deposition. *J. Phys. Chem. B*, 109:20522, 2005.
- [39] Michael R. Beversluis, Alexandre Bouhelier, and Lukas Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intra-band transitions. *Phys. Rev. B*, 68:115433, Sep 2003.
- [40] A. Mooradian. Photoluminescence of metals. *Phys. Rev. Lett.*, 22:185–187, Feb 1969.
- [41] Mona B. Mohamed, Victor Volkov, Stephan Link, and Mostafa A. El-Sayed. The ‘lightning’ gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. *Chemical Physics Letters*, 317(6):517 – 523, 2000.
- [42] Blanca H. Lapizco-Encinas and Marco Rito-Palomares. Dielectrophoresis for the manipulation of nanobioparticles. *ELECTROPHORESIS*, 28(24):4521–4538, 2007.
- [43] Michael P Hughes and Hywel Morgan. Dielectrophoretic trapping of single sub-micrometre scale bioparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(17):2205, 1998.
- [44] C. Zhang, K. Khoshmanesh, A. Mitchell, and K. Kalantar-zadeh. Dielectrophoresis for manipulation of micro/nano particles in microfluidic systems. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(1):401–420, 2010.
- [45] D. Bakewell. *Micro- and Nano-Transport of Biomolecules*. Bookboon.
- [46] Lifeng Zheng, Shengdong Li, Peter J. Burke, and James P. Brody. Towards single molecule manipulation with dielectrophoresis using nanoelectrodes. 1:437–440 vol.2, 2003.

- [47] F. Stade, A. Heeren, M. Fleischer, and D.P. Kern. Fabrication of metallic nanostructures for investigating plasmon-induced field enhancement. *Microelectronic Engineering*, 84(5-8):1589 – 1592, 2007.
- [48] Christian Schafer, Dominik A. Gollmer, Andreas Horrer, Julia Fulmes, Alexander Weber-Bargioni, Stefano Cabrini, P. James Schuck, Dieter P. Kern, and Monika Fleischer. A single particle plasmon resonance study of 3d conical nanoantennas. *Nanoscale*, 5:7861–7866, 2013.
- [49] M Fleischer, D Zhang, K Braun, S Jaeger, R Ehlich, M Haeffner, C Stanciu, J K H Hoerber, A J Meixner, and D P Kern. Tailoring gold nanostructures for near-field optical applications. *Nanotechnology*, 21(6):065301, 2010.
- [50] K.J. Bathe and P. Zimmermann. *Finite-Elemente-Methoden*. Springer Verlag, 2002.
- [51] Sopra database. www.spectra.com/sopra.html.
- [52] Mieplot. <http://www.philiplaven.com/mieplot.html>.
- [53] Juha M. Kontio, Hannu Husu, Janne Simonen, Mikko J. Huttunen, Juha Tommila, Markus Pessa, and Martti Kauranen. Nanoimprint fabrication of gold nanocones with 10 nm tips for enhanced optical interactions. *Opt. Lett.*, 34(13):1979–1981, Jul 2009.
- [54] M. Lieb and Alfred Meixner. A high numerical aperture parabolic mirror as imaging device for confocal microscopy. *Opt. Express*, 8(7):458–474, Mar 2001.
- [55] C. Soennichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, and P. Mulvaney. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 88:077402, Jan 2002.
- [56] Leif J. Sherry, Rongchao Jin, Chad A. Mirkin, George C. Schatz, and Richard P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms. *Nano Letters*, 6(9):2060–2065, 2006.
- [57] Emilie Ringe, Jeffrey M. McMahon, Kwonnam Sohn, Claire Cobley, Younan Xia, Jiaying Huang, George C. Schatz, Laurence D. Marks, and Richard P.

- Van Duyne. Unraveling the effects of size, composition, and substrate on the localized surface plasmon resonance frequencies of gold and silver nanocubes: A systematic single-particle approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(29):12511–12516, 2010.
- [58] C. Funston A. Wang H. Staleva H. Zou S. Mulvaney P. Xia Y. Hartland G.V. Hu, M. Novo. Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles: understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance. *J Mater Chem*, 18:1949–1960, 2008.
- [59] Emilie Ringe, Jian Zhang, Mark R. Langille, Kwonnam Sohn, Claire Cobley, Leslie Au, Younan Xia, Chad A. Mirkin, Jiaying Huang, Laurence D Marks, and Richard P Van Duyne. Effect of size, shape, composition, and support film on localized surface plasmon resonance frequency: A single particle approach applied to silver bipyramids and gold and silver nanocubes. *MRS Proceedings*, 1208, 1 2009.
- [60] R. Dorn, S. Quabis, and G. Leuchs. Sharper focus for a radially polarized light beam. *Phys. Rev. Lett.*, 91:233901, Dec 2003.
- [61] Rui He, Irene Dujovne, Liwei Chen, Qian Miao, Cyrus F. Hirjibehedin, Aron Pinczuk, Colin Nuckolls, Christian Kloc, and Arza Ron. Resonant raman scattering in nanoscale pentacene films. *Applied Physics Letters*, 84(6):987–989, 2004.
- [62] G.M. Hwang, Lin Pang, E.H. Mullen, and Y. Fainman. Plasmonic sensing of biological analytes through nanoholes. *Sensors Journal, IEEE*, 8(12):2074–2079, 2008.
- [63] Irene Fernandez-Cuesta, Anna Laura Palmarelli, Xiaogan Liang, Jingyu Zhang, Scott Dhuey, Deirdre Olynick, and Stefano Cabrini. Fabrication of fluidic devices with 30 nm nanochannels by direct imprinting. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 29(6):06F801, 2011.

- [64] I-Hsien Chou, Melodie Benford, Hope T. Beier, Gerard L. Cote, Miao Wang, Nan Jing, Jun Kameoka, and Theresa A. Good. Nanofluidic biosensing for β -amyloid detection using surface enhanced raman spectroscopy. *Nano Letters*, 8(6):1729–1735, 2008. PMID: 18489171.
- [65] S.L. Kakani. *Material Science. New Age International*, 445, 2006.
- [66] Lifeng Zheng, James P. Brody, and Peter J. Burke. Electronic manipulation of dna, proteins, and nanoparticles for potential circuit assembly. *Biosensors and Bioelectronics*, 20(3):606 – 619, 2004. Optical Biosensing.
- [67] A. von Hippel. Dielectric materials and applications. *Technology Press*, 1995.
- [68] C. Schaefer, D.P. Kern, and M. Fleischer. Capturing molecules with plasmonic nanotips in microfluidic channels by dielectrophoresis. *Lab Chip*.
- [69] Markus Pfeiffer, Klas Lindfors, Christian Wolpert, Paola Atkinson, Mohamed Benyoucef, Armando Rastelli, Oliver G. Schmidt, Harald Giessen, and Markus Lippitz. Enhancing the optical excitation efficiency of a single self-assembled quantum dot with a plasmonic nanoantenna. *Nano Letters*, 10(11):4555–4558, 2010.
- [70] Jia-Yaw Chang, Huimeng Wu, Hui Chen, Yong-Chien Ling, and Weihong Tan. Oriented assembly of au nanorods using biorecognition system. *Chem. Commun.*, pages 1092–1094, 2005.
- [71] Won Min Park, Bong Gill Choi, Yun Suk Huh, Won Hi Hong, Sang Yup Lee, and Tae Jung Park. Facile functionalization of colloidal gold nanorods by the specific binding of an engineered protein that is preferred over ctab bilayers. *ChemPlusChem*, 78(1):48–51, 2013.
- [72] Aude L. Lereu, Jacob P. Hoogenboom, and Niek F. van Hulst. Gap nanoantennas toward molecular plasmonic devices. *International Journal of Optics*, 2012(502930), 2012.
- [73] D G de Oteyza, P N Perera, M Schmidt, M Falch, S D Dhuey, B D Harteneck, A M Schwartzberg, P J Schuck, S Cabrini, and D L Olynick. Sub-20 nm

- laser ablation for lithographic dry development. *Nanotechnology*, 23(18):185301, 2012.
- [74] Tobias Geldhauser, Shintarou Ikegaya, Andreas Kolloch, Naoki Murazawa, Kosei Ueno, Johannes Boneberg, Paul Leiderer, Elke Scheer, and Hiroaki Misawa. Visualization of near-field enhancements of gold triangles by nonlinear photopolymerization. *Plasmonics*, 6(2):207–212, 2011.
- [75] Naoki Murazawa, Kosei Ueno, Vygantas Mizeikis, Saulius Juodkasis, and Hiroaki Misawa. Spatially selective nonlinear photopolymerization induced by the near-field of surface plasmons localized on rectangular gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(4):1147–1149, 2009.
- [76] Christophe Hubert, Anna Rumyantseva, Gilles Lerondel, Johan Grand, SergeÃ Kostcheev, Laurent Billot, Alexandre Vial, Renaud Bachelot, Pascal Royer, Shih-hui Chang, Stephen K. Gray, Gary P. Wiederrecht, and George C. Schatz. Near-field photochemical imaging of noble metal nanostructures. *Nano Letters*, 5(4):615–619, 2005.

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei...

...Prof. Monika Fleischer für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit, für ihre Hilfe durch ihr Fachwissen aber auch für ihre freundliche, offene Art.

...Prof. Kern für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und seine stets hilfreichen Tips, Kommentare und Denkanstöße.

...Prof. Schreiber für die Begutachtung dieser Arbeit.

...der Kegeltruppe für die immer sehr gute Zusammenarbeit, lehrreiche Diskussionen und ein freundliches, positives Arbeitsklima.

...dem Rest der Arbeitsgruppe Kern für die hilfreiche, kollegiale Zusammenarbeit.

...bei der AG Prof. Schreiber für die gute Zusammenarbeit bezüglich Pentacen und Raman-Messungen.

...bei der AG Prof. Meixner für die gute Zusammenarbeit bezüglich der optischen Charakterisierung der Nanokegel.

...beim Sekretariat der Angewandten Physik.