

Lineare und nichtlineare optische Eigenschaften von asymmetrischen Nanostrukturen und Oligomeren

DISSERTATION

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

vorgelegt von
CHRISTOPH DRESER
aus Bad Tölz

Tübingen
2019

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

Tag der mündlichen Qualifikation: 28.02.2020

Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Monika Fleischer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Jannik Meyer

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	PLASMONIK	7
2.1	Mikroskopische Maxwell-Gleichungen	7
2.2	Maxwell-Gleichungen in Materie	8
2.3	Lineare und nicht-lineare Polarisation	9
2.4	Wellengleichung	9
2.5	Optische Eigenschaften von Metallen	10
2.6	Drude-Sommerfeld-Modell	10
2.7	Ponderomotorische Kraft	13
2.8	Lokalisierte Oberflächenplasmonen	13
2.8.1	Quasistatische Näherung	14
2.8.2	Zerfall eines Plasmons	17
2.8.3	Plasmonenhybridisierung	18
2.9	Zusammenfassung	19
3	OPTISCHE ANTENNEN	21
3.1	Greensche Funktion	21
3.2	Eigenschaften einer optischen Antenne	24
3.3	Zusammenfassung	26
4	NICHTLINEARE MIKROSKOPIE PLASMONISCHER NANO- STRUKTUREN	27
4.1	Nichtlineare Optik	27
4.2	Nichtlineare Plasmonik	29
4.3	Nichtlineare Eigenschaften von Nanostrukturen	29
4.4	Nichtlineare CVB-Mikroskopie von plasmonischen Na- nostrukturen	30
4.5	Zusammenfassung	32
5	METHODEN	35
5.1	Messaufbauten	35
5.1.1	Transmissionsaufbau	35
5.1.2	SHG-Rastermikroskop	36
5.2	Simulationen	39
5.2.1	Lineare Simulationen mit MNPBEM	39
5.2.2	Nichtlineare Simulation mit COMSOL Multiphy- sics [®]	42
6	SCHRÄGE KEGEL	43
6.1	Kegel als Optische Antennen	43
6.2	Anwendungen für Nanokegel	45
6.3	Warum schräge Kegel?	46
6.4	Fabrikationsmöglichkeiten schräger Nanostrukturen	47
6.5	Schräge plasmonische Nanosäulen und -kegel in der Literatur	48
6.6	Geometrie eines schrägen Kegels	51

INHALTSVERZEICHNIS

6.7	Entwickelte Herstellungsmethoden schräger Kegel	51
6.7.1	Ätzen	51
6.7.2	Aufdampfen	54
6.7.3	Vergleich der beiden Herstellungsprozesse	57
6.8	Optische Charakterisierung	62
6.8.1	Lineare optische Eigenschaften	62
6.8.2	Nichtlineare optische Eigenschaften	77
6.9	Zusammenfassung	84
6.10	Ausblick	86
7	KOLLEKTIVE EFFEKTE DER SHG IN OLIGOMEREN	87
7.1	SHG in plasmonischen Oligomeren	87
7.2	Lineare optische Eigenschaften von Goldstäbchen	88
7.3	Fabrikation	89
7.4	Geometrie der Oligomere	89
7.5	Nichtlineare Eigenschaften der Oligomere	90
7.6	Ursprung der SHG der Oligomere	102
7.7	Zusammenfassung	110
7.8	Ausblick	112
8	BEARBEITUNG VON NANOSTRUKTUREN DURCH HELIUMIONEN- INDUZIERTES SPUTTERN	115
8.1	Das Heliumionenmikroskop	115
8.2	Bearbeitung von Nanostrukturen	116
8.3	Erste Ergebnisse	117
8.4	Zusammenfassung und Ausblick	119
9	FAZIT	121
A	ERGÄNZUNGEN ZUR ELEKTRONENSTRAHLLITHOGRAPHIE	125
A.1	Herleitung der Punktbelichtungsverteilungsfunktion	125
A.2	Wertigkeit der Fits	126
B	ANFITTEN DER EXTINKTIONSSPEKTREN	129
C	PROZESSPARAMETER UND HERSTELLUNGSVERFAHREN	133
C.1	Substratreinigung	133
C.2	Schräge Nanokegel	134
C.2.1	Ätzprozess	134
C.2.2	Aufdampfprozess	135
C.3	Oligomere	136
C.4	Entwicklertemperatur	137
C.5	Heliumionenätzen	137

EINLEITUNG

Bereits seit über 2000 Jahren wird die Wechselwirkung von Licht mit Nanostrukturen von Menschen genutzt. Zum Beispiel wurde schon von den Römern der Glasschmelze Gold oder Silber beigemischt, um farbiges Glas zu erhalten. Noch heute zeugen Glasmalereien in Jahrhunderte alten Kathedralen und Kirchen [1, 2] oder Lüsterkeramiken aus dem Orient [3] von dieser Kunst. Das berühmteste Beispiel ist der Lycurgus Becher [4, 5]: die Basis dieser physikalischen Effekte bilden die lokalisierten Oberflächen-Plasmonen.

Diese Oberflächen-Plasmonen wurden 1957 von Rufus Ritchie vorhergesagt [6] und in den darauf folgenden Jahrzehnten intensiv untersucht [7–9]. Während Ritchie noch die Anregung der Oberflächen-Plasmonen durch schnelle Elektronen beschrieb, entwickelte Kretschmann Anfang der 1970er Jahre eine Methode um mittels Licht Oberflächen-Plasmonen anzuregen und die optischen Konstanten von Metallen zu bestimmen [10]. Dabei wird auf einem Prisma eine mehrere zehn Nanometer dicke Metallschicht aufgebracht und die winkelhängige Reflektivität gemessen.

Die Oberflächen-Plasmonen-Resonanzspektroskopie wurde im Laufe der Zeit zu einem der wichtigsten Messverfahren in der Biosensorik [11–13]. Dabei wird die Abhängigkeit des Winkels der minimalen Reflektivität vom Brechungsindex des Umgebungsmaterials ausgenutzt. Somit ist es zum Beispiel möglich das Bindungsverhalten von Arzneimitteln zu untersuchen [14, 15].

Plasmonen in Metallen oszillieren mit der selben Frequenz, mit welcher sie angeregt wurden [16]. Diese Schwingungen breiten sich in einem Metallfilm aus [17]. Die große Hoffnung in der anwendungsorientierten Forschung besteht darin, neuartige Bauelemente zu entwickeln, deren Größen den bereits in der Halbleitertechnologie bekannten Strukturen entsprechen, die aber mit der Frequenz der Plasmonen schalten [18–20]. Diese neuartigen Bauelemente würden dann mit Frequenzen im Terahertzbereich arbeiten und die Größenbeschränkung von photonischen Bauelementen umgehen. Des Weiteren ist mit plasmonischen Bauelementen ein Einzel-Photon-Transistor möglich [21] sowie die Schaltung von Transistoren mit Licht [22].

Betrachtet man nun einen Gold-Nanopartikel in der Größenordnung von ungefähr hundert Nanometern [23], kann sich in diesem das Plasmon nicht ausbreiten. Solch ein System ist vergleichbar mit einem extern angetriebenen harmonischen Oszillator und weist entsprechend auch ein resonantes Verhalten auf [24]. Dieser Nanopartikel kann als eine optische Antenne betrachtet werden: er empfängt

und sendet Licht aus [25–27]. So kann zum Beispiel eine Yagi-Uda-Antenne die omnidirektionale Abstrahlung eines Quantendots in eine gewünschte Richtung lenken [28].

Die Elektronen, welche durch das externe elektrische Feld ausgelenkt werden, erzeugen durch Akkumulation an der Oberfläche ein elektrisches Nahfeld [29, 30]. Dieses ist umso stärker je kleiner die Rundungen der Nanostruktur sind. Das bedeutet an Kanten, Ecken und Spitzen [31, 32] tritt eine sehr hohe Nahfeldverstärkung auf. Aber auch Kavitäten weisen hohe Nahfelder auf [33, 34], welche um bis zu drei Größenordnungen verstärkt und auf einen Bereich von teilweise wenigen Kubiknanometern konzentriert werden.

Als plasmonisch aktive Metalle im optischen Bereich eignen sich vor allem Gold [35–37], Silber [38–40], Aluminium [41–43], Palladium [44, 45] und Kupfer [46–48]. Aber auch deren Legierungen sind geeignet [49, 50]. Die Anforderungen an ein Metall sind in vielerlei Hinsicht hoch. Beispielsweise muss es die Fröhlich-Bedingung [51]

$$\Re[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m \quad (1.1)$$

erfüllen. Diese basiert auf der einfachen Annahme, dass sich ein sphärischer Nanopartikel in einem quasistatischen elektrischen Feld befindet und das induzierte Dipolmoment maximal wird. Dafür muss der Realteil der dielektrischen Funktion des Metalls den Wert -2 mal des ihn umgebenden Dielektrikums annehmen. Die dielektrische Funktion ist spezifisch für das jeweilige Metall und frequenzabhängig. Deshalb sind Nanostrukturen der jeweiligen Metalle in verschiedenen Frequenz- bzw. Wellenlängenbereichen resonant [52]. Eine weitere wichtige Voraussetzung für das Metall ist, dass es chemisch inert ist, dies ist vor allem für spätere Anwendungen wichtig. Gold und Palladium sind Edelmetalle und somit reaktionsträge. Silber dagegen reagiert mit den in der Umgebungsluft vorhandenen Schwefelverbindungen und sulphurisiert [53, 54]. Dies verhindert viele Anwendungen oder es erfordert eine chemisch inerte Schutzschicht wie eine nur wenige Nanometer dünne Aluminiumoxidschicht [55] oder eine Monolage Graphen [56]. Aluminium dagegen reagiert sofort mit dem in der Atmosphäre vorhandenen Sauerstoff und bildet an der Oberfläche der Nanopartikel schon nach wenigen Stunden eine ca. 2 nm dicke Oxidschicht aus [41]. Diese schützt den Nanopartikel vor einer weiteren Degeneration. Eine weitere wichtige Voraussetzung für das Metall ist, dass es für die in der Nanotechnologie verwendeten Herstellungsprozesse benutzt werden kann. Hier spielt natürlich der Schmelzpunkt sowie die Ätzrate unter Ionenbeschuss eine Rolle.

Möchte man nicht nur die Anbindung eines Moleküls, wie Eingangs erwähnt, sondern auch dessen chemische Zusammensetzung entschlüsseln, eignet sich die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie [57]. Dabei wird die Raman-Streuung von Molekülen durch die Anwesenheit der Nanostrukturen verstärkt [58]. Dies wurde in

den 70er Jahren zuerst an aufgerauten Silberelektroden nachgewiesen [59–61]. Diese Verstärkung korreliert unter anderem auch mit der Nahfeldverstärkung. Deswegen werden große Anstrengungen unternommen, Geometrien zu finden und herzustellen, welche das Raman-signal von Molekülen verstärken und bestehende Verstärkungsfaktoren weiter zu übertreffen. Somit ist es sogar möglich einzelne Moleküle zu detektieren [62, 63].

Der sehr große Absorptionsquerschnitt von plasmonischen Nanopartikeln wird auch in der Tumorthherapie genutzt [64]. Funktionalisierte Gold-Nanokügelchen, die an Krebszellen binden, werden durch kurze Infrarot-Laserpulse erhitzt und die lokal erhöhte Temperatur führt daraufhin zur Apoptose der Krebszellen [65]. Diese Anwendung zeigt wiederum die Schwäche der Plasmonik: die resistiven Verluste, die für die Wärmeentwicklung verantwortlich sind, verhindern Anwendungen, die auf eine hohe Effizienz optimiert werden sollen, selbst für Metalle wie Gold und Silber [66]. Deshalb erscheint eine angedachte Integration neuartiger plasmonischer Bauelemente in Computerchips oder in Kommunikationschips derzeit als unmöglich.

Nichtsdestotrotz hat die Plasmonik in den letzten Jahren einen enormen Schub erfahren. Die Fortschritte in der Nanostrukturierung [67], die unter anderem durch Entwicklungen in der Halbleiterindustrie angetrieben werden und die Möglichkeit metallische Nanopartikel in nahezu beliebiger Geometrie chemisch zu synthetisieren [68, 69], ermöglichen tiefer gehende Grundlagenforschung [70, 71] und neue Anwendungen. Eben diesen Anwendungen, die keine hohe Effizienz aufweisen müssen, sind quasi keine Grenzen gesetzt, wie beispielsweise in der zuvor erwähnten Krebstherapie oder der Biosensorik.

Eines der zentralen Argumente für die Plasmonik ist die Möglichkeit, mit metallischen Nanostrukturen das elektrische Feld des Lichts auf wenigen Kubiknanometern zu konzentrieren und um mehrere Größenordnungen zu verstärken [34]. Diese Nahfelderhöhung ist vor allem an Geometrien und in Bereichen vorzufinden, an denen eine Akkumulation von freien Elektronen auftritt. Ein Beispiel hierfür ist die Spitze eines Nanokegels [72]: durch angeregte lokalisierte Plasmonen wird das elektrische Nahfeld an der Spitze verstärkt, und die exponierte Lage erleichtert zum Beispiel die Anbindung von Molekülen [73] oder Quantendots [74] an die Spitze. Somit eignen sich Nanokegel sehr gut zur Verwendung als plasmonische Strukturen in Sensorsystemen. Einerseits wird an der Spitze eine sehr hohe Nahfeldverstärkung erreicht und andererseits ist die exponierte Spitze für potentielle Analyten sehr gut zugänglich.

Die Tendenz zur immer weiteren Verkleinerung von Chips und Sensoren und deren Integration in komplexe Systeme, wie zum Beispiel Lab-on-a-Chip [75–77], führt dazu, dass auch optische Komponenten immer weiter verkleinert werden müssen. Ein Problem stellt da-

bei die Anregung des lokalisierten Plasmons dar. Die Auslenkung der Elektronen erfolgt parallel zum Vektor des externen elektrischen Feldes. Für einen Kegel bedeutet dies, dass die optimale Anregung der Spitze durch ein Photon, dessen elektrisches Feld parallel zur Achse bzw. senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet ist, bewirkt wird [72]. Dies erfordert einen möglichst hohen Einfallswinkel des Lichts. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von fokussierten radial polarisierten Laserstrahlen, die senkrecht auf die Probe treffen und im Fokus ein starkes elektrisches Feld orthogonal zur Substratoberfläche aufweisen [78]. Diese Methoden widersprechen aber dem Wunsch nach einer möglichst hohen Integration. Einerseits bedeutet eine seitliche Beleuchtung Platzverbrauch in lateraler Richtung und andererseits die Verwendung von Objektiven und radial polarisierten Lasermoden einen generell sehr hohen Platzbedarf. Nötig ist also eine kegelähnliche Struktur, die eine transversale (in-plane) Anregung in eine longitudinale (out-of-plane) Plasmonschwung transformiert. Dies kann unter anderem durch das Anfügen eines Stegs an die Basis eines Kegels erreicht werden [79, 80].

Als geeignete Strukturen wurden im Rahmen dieser Arbeit schräge Kegel, deren Spitzen sich nicht mehr über dem Mittelpunkt der Basis befinden, eingeführt, Herstellungsprozesse entwickelt und deren optische Eigenschaften untersucht. Mittels Simulationen wurde gezeigt, dass das elektrische Feld an der Spitze bei einer transversalen Anregung verstärkt wird. Verifiziert wurde die Anregung mittels Transmissionsspektroskopie. Weitergehende Simulationen offenbarten, dass sich durch die Neigung der Kegellachse auch das Dipolmoment des Spitzenplasmons neigt und dieses somit mit transversalen Komponenten angeregt werden kann. Diese Ergebnisse wurden mittels SHG-Rasterscan-Mikroskopie gerader und schräger Kegel verifiziert.

*Second Harmonic
Generation (SHG)
beschreibt die
Anregung der
zweiten
Harmonischen der
Fundamentalfre-
quenz*

Letztere Untersuchungsmethode ist eine innovative Mikroskopietechnik zur Untersuchung von Materie und eignet sich auch für die Untersuchung von Gewebe [81, 82] oder plasmonischen Nanostrukturen [83]. Die hohen Nahfelder, welche bei resonanter Anregung durch die freien Elektronen in Nanostrukturen erzeugt werden, führen zu einer Verstärkung der schwachen nicht-linearen optischen Wechselwirkungen [84, 85]. Zu den nicht-linearen optischen Prozessen, die in plasmonischen Nanostrukturen auftreten, zählen unter anderem Second-Harmonic-Generation [86–88], Third-Harmonic-Generation [89, 90], Vier-Wellen-Mischung [91] und Zwei-Photonen-Photolumineszenz [92]. Im Folgenden wird sich nur auf die SHG konzentriert. In den letzten Jahren wurden plasmonische Einzelnanostrukturen [86] sowie Arrays aus Nanostrukturen [93, 94] intensiv untersucht. Die optischen Eigenschaften von Oligomeren wurden hingegen nur im linearen Regime untersucht [95, 96]. Ein Teil dieser Arbeit war es auch, das nicht-lineare optische Verhalten von radial und azimuthal angeordnete

ten Nanostäbchen zu untersuchen. Dazu wurden Oligomere mit unterschiedlicher Anzahl an Stäbchen hergestellt und mittels der SHG-Rasterscan-Mikroskopie untersucht und entsprechende Simulationen durchgeführt. Es zeigte sich, dass das Signal der radialen Oligomere mit zunehmender Stäbchenanzahl ansteigt, während das der azimuthalen Oligomere abnimmt. Bei Letzteren führt die Kopplung der Nanostrukturen zu einer Verschiebung des Resonanzpeaks und zu einem Verschwinden des Nahfeldes bei der SHG-Wellenlänge. Des Weiteren führt die destruktive Interferenz der phasenverschobenen Nahfelder zu einem Verstummen im Fernfeld. Die Summe aus diesen Effekten führt dazu, dass die kollektiven Effekte das SHG-Signal verstummen lassen.

Das Rennen um die immer hochauflösendere und oberflächensensitivere Abbildung von Materie hat 2006 das Helium-Ionen-Mikroskop hervorgebracht [97, 98]. Hierzu wird ein Helium-Ionen-Strahl, der auf unter einen Nanometer fokussiert wird, über die Probe gerastert, die gestreuten Sekundärelektronen detektiert und ein Bild rekonstruiert [99]. Aufgrund der Masse der Helium-Ionen wird auch ein Impuls übertragen, was dazu führt, dass auch Materie abgetragen wird [100]. Somit ist es möglich, Nanostrukturen im Bereich von wenigen Nanometern zu strukturieren [101, 102]. Dies eröffnet neue Strukturierungsverfahren und neue Geometrien, welche mit klassischen Bottom-up- oder Top-down-Methoden nicht zugänglich sind [67]. Es ist praktisch in-situ möglich die Strukturierung zu beobachten. Dazu wird ein Bild aufgenommen und in dieses CAD-ähnlich die gewünschte Struktur oder Modifikation eingezeichnet. Der Heliumionenstrahl rastert nun die gewünschten Bereiche ab und trägt dabei die Metallatome ab. Im Anschluss kann wieder ein Bild aufgenommen und das Ergebnis bewertet werden. Der Geometrie optischer Antennen sind damit keine Grenzen gesetzt. Es können Einzelpartikel, welche zuvor mittels eines Lift-Off-Prozesses hergestellt wurden, modifiziert werden, aber auch in eine Goldschicht können Geometrien übertragen werden. Das Heliumionenmikroskop hat erst vor wenigen Jahren Einzug in die Fabrikation und Modifikation von Nanostrukturen gehalten, daher sind Forschungsergebnisse zu hochauflösend hergestellten plasmonischen Nanostrukturen rar. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit erste Tests zur dreidimensionalen Strukturierung von Nanostrukturen durchgeführt. Nanokegel aus Gold wurden mittels konventioneller Methoden [78] hergestellt und dann mit dem Heliumionenstrahl bearbeitet.

Im weiteren Verlauf dieser Dissertationsschrift werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Plasmonik dargestellt, darauf aufbauend wird das Prinzip der optischen Antenne in Kapitel 3 erläutert. Die Grundlagen der SHG-Mikroskopie werden in Kapitel 4 gelegt. Nach diesen einführenden Kapiteln werden die verwendeten Untersuchungs- sowie Simulationsmethoden erläutert, in den folgenden vier Kapiteln

die Forschungsergebnisse dargelegt. Begonnen wird dabei mit den umfangreichen Vorarbeiten zur Optimierung der Elektronenstrahlithographie in Kapitel ??, gefolgt von der Herstellung und Charakterisierung schräger Kegel in Kapitel 6. Auf dieses folgt die Untersuchung der kollektiven Effekte der SHG in plasmonischen Oligomeren in Kapitel 7. Die Ergebnisse zur dreidimensionalen nanoskaligen Manipulation der Nanokegel in Kapitel 8 bilden den Abschluss. Aufgrund der doch teilweise sehr unterschiedlichen Nanostrukturgeometrien und Untersuchungsmethoden enthält jedes Kapitel eine Zusammenfassung. Den Abschluss der Thesis bildet ein Fazit zur gesamten Arbeit.

Plasmonik beschreibt die Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern mit den freien Elektronen in Metallen. Die kollektiven Oszillationen der Dichte der freien Elektronen werden von der elektrischen Feldkomponente elektromagnetischer Wellen angeregt. Zunächst werden die Maxwell-Gleichungen eingeführt, anschließend wird ein Bogen vom Drude-Sommerfeld-Modell, das ein einfaches Modell für das Verhalten von Elektronen in Metallen ist, bis zur Anregung und dem Zerfall lokalisierter Oberflächenplasmonen-Polaritonen gespannt.

Dieses Kapitel basiert weitestgehend auf [25, 51, 103–105].

2.1 MIKROSKOPISCHE MAXWELL-GLEICHUNGEN

Die nach James Clerk Maxwell benannten Maxwell-Gleichungen beschreiben die Phänomene des Elektromagnetismus. Sie stellen einen Zusammenhang zwischen elektrischen und magnetischen Feldern sowie vorhandenen elektrischen Strömen und Ladungen her. Die vier Gleichungen werden einzeln eingeführt und deren physikalischer Inhalt in Worten beschrieben.

GAUSSSCHES GESETZ

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\rho(\vec{r}, t)}{\epsilon_0} \quad (2.1)$$

Das Gaußsche Gesetz verknüpft das elektrische Feld \vec{E} mit der elektrischen Ladung ρ . Elektrische Ladungen sind die Quelle elektrischer Felder. Mit zunehmenden Ladungen nimmt auch die Divergenz elektrischer Feldlinien zu.

GAUSSSCHES GESETZ FÜR MAGNETFELDER

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

Das Gaußsche Gesetz für Magnetfelder besagt, dass magnetische Felder nicht divergieren und die magnetische Flussdichte quellenfrei ist. Magnetische Monopole existieren daher nicht.

Ein Polariton entsteht durch starke Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit einem angeregten Zustand und zählt zu den Quasiteilchen.

INDUKTIONSGESETZ

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

Das Induktionsgesetz beschreibt, dass zeitliche Änderungen im magnetischen Feld zu einem elektrischen Wirbelfeld führen. Das Minuszeichen führt zur Lenzschen Regel.

ERWEITERTES DURCHFLUTUNGSGESETZ

$$\nabla \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{j}(\vec{r}, t) + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.4)$$

Maxwell erweiterte das Durchflutungsgesetz (Amperesches Gesetz) um einen Verschiebestrom. Damit führen elektrische Ströme zu einem magnetischen Wirbelfeld.

ρ und \vec{j} beschreiben die Ladungs- bzw. Stromdichte, ϵ_0 und μ_0 sind die elektrische bzw. magnetische Feldkonstante. Für die mikroskopischen Maxwell-Gleichungen muss jeder Ladungsträger einzeln berücksichtigt werden. Dies verkompliziert die Beschreibung der Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Materie.

2.2 MAXWELL-GLEICHUNGEN IN MATERIE

Die makroskopischen Maxwell-Gleichungen berücksichtigen die Antwort von Materie auf elektrische und magnetische Felder. Mikroskopische und quantenmechanische Eigenschaften bzw. Prozesse werden über einen Ort gemittelt und zur Polarisation \vec{P} und Magnetisierung \vec{M} zusammengefasst. Die Polarisation beschreibt die Verschiebung von elektrischen Ladungen in nichtleitenden Materialien. Dabei wird die Elektronenhülle (gebundene Elektronen) gegenüber dem Atomrumpf in der Größenordnung von einem Atomabstand verschoben.

Die Verschiebung der freien, ungebundenen Elektronen in einem elektrischen Leiter wird Influenz genannt.

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t)_{ext} \quad (2.5)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.6)$$

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

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t)_{ext} + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.8)$$

Aus den Maxwellgleichungen ergibt sich auch die Ladungserhaltung. Dazu wird die Divergenz von Gleichung 2.8 betrachtet. Die Divergenz einer Rotation ist Null und durch das Einfügen der Beziehung aus Gleichung 2.6 folgt:

$$\nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t)_{ext} + \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)_{ext}}{\partial t} = 0 \quad (2.9)$$

Für Anwendungen ist vor allem die Wechselwirkung der elektrischen und magnetischen Felder mit Materie interessant. Die mikroskopischen Dipolmomente $\vec{p}_i(\vec{r}, t)$ erzeugen in Summe eine makroskopische Polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t) = \sum_i \vec{p}_i(\vec{r}, t)$.

Die Beobachtungsgrößen in Materie sind die elektrische Flussdichte

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (2.10)$$

und die magnetische Feldstärke

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \mu_0^{-1} \vec{B}(\vec{r}, t) - \vec{M}(\vec{r}, t). \quad (2.11)$$

Hierbei beschreibt \vec{M} die Magnetisierung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und μ_0 die magnetische Permeabilität des Vakuums.

2.3 LINEARE UND NICHT-LINEARE POLARISATION

Die makroskopische Polarisation entsteht aus der Summe der induzierten mikroskopischen Dipolmomente. Diese rühren daher, dass gebundene Elektronen durch das externe elektrische Feld verschoben werden. Ungebundene Elektronen tragen zur Ladung ρ bei. Die Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke \vec{E} ist anisotrop und nicht-linear:

$$P_i = \epsilon_0 \left[\sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right] \quad (2.12)$$

Die elektrische Suszeptibilität $\chi^{(i)}$ ist ein Tensor (i+1)-Stufe. Werte für $\chi^{(2)}$ und höherer Ordnung sind im Vergleich zu $\chi^{(1)}$ sehr klein und spielen erst bei sehr großen elektrischen Feldstärken eine Rolle. Deswegen wird in diesem Abschnitt angenommen, dass die Polarisation linear sei und erst später wird auf die Nichtlinearität eingegangen.

2.4 WELLENGLEICHUNG

Aus den Maxwell-Gleichungen und den Beziehungen für \vec{P} und \vec{M} lassen sich die beiden inhomogenen Wellengleichungen [104]

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{j} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \nabla \times \vec{M} \right) \quad (2.13)$$

$$\nabla \times \nabla \times \vec{H} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = \nabla \times \vec{j} + \nabla \times \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{M}}{\partial t^2} \quad (2.14)$$

herleiten. Es wurde die Lichtgeschwindigkeit $c = (\sqrt{\epsilon_0 \mu_0})^{-1}$ eingeführt. Die Wellengleichungen beschreiben die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen, welche von den Quellladungen und Quell-

strömen erzeugt werden. Der Term in der Klammer auf der rechten Seite von Gleichung 2.13 beschreibt die totale Stromdichte

$$\vec{j}_t = \vec{j}_s + \vec{j}_c + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \nabla \times \vec{M} \quad (2.15)$$

mit der Quellstromdichte \vec{j}_s und der Leitungsstromdichte $\vec{j}_c = \sigma \vec{E}$ deren Summe gleich \vec{j} ist. $\frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$ beschreibt die Polarisationsstromdichte und $\nabla \times \vec{M}$ die Magnetisierungsstromdichte.

2.5 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON METALLEN

Betrachtet man die Eigenschaften von Materie unter Einfluss eines elektromagnetischen Feldes erhält man für die frequenzabhängige Polarisation

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi_e(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (2.16)$$

und für die elektrische Flussdichte

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E}(\omega) = \epsilon_0 \vec{E}(\omega) + \vec{P}(\omega). \quad (2.17)$$

Für die ebenfalls frequenzabhängige dielektrische Funktion folgt:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_e(\omega) \quad (2.18)$$

2.6 DRUDE-SOMMERFELD-MODELL

Das Drude-Modell ist ein einfaches Modell zur Beschreibung der Wechselwirkung eines elektromagnetischen Wechselfeldes mit Metallen.

1. Die Elektronen werden als ideales Gas behandelt mit der Teilchendichte n .
2. Die immobilen Atomrümpfe erzeugen ein konstantes Hintergrundpotential.
3. Die langreichweitige Elektron-Elektron- und Elektron-Atomrumpf-Wechselwirkung wird vernachlässigt.
4. Elektronen bewegen sich auf Grund von Stößen an den Atomrümpfen diffus.

Basierend auf diesen einfachen Annahmen lautet die Bewegungsgleichung der Elektronen in Metallen auf welche ein EM-Feld wirkt:

$$m \ddot{\vec{x}} + m \gamma \dot{\vec{x}} = -e \vec{E}, \quad (2.19)$$

m ist die effektive Masse der Elektronen, γ die Streurrate und e die Elementarladung. Die Streurrate γ leitet sich mit $\gamma = \frac{v_F}{\tau}$ aus der

Fermi-Geschwindigkeit v_F und der mittleren freien Weglänge l ab. Für das elektrische Feld einer elektromagnetischen Welle gilt $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cdot \exp(-i\omega t)$, mit der Schwingungsfrequenz ω . Der Ansatz zum Lösen der Differentialgleichung 2.19 lautet $\vec{x}(t) = \vec{x}_0 \cdot \exp(-i\omega t)$. Als Ergebnis folgt somit:

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \cdot \vec{E}(t). \quad (2.20)$$

Dabei wird durch die ausgelenkten Elektronen eine makroskopische Polarisation $\vec{P} = -ne\vec{x}$ im Metall

$$\vec{P} = -\epsilon_0 \cdot \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \cdot \vec{E}(t), \quad (2.21)$$

induziert. Die Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}. \quad (2.22)$$

bezeichnet die Schwingungsfrequenz, mit welcher Elektronen - einmal ausgelenkt - ungedämpft schwingen würden. Diese Frequenz hängt nur von der Ladungsträgerdichte n ab. Aus dem Vergleich der Gleichung (2.16) mit (2.21) folgt die dielektrische Funktion für ein freies Elektronengas:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2.23)$$

Separiert man nun noch den Real- und den Imaginärteil, erhält man

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \quad (2.24)$$

In Gold werden ab einer Energie von 2,3 eV [106] Elektronen aus den tiefer liegenden d Bändern in das sp-Leitungsband angehoben. Dies ist vergleichbar mit der Anregung eines gebundenen Zustandes und führt dazu, dass das Drude-Modell bei Wellenlängen kleiner als 550 nm versagt. Durch die Erweiterung der Bewegungsgleichung (2.19) mit $\alpha\vec{x}$, wird der gebundene Zustand berücksichtigt:

$$m\ddot{\vec{x}} + m\gamma\dot{\vec{x}} + \alpha\vec{x} = -e\vec{E}. \quad (2.25)$$

Für die Lösung der dielektrischen Funktion für die Interband-Zustände folgt:

$$\epsilon_{IB}(\omega) = 1 - \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\gamma\omega}, \quad (2.26)$$

Mit der Beziehung $\tilde{\omega}_p = \sqrt{\frac{\tilde{n}e^2}{\epsilon_0 m}}$, \tilde{n} beschreibt die Dichte der gebundenen Elektronen und $\omega_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$. Durch die Separation des Real- und Imaginärteils ergibt sich:

$$\epsilon_{IB}(\omega) = 1 - \frac{\tilde{\omega}_p^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\gamma^2} + i \frac{\tilde{\omega}_p^2\gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\gamma^2}. \quad (2.27)$$

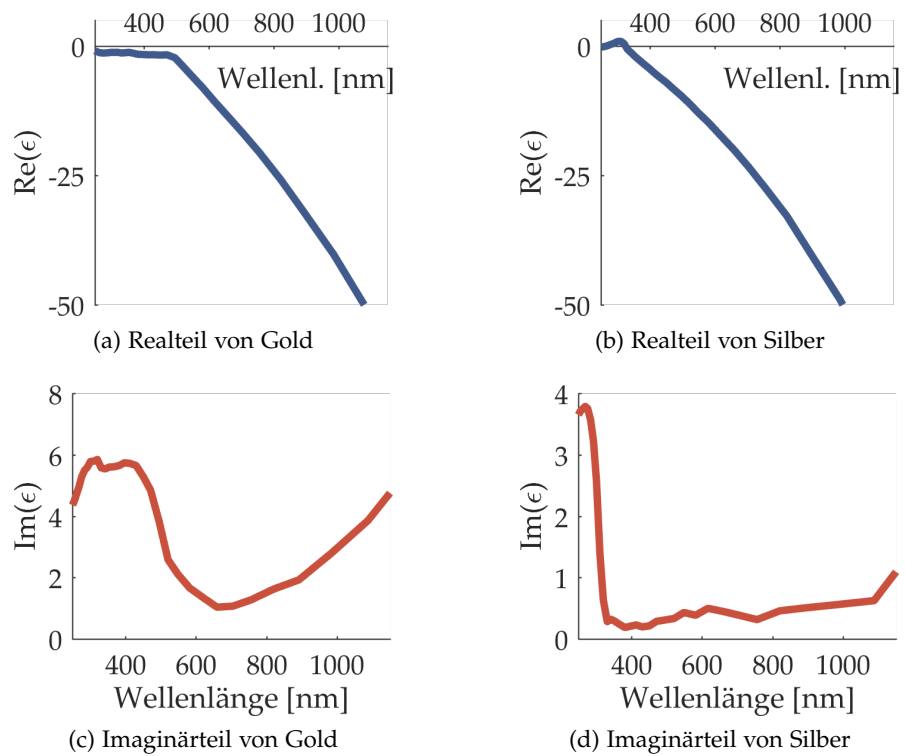


Abbildung 2.1: Experimentell bestimmte dielektrische Funktionen von Gold und Silber. (a) und (b) zeigen jeweils die Realteile von Gold bzw. Silber aus [107]. In (c) und (d) sind die Imaginärteile abgebildet.

Die experimentell bestimmten Werte für die dielektrischen Funktionen von Gold und Silber unterscheiden sich nur unwesentlich von dieser Formel und sind in Abb. 2.1 dargestellt.

2.7 PONDEROMOTORISCHE KRAFT

In diesem Abschnitt wird kurz die ponderomotorische Kraft eingeführt. Die Bewegung eines geladenen Teilchens in einem zeit-harmonischen und homogenen elektrischen Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$ findet immer um die Ruhelage des Teilchens statt, da sich die Kräfte im zeitlichen Mittel aufheben. In einem zeit-harmonischen, aber ortsabhängigen elektrischen Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$ heben sich die Kräfte im zeitlichen Mittel nicht mehr auf. Es wirkt also im zeitlichen Mittel ein Kraft, die ponderomotorische Kraft. Die Herleitung der Kraft folgt über das Potential. Das gemittelte Potential eines Teilchens entspricht der mittleren kinetischen Energie $V_p = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$. Aus der Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\vec{x}} = -e\vec{E} \quad \text{mit} \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (2.28)$$

ergibt sich für das Potential

$$V_p(\vec{r}) = \frac{e^2}{2m\omega^2} \left\langle |\vec{E}(\vec{r}, t)|^2 \right\rangle. \quad (2.29)$$

Die Kraft errechnet sich aus dem Gradienten des Potentials

$$\vec{F} = -\nabla V_p. \quad (2.30)$$

Aus der Gleichung 2.30 geht hervor, dass auf leichtere Teilchen mit Masse m eine höhere Kraft wirkt, als auf schwerere Teilchen. Diese Kraft nimmt mit zunehmender Frequenz ω ab. Das Erstere ergibt sich anschaulich dadurch, dass leichte Teilchen eine größere Auslenkung aufweisen und somit von Feldinhomogenitäten eher betroffen sind als massereichere Teilchen. Zweiteres folgt daraus, dass mit zunehmender Frequenz die Schwingungsamplitude abnimmt und somit auch der Einfluss von Feldinhomogenitäten abnimmt. Des Weiteren geht aus Gleichung 2.30 hervor, dass Elektronen aus Bereichen mit hoher elektrischer Feldstärke verdrängt werden und damit die lokale Elektronendichte beeinflusst wird. Dieser Effekt ist eine der Ursachen für optische Nichtlinearitäten in Metallen [108].

2.8 LOKALISIERTE OBERFLÄCHENPLASMONEN

Lokalisierte Oberflächenplasmonen (LSP, eng. localized surface plasmon) sind mit einer elektromagnetischen Welle gekoppelte nicht-propagierende Anregungen der Leitungselektronen in metallischen Nanopartikeln. Die gekrümmte Oberfläche der Nanostrukturen führt zu einer Rückstellkraft der extern angetriebenen Elektronen. Dies führt

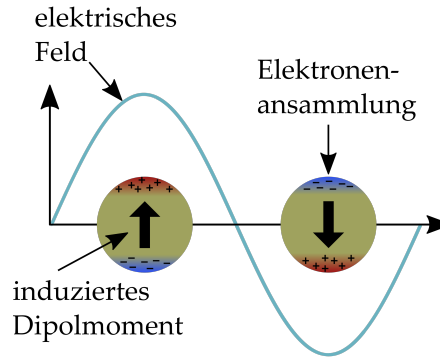


Abbildung 2.2: Schema einer Nanokugel in einem externen elektrischen Feld. Die Akkumulation der Elektronen (blau) und die Ansammlung von Löchern (rot) induzieren ein Dipolmoment.

zu einer Resonanz und zu einer Verstärkung des elektrischen Nahfeldes an der Oberfläche. Die Krümmung der Oberfläche führt auch dazu, dass ein LSP mit Licht angeregt werden kann.

In Abb. 2.2 ist ein Nanopartikel, zum Beispiel aus Gold, im elektrischen Feld der externen elektromagnetischen Welle dargestellt. Das externe elektrische Feld führt zu einer Akkumulation der Elektronen an einer Seite und zur Verarmung auf der gegenüberliegenden Seite. Dadurch wird ein Dipolmoment im Nanopartikel induziert. Die Resonanzbedingung in einem sphärischen Nanopartikel kann mittels der quasistatischen Näherung analytisch hergeleitet werden.

2.8.1 Quasistatische Näherung

Sphärische Partikel eignen sich aufgrund ihrer einfachen Geometrie zur analytischen Berechnung der Plasmonenresonanz. Ist die Größe des Partikels klein im Vergleich zur Wellenlänge der anregenden elektromagnetischen Welle, so kann angenommen werden, dass das anregende elektrische Feld homogen und statisch ist. Die räumliche Feldverteilung lässt sich somit einfach herleiten.

Es wird also ein sphärischer Partikel mit Radius a und der dielektrischen Funktion $\epsilon_1(\omega)$ betrachtet. Dieser befindet sich im Ursprung und ist eingebettet in einem isotropen, nicht-dispersiven und nicht absorbierenden Medium. Die Permittivität ist somit eine reelle Konstante ϵ_2 und das elektrische Hintergrundfeld $\vec{E} = E_0 \hat{e}_z$.

Das Potential des elektrischen Feldes muss der Laplace-Gleichung

$$\vec{\nabla}^2 \Phi(r, \theta, \phi) = 0 \quad (2.31)$$

genügen. In Kugelkoordinaten lässt sich die Laplace-Gleichung schreiben als

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

$$(2.32)$$

Das zu lösende Problem weist eine azimutale Symmetrie auf, somit ist das Potential und das elektrische Feld innerhalb und außerhalb des Nanopartikels unabhängig von ϕ . Damit vereinfacht sich Gleichung (2.32) zu

$$\frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \left[\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \Phi(r, \theta) = 0. \quad (2.33)$$

Mittels des Produktansatzes

$$\Phi(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta) \quad (2.34)$$

und der Einführung der Separationskonstante $l(l+1)$ werden nun die Variablen r und θ separiert. Man erhält

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) = l(l+1)R \quad (2.35)$$

$$\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = -l(l+1)\Theta. \quad (2.36)$$

Die allgemeine Lösung der Gleichung (2.35) lautet

$$R(r) = Ar^l + Br^{-(l+1)}. \quad (2.37)$$

Die Lösung für Gleichung (2.36) sind die Legendre-Polynome

$$\Theta(\theta) = P_l(\cos\theta). \quad (2.38)$$

Aus Gleichung (2.34) folgt somit als Lösung

$$\Phi(r, \theta) = (Ar^l + Br^{-(l+1)})P_l(\cos(\theta)). \quad (2.39)$$

Die allgemeine Lösung ergibt sich aus der Linearkombination der einzelnen Lösungen aus (2.39)

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(A_l r^l + B_l r^{-(l+1)} \right) P_l(\cos(\theta)). \quad (2.40)$$

Betrachtet man nun das Potential Φ_1 im Inneren des Nanopartikels, dann darf dieses für $r \rightarrow 0$ nicht divergieren. Dies bedeutet, dass B_l in der allgemeinen Lösung (2.40) gleich Null sein muss und die Lösung für das Potential in diesem Bereich

$$\Phi_1 = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos(\theta)) \quad (2.41)$$

ist. Für das Potential Φ_2 außerhalb der Kugel ergibt sich eine Überlagerung der Potentiale des Hintergrundfeldes

$$\Phi_0 = -E_0 z = -E_0 r P_1^0(\cos(\theta)) \quad (2.42)$$

mit dem des gestreuten Feldes Φ_{scat} . Außerdem muss das Potential für $r \rightarrow \infty$ gegen Null konvergieren. Der Faktor A_l in der allgemeinen Lösung (2.40) muss deshalb zwingend den Wert Null annehmen. Damit erhält man für das äußere Feld

$$\Phi_2 = -E_0 r \cos(\theta) + \sum_{l=1}^{\infty} B_l r^{-(l+1)} P_l(\cos(\theta)). \quad (2.43)$$

Zum weiteren Lösen müssen die Randbedingungen berücksichtigt werden. An der Metall-Dielektrikum-Grenzfläche, also der Oberfläche der Nanokugel, müssen die Stetigkeitsbedingungen für das elektrische Feld sowie für die dielektrische Verschiebung gelten. Erste Bedingung bedeutet, dass die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes stetig ist

$$\left[\frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} \right]_{r=a} = \left[\frac{\partial \Phi_2}{\partial \theta} \right]_{r=a}. \quad (2.44)$$

Die zweite Bedingung bedeutet, dass die Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung stetig ist

$$\epsilon_1(\omega) \left[\frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \right]_{r=a} = \epsilon_2 \left[\frac{\partial \Phi_2}{\partial r} \right]_{r=a}. \quad (2.45)$$

Aus diesen Randbedingungen erhält man

$$\Phi_1(r, \theta) = -E_0 \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2} r \cos(\theta) \quad (2.46)$$

$$\Phi_2(r, \theta) = -E_0 r \cos(\theta) + E_0 a^3 \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2} \frac{\cos(\theta)}{r^2}. \quad (2.47)$$

Das elektrische Feld lässt sich nun aus dem negativen Gradienten des Potentials $\vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi$ berechnen

$$\vec{E}_1 = \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2} \vec{E}_0 \quad (2.48)$$

$$\vec{E}_2 = E_0 \hat{e}_z + E_0 \frac{a^3}{r^3} \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2} (2\cos(\theta)\hat{e}_r + \sin(\theta)\hat{e}_\theta). \quad (2.49)$$

Bei genauerer Betrachtung von Gleichung (2.48) erkennt man, dass das elektrische Feld im Inneren der Nanokugel homogen ist. Dies deckt sich mit der Tatsache, dass der Durchmesser der Kugel kleiner ist als die Eindringtiefe des elektrischen Feldes. Des Weiteren zeigt sich in Gleichung (2.49), dass der zweite Term, also das gestreute Feld, identisch ist mit dem Feld eines Dipols \vec{p} , der in der Mitte der Kugel platziert ist. Dieses Dipolmoment wird vom externen elektrischen Feld angeregt und lässt sich mit Hilfe der Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ ausdrücken als $\vec{p} = \epsilon_2 \alpha(\omega) \vec{E}_0$, mit

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2}. \quad (2.50)$$

Diese Rechnung wurde nun für ein statisches elektrisches Feld durchgeführt. Für die Plasmonik ist aber die Wechselwirkung des Nanopartikels mit einer einfallenden elektromagnetischen Welle von Interesse. Also wurde ein zeitabhängiges, oszillierendes elektrisches Hintergrundfeld angenommen. Dieses induziert ein harmonisch oszillierendes Dipolmoment.

Für diese einfallende, zeitabhängige elektromagnetische Welle lässt sich der Wirkungsquerschnitt der Streuung durch

$$\sigma_{\text{scat}} = \frac{k^4}{6\pi\epsilon_0^2} |\alpha(\omega)|^2 \quad (2.51)$$

und der Wirkungsquerschnitt der Absorption durch

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{k}{\epsilon_0} \text{Im}(\alpha(\omega)) \quad (2.52)$$

berechnen. Aus der Summe dieser beiden Terme ergibt sich der Extinktionswirkungsquerschnitt

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = \sigma_{\text{scat}}(\omega) + \sigma_{\text{abs}}(\omega). \quad (2.53)$$

Für weitere Betrachtungen sind vor allem die Maxima in den oben aufgeführten Wirkungsquerschnitten interessant. Diese treten auf, wenn in Gleichung (2.50) Maxima auftreten. Dies ist der Fall für

$$\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2 \rightarrow 0. \quad (2.54)$$

Diese Bedingung wird für Frequenzen im optischen Bereich unter anderem von Gold und Silber erfüllt.

Die genaue Position der Resonanz, welche in Spektren immer als Peak sichtbar ist, wird von der Größe und der Geometrie der Nanostruktur, deren Umgebung und vor allem von deren Metall bestimmt.

2.8.2 Zerfall eines Plasmons

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass Plasmonenresonanzen in geeigneten metallischen Nanostrukturen auftreten. Nach der Anregung des Plasmons findet dessen Zerfall im Femtosekundenbereich statt. Dieser findet auf zwei Arten statt: der radiative und der nicht-radiative Zerfall. Der Erste beschreibt die Abstrahlung eines Photons durch die dipolartigen Oszillationen der Elektronen. Dies ist nur ein vereinfachtes Bild, da der Zerfall über die spontane Emission eines Photons stattfindet, was nicht mit der klassischen Physik, sondern nur über die Quantenmechanik erklärbar ist [109]. Bei Letzterem zerfallen die Plasmonen in Elektron-Loch-Zustände und sie werden zu sogenannten „photothermal electrons“. Ist die Energie eines Elektrons genügend groß, kann die Austrittsarbeit überwunden werden und es kommt zur Photoemission des Elektrons

(„hot electron“). Es gibt zwei Arten von Elektron-Loch-Zuständen: die Intraband-Anregung innerhalb des Leitungsbandes und Interband-Anregung zwischen anderen Bändern, wie dem d-Band und dem Leitungsband. Für Gold und Silber liegen die Energielevel ca. 2,4 eV bzw. 4 eV unter dem jeweiligen Fermilevel. Dies führt dazu, dass die Wahrscheinlichkeit für Interband-Übergänge niedriger ist als für Intraband-Übergänge. Die angeregten Elektronen relaxieren durch Elektron-Elektron-Streuung sowie Elektron-Phonon-Streuung und tragen somit zur Erwärmung des Partikels bei.

Die Bandbreite eines Plasmons hängt mit dessen Dephasierung der kohärenten Elektronenoszillation, welche durch interne Dämpfungsprozesse ausgelöst wird, zusammen [110]. Je breiter die Bandbreite, desto kleiner ist die Dephasierungszeit bzw. desto höher die Dämpfung. Die Dephasierungszeit und somit die Zerfallszeit eines Plasmons liegt im Bereich von ca. 10 fs und ist größen- sowie materialabhängig [51, 111]. Die Relaxation der Elektronen findet auf einer Zeitskala von 100 fs bis 1 ps nach Anregung des Plasmons statt. Die thermische Energie dissipiert in das den Nanopartikel umgebende Material auf einer Zeitskala von 100 ps bis 10 ns nach Anregung des Plasmons [112].

Zum genauen Mechanismus, wie nun ein Photon emittiert wird, herrscht weiterhin ein zähes Ringen. Einerseits wird von einer radiativen Rekombination von angeregten Ladungsträgern, sogenannte "hot carriers", gesprochen [71, 113]. Dieser Mechanismus entspricht der Photolumineszenz. Andererseits wird von elektronischer Ramanstreuung, also eine inelastische Streuung von Licht, berichtet [70]. Bei Letzterem wird angenommen, dass Photonen Elektronen in einen virtuellen Zustand anregen und umgehend wieder emittiert werden.

2.8.3 Plasmonenhybridisierung

Geringe Abstände zweier oder mehrerer plasmonischer Nanostrukturen führen zu Wechselwirkungen dieser untereinander [115, 116]. Diese Kopplung führt zur Hybridisierung der ursprünglichen Plasmonenmoden jedes einzelnen Nanopartikels [117, 118]. Für komplexe Geometrien kann mit dem elektromagnetischen Analogon zur Molekülorbitaltheorie das plasmonische Verhalten der Nanostrukturen einfach hergeleitet werden [119]. Die dipolartigen Plasmonenmoden in Nanostäbchen, die entweder parallel oder seriell angeordnet sind (siehe Abb. 2.3) bilden, jeweils zwei Moden (bindend und anti-bindend) [114]. Bei parallel angeordneten Stäbchen können die Dipolmomente der Moden parallel oder anti-parallel ausgerichtet werden. Diese beiden Moden sind vergleichbar mit der π -Bindung aus der Molekülorbitaltheorie. Ersteres ist anti-bindend und diese Mode (π^*) tritt bei einer höheren Energie auf als die ursprüngliche Dipolmode in einem einzelnen Stäbchen. Letzteres ist die bindende Mode (π) und

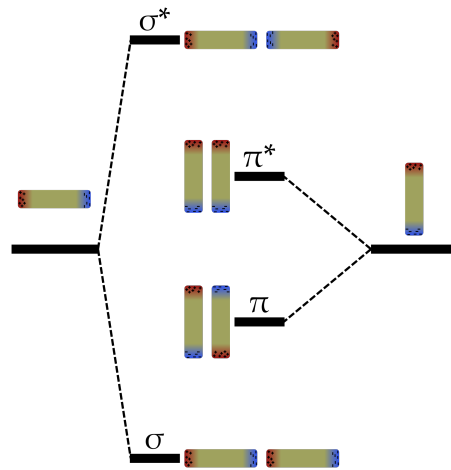


Abbildung 2.3: Plasmonhybridisierung seriell und parallel ausgerichteter Nanostäbchen-Dimere. Die aus der Molekülorbitaltheorie bekannten Bezeichnungen für die σ - und π -Bindung werden auf die bindenden und anti-bindenden Plasmonenmoden übertragen. Die Ladungsakkumulation der Elektronen ist blau und die der positiv geladenen Bereiche rot dargestellt. Die Abbildung ist angelehnt an [114].

tritt bei einer geringeren Energie auf. Diese hat ein effektives Dipolmoment von Null und kann zwar unter speziellen Voraussetzungen angeregt, aber nicht detektiert werden. Die serielle Anordnung der Nanostäbchen ist vergleichbar mit einer σ -Bindung. Auch hier tritt eine bindende und anti-bindende Mode auf. Auch hier weist die bindende Mode (σ) eine geringere Energie als die anti-bindende Mode (σ^*) auf. Letztere besitzt aber kein effektives Dipolmoment und kann wie die π -Mode nicht detektiert werden. Insgesamt ist die Energieaufspaltung für die σ -Bindung höher als bei der π -Bindung.

Diese vereinfachte Betrachtungsweise zeigt, dass die Anordnung mehrerer Nanostrukturen einen entscheidenden Einfluss auf die Lage der Peaks hat.

2.9 ZUSAMMENFASSUNG

Dieses Kapitel wurde mit den Maxwell-Gleichungen und deren Form in Materie begonnen. Es wurde auf die Polarisierung in Metallen eingegangen, diese wird zuerst nur in deren linearer Form berücksichtigt und im Kapitel zu den Grundlagen der nichtlinearen Mikroskopie (Kap. 4) um die nichtlinearen Komponenten erweitert. Es wurde die Wellengleichung hergeleitet und die optischen Eigenschaften von Metallen, also deren Antwort auf ein externes elektromagnetisches Feld, eingeführt. Mit dem Drude-Sommerfeld-Modell wurde eine Bewegungsgleichung der Elektronen für ein externes harmonisches elektrisches Feld aufgestellt und die dielektrische Funktion hergeleitet und

die experimentell gewonnenen Werte [107] gezeigt. Ein kleiner Einschub der ponderomotorischen Kraft zeigt, dass bei hohen Feldstärken Nichtlinearitäten im Metall auftreten. Mittels der quasistatischen Näherung wurde gezeigt, dass lokalisierte Oberflächenplasmonresonanzen in Nanokügelchen aus Gold und Silber auftreten. Zum Abschluss wurde noch der Lebenszyklus eines Plasmons nachvollzogen. Hier sind der radiative und nicht-radiative Zerfall relevant. Für ersteren Prozess wurde deshalb auch die Bezeichnung optische Antenne für nanoplasmonische Systeme eingeführt. Die Eigenschaften einer optischen Antenne werden im folgenden Kapitel behandelt.

OPTISCHE ANTENNEN

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, absorbieren und emittieren plasmonische Nanostrukturen Licht. Sie können somit auch als optische Antennen angesehen werden. Genauso wie ihre makroskopischen Pendanten, welche elektromagnetische Strahlung im Mikrowellen- oder Radiowellenbereich empfangen, aber auch emittieren, interagieren optische Antennen mit elektromagnetischen Wellen im Bereich des sichtbaren Lichts. Ähnlich wie Kommunikationsantennen weisen sie unter anderem auch eine Richtwirkung und eine Verstärkung auf. In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der Plasmonik und die Antennentheorie zusammengeführt werden sowie die Grundlagen der optischen Antennen eingeführt werden.

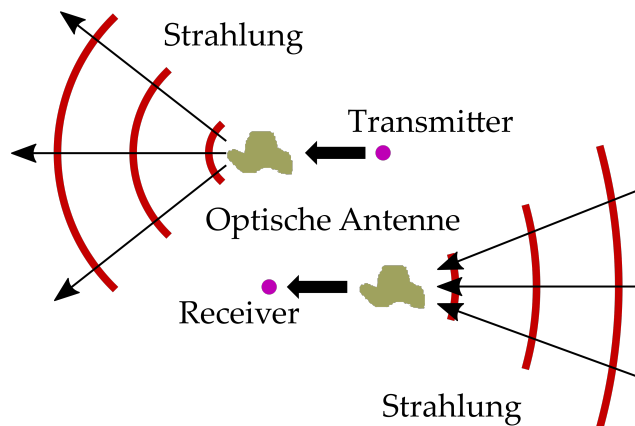


Abbildung 3.1: Eine optische Antenne kann als Transmitter (oben) oder als Receiver (unten) agieren.

Dieses Kapitel basiert auf [25, 26, 104].

3.1 GREENSCHE FUNKTION

Die Greensche Funktion stellt ein wichtiges Hilfsmittel in der Physik dar, vor allem zum Lösen inhomogener linearer partieller Differentialgleichungen. Die dyadische Greensche Funktion \vec{G} ist ein Tensor zweiter Ordnung und ist definiert durch ein elektrisches Feld \vec{E} am Punkt \vec{r} , das durch einen Dipol am Punkt \vec{r}' erzeugt wird. Mathematisch ausgeschrieben:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \omega^2 \mu \mu_0 \vec{G}(\vec{r}, \vec{r}') \vec{p} \quad (3.1)$$

Die inhomogene Gleichung

$$\mathcal{L}\vec{A}(\vec{r}) = \vec{B}(\vec{r}) \quad (3.2)$$

mit dem linearen Operator \mathcal{L} , welcher auf das Vektorfeld $\vec{A}(\vec{r})$ wirkt, und das Vektorfeld $\vec{B}(\vec{r})$ ist die Quellfunktion. $\vec{A}(\vec{r})$ ist dabei die unbekannte Antwort des Systems. Das Lösen der Gleichung 3.2 ist dabei ausgesprochen schwierig. Betrachtet man aber eine Inhomogenität $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$, welche überall Null ist außer am Punkt $\vec{r} = \vec{r}'$, folgt

$$\mathcal{L}\vec{G}_i(\vec{r}, \vec{r}') = \vec{n}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (3.3)$$

wobei \vec{n}_i ($i = x, y, z$) ein beliebiger Einheitsvektor ist. \vec{G}_i ist die Lösung von \mathcal{L} für die Quelle $\vec{n}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}')$. $\vec{A}(\vec{r})$ ist die Lösung von \mathcal{L} für die Quelle $\vec{B}(\vec{r})$. Da \vec{G}_i vom Ort \vec{r}' der Inhomogenität $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ abhängt, wird der Vektor \vec{r}' in das Argument von \vec{G}_i übernommen. Die drei Gleichungen 3.3 können in dyadischer Form

$$\mathcal{L}\vec{G}(\vec{r}, \vec{r}') = \vec{I} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (3.4)$$

geschrieben werden. Die Funktion $\vec{G}(\vec{r}, \vec{r}')$, welche die Gleichung 3.4 löst, wird auch als dyadische Greensche Funktion bezeichnet.

Hat man die Gleichung 3.4 gelöst und ist \vec{G} bekannt, wird Gleichung 3.4 mit $\vec{B}(\vec{r}')$ multipliziert und über das Volumen V , in welchem $\vec{B}(\vec{r})$ ungleich Null ist, integriert

$$\int_V \mathcal{L}\vec{G}(\vec{r}, \vec{r}') \vec{B}(\vec{r}') dV' = \int_V \vec{B}(\vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') dV'. \quad (3.5)$$

Aus der rechten Seite folgt mit Gleichung 3.2

$$\mathcal{L}\vec{A}(\vec{r}) = \int_V \mathcal{L}\vec{G}(\vec{r}, \vec{r}') \vec{B}(\vec{r}') dV'. \quad (3.6)$$

Durch das Herausziehen des Operators \mathcal{L} aus dem Integral folgt somit die Lösung der Gleichung 3.2

$$\vec{A}(\vec{r}) = \int_V \vec{G}(\vec{r}, \vec{r}') \vec{B}(\vec{r}') dV'. \quad (3.7)$$

Die Lösung der Gleichung 3.2 lässt sich einfach durch Integration des Produkts aus der dyadischen Greenschen Funktion und der Inhomogenität $\vec{B}(\vec{r}')$ über das Quellvolumen V berechnen. Das Herausziehen des Operators aus dem Integral gestaltet sich nur für die Bedingung $\vec{r} \notin V$ einfach, ist diese Bedingung nicht erfüllt müssen zusätzliche Korrekturterme eingefügt werden. Für die Herleitung der Greenschen Funktionen des elektrischen Feldes betrachtet man das zeit-harmonische Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r})$ und das skalare Potential Φ in einem homogenen Bereich, dessen Eigenschaften durch ϵ und μ beschrieben werden.

$$\vec{E}(\vec{r}) = i\omega \vec{A}(\vec{r}) - \nabla \Phi(\vec{r}) \quad (3.8)$$

$$\vec{H}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu\mu_0} \nabla \times \vec{A}(\vec{r}) \quad (3.9)$$

Aus diesen beiden Gleichungen, der Maxwellgleichung sowie der Lorenz-Eichung folgt die inhomogene Helmholtz-Gleichung

$$\left[\nabla^2 + k^2\right] \vec{A}(\vec{r}) = -\mu_0 \mu \vec{j}(\vec{r}). \quad (3.10)$$

Für das skalare Potential folgt in ähnlicher Weise

$$\left[\nabla^2 + k^2\right] \Phi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0 \epsilon}. \quad (3.11)$$

Für eine Punktquelle $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ folgt die skalare Greensche Funktion $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ des Helmholtz-Operators

$$\left[\nabla^2 + k^2\right] G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (3.12)$$

Das Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r})$ und das elektrische Potential $\Phi(\vec{r})$ sind somit:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \mu_0 \mu \int_V \vec{j}(\vec{r}') G_0(\vec{r}, \vec{r}') dV' \quad (3.13)$$

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \int_V \rho(\vec{r}') G_0(\vec{r}, \vec{r}') dV' \quad (3.14)$$

Im freien Raum ist die einzige physikalisch sinnvolle Lösung:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.15)$$

Für das elektrische Feld ergibt sich ohne externe Ladungen

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0(\vec{r}) + i\omega\mu_0\mu \int_V \vec{G}(\vec{r}, \vec{r}') \vec{j}(\vec{r}') dV' \quad (3.16)$$

$\vec{E}_0(\vec{r})$ ist dabei die homogene Lösung, welche dazu addiert wird. Die Gleichung gilt für $\vec{r} \notin V$. Für das Magnetfeld gilt:

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}_0(\vec{r}) + \int_V \left[\nabla \times \vec{G}(\vec{r}, \vec{r}') \right] \vec{j}(\vec{r}') dV' \quad (3.17)$$

Die dyadische Greensche Funktion \vec{G} ergibt sich aus der skalaren Greenschen $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$

$$\vec{G}(\vec{r}, \vec{r}') = \left[\vec{I} + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla \right] G_0(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (3.18)$$

Auf dieser theoretischen Basis baut die MATLAB Toolbox MNPBEM [120] auf. Wer tiefer in diese Materie eintauchen will wird auf [121] verwiesen.

3.2 EIGENSCHAFTEN EINER OPTISCHEN ANTENNE

Der wohl markanteste Unterschied zwischen makroskopischen Antennen und optischen Antennen ist die Größe. Der geringe Wirkungsquerschnitt von Quantenemittern verhindert eine effektive Kopplung zwischen diesen und einer elektromagnetischen Welle. Eine optische Antenne optimiert diese Kopplung in das Fernfeld. Der Quantenemitter fungiert dabei als Receiver oder Transmitter. Die Geometrie der optischen Antenne wird angepasst, damit der Energietransfer zwischen lokalisiertem Quantenemitter und dem elektromagnetischen Fernfeld optimiert wird. Die Eigenschaften ihrer makroskopischen Pendanten lassen sich auch auf optische Antennen übertragen. Im Folgenden werden aus der Antennentheorie bekannte Eigenschaften eingeführt und auf optische Antennen übertragen.

ANTENNENWIRKUNGSGRAD Dissipiert ein Quantenemitter eine gewisse Leistung P auf eine optische Antenne wird ein Teil abgestrahlt und ein Teil geht durch nicht-strahlende Prozesse verloren. Aus der abgestrahlten Leistung P_{rad} und der Verlustleistung durch nicht-strahlende Prozesse P_{loss} berechnet sich der Antennenwirkungsgrad zu:

$$\eta_{rad} = \frac{P_{rad}}{P} = \frac{P_{rad}}{P_{rad} + P_{loss}}. \quad (3.19)$$

RICHTCHARAKTERISTIK Die Richtcharakteristik D beschreibt die Eigenschaft der Antenne, elektromagnetische Wellen in eine bevorzugte Richtung abzustrahlen oder zu empfangen. Durch die Integration der winkelabhängigen Leistungsdichte $p(\theta, \phi)$ über alle Raumwinkel θ und ϕ

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} p(\theta, \phi) \sin(\theta) d\phi d\theta = P_{rad} \quad (3.20)$$

erhält man die abgestrahlte Leistung. Zur Berechnung der Richtcharakteristik $D(\theta, \phi)$ wird die winkelabhängige Strahlungsdichte auf die Strahlungsleistung normiert:

$$D(\theta, \phi) = \frac{4\pi}{P_{rad}} p(\theta, \phi) \quad (3.21)$$

Ist ein einzelner Wert für die Richtcharakteristik angegeben, bezieht sich dieser auf das Maximum von $D(\theta, \phi)$ bzw. $p(\theta, \phi)$. Im Fernfeld einer Antenne ist die elektromagnetische Welle transversal, das bedeutet, man kann die Richtcharakteristik als Summe der \vec{n}_θ und \vec{n}_ϕ polarisierten Anteile schreiben:

$$D(\theta, \phi) = D_\theta(\theta, \phi) + D_\phi(\theta, \phi) \quad (3.22)$$

und

$$D_\theta(\theta, \phi) = \frac{4\pi}{P_{rad}} p_\theta(\theta, \phi) \quad \text{und} \quad D_\phi(\theta, \phi) = \frac{4\pi}{P_{rad}} p_\phi(\theta, \phi) \quad (3.23)$$

Es gilt:
 $\vec{n}_\theta \cdot \vec{n}_\phi = 0$

ANTENNENGWINN Der Antennengewinn G beschreibt eine Kombination aus Wirkungsgrad und Richtcharakteristik:

$$G = \frac{4\pi}{P} p(\theta, \phi) = \eta_{rad} D \quad (3.24)$$

Da ein isotroper Strahler nur ein theoretisches Konstrukt ist und nicht existiert, bezieht man sich auf eine Antenne mit einer bekannten Richtcharakteristik. Der relative Antennengewinn ist definiert als das Verhältnis des Antennengewinns zu einer Referenzantenne in gleicher Richtung. Dabei ist eine Dipolantenne aufgrund ihres einfachen Antennendiagramms eine beliebte Wahl. In der Plasmonik bietet sich auch die Dipolantenne als Referenz an, da die markantesten Plasmonenmoden einen Dipolcharakter besitzen.

ZUSTANDSDICHTE Im Gegensatz zu makroskopischen Antennen werden optische Antennen über lokalisierte Quantenemitter angeregt bzw. sie übertragen Energie auf diese. Das bedeutet, dass die aus der Leitungstheorie bekannte Impedanz $Z = \frac{V}{I}$, welche das Verhältnis von Quellstrom I und Spannung V beschreibt, angepasst werden muss. Ein praktikabler Ansatz ist dabei die lokalisierte Zustandsdichte, welche über die dyadische Greensche Funktion $\vec{\vec{G}}$ beschrieben wird und die Dissipation der Energie eines Dipols in eine beliebige inhomogene Umgebung erklärt. Eine optische Antenne erhöht die Zustandsdichte und erleichtert damit einem Quantenemitter seine Energie abzugeben. Die Zustandsdichte kann mit der dyadischen Greenschen Funktion des Systems berechnet werden:

$$\rho_p(\vec{r}_0, \omega) = \frac{6\omega}{\pi c^2} \left[\vec{n}_p \cdot \Im \{ \vec{\vec{G}}(\vec{r}_0, \vec{r}_0, \omega) \} \cdot \vec{n}_p \right] \quad (3.25)$$

\vec{n}_p ist ein Einheitsvektor in Richtung des Dipols \vec{p} . Die dyadische Greensche Funktion in 3.25 ist indirekt definiert über das elektrische Feld \vec{E} am Beobachtungspunkt \vec{r} , welches vom Dipol \vec{p} an Position \vec{r}_0 erzeugt wird. Ausgehend von der Annahme, dass der Quantenemitter kein bevorzugtes Dipolmoment hat, kann die totale lokale Zustandsdichte (LDOS, eng. local density of states) über die Mittelung unterschiedlicher Dipolrichtungen berechnet werden. Die gesamte dissipierte Energie eines Dipols kann mittels der LDOS beschrieben werden:

$$P = \frac{\pi\omega^2}{12\epsilon_0} |\vec{p}|^2 \rho_{\vec{p}}(\vec{r}_0, \omega) \quad (3.26)$$

Die LDOS und die abgestrahlte Leistung eines Dipols im freien Raum sind

$$\rho_{\vec{p}} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad \text{und} \quad P^0 = \frac{|\vec{p}|^2 \omega^4}{12\pi\epsilon_0 c^3}. \quad (3.27)$$

Die LDOS lässt sich somit aus der dissipierten Leistung eines Dipols

$$\rho_{\vec{p}}(\vec{r}_0, \omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{P}{P_0} \quad (3.28)$$

berechnen.

Ein lokal erhöhtes elektrisches Nahfeld geht immer auch mit einer Erhöhung der Zustandsdichte einher [122]. Diese führt wiederum über Fermis Goldene Regel zu höheren Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Übergangsraten in Quantensystemen. Ein Quantenemitter kann hierbei ein Quantendot oder ein Molekül sein.

3.3 ZUSAMMENFASSUNG

Im Kapitel zuvor wurde gezeigt, dass in geeigneten Metallen lokalisierte Oberflächenplasmonen angeregt werden können. Diese zerfallen und strahlen, unter anderem, Licht ab. In diesem Kapitel wurde nun das Konzept der optischen Antenne eingeführt. Dies sind Nanopartikel, die Licht abstrahlen. Die Greenschen Funktionen wurden eingeführt, da sich durch die Lösung dieser die Streuung, Absorption und Extinktion von plasmonischen Nanopartikeln berechnen lässt. Diese Funktionen sind auch das Grundgerüst der MATLAB Toolbox MNPBEM [120]. Im weiteren Verlauf wurden die Eigenschaften einer optischen Antenne erläutert. Diese sind ähnlich wie deren makroskopischen Pendanten. Es wurde auch gezeigt, dass dem Nahfeld und der lokalen Zustandsdichte der optischen Antenne in Forschung und als Anwendung ein besonderes Interesse gilt.

NICHTLINEARE MIKROSKOPIE PLASMONISCHER NANOSTRUKTUREN

Zur Untersuchung von Materie oder Gewebe wurden in den letzten Jahren die Mikroskopietechniken immer weiter verfeinert und erweitert. Unter Ausnutzung der nichtlinearen optischen Eigenschaften von Gewebe ist es möglich, diese mit hohem Kontrast und hoher Auflösung zu untersuchen, obwohl das Gewebe stark streut [81, 123]. Die Methoden eignen sich auch zur Untersuchung plasmonischer Nanostrukturen, da diese bei resonanter Anregung nichtlineare optische Prozesse verstärken. In diesem Kapitel wird auf die Grundlagen der SHG-Mikroskopie eingegangen. Dazu wird als erstes eine kurze Einführung in die nichtlineare Optik gegeben und darauffolgend in die nichtlineare Plasmonik eingeführt. Daraufhin wird auf die Untersuchungsmethoden eingegangen und eine Übersicht über die nichtlinearen Eigenschaften plasmonischer Nanostrukturen gegeben. Zum Abschluss dieses Kapitels wird die nichtlineare Mikroskopie auf Basis von radialen und azimutal polarisierten Laserstrahlen dargestellt.

Dieses Kapitel basiert auf [83, 124–126].

4.1 NICHTLINEARE OPTIK

Sobald die optische Antwort eines Systems in nichtlinearer Weise vom Anregungsfeld abhängt, spricht man von nichtlinearen optischen Phänomenen. Wie in Abschnitt 2.3 schon angedeutet, wird die Polarisation \vec{P} als Potenzreihe des elektrischen Feldes \vec{E} ausgedrückt.

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \dots \right] \quad (4.1)$$

$$= \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \vec{P}^{(3)}(t) + \dots, \quad (4.2)$$

dabei ist $\chi^{(1)}$ der lineare Anteil der Suszeptibilität und $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ die Beiträge der nichtlinearen Suszeptibilität der zweiten bzw. dritten Ordnung. Dies sind jeweils Tensoren der dritten Ordnung und beschreiben die elektronischen und symmetrischen Eigenschaften des Metalls.

Für elektromagnetische Wellen mit dem harmonischen elektrischen Feld

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} + c.c. \quad (4.3)$$

berechnet sich die Polarisation zweiter Ordnung in einem Kristall (vgl. 4.1a) zu

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) \quad (4.4)$$

c.c. in den Gleichungen beschreibt die komplexe Konjugation des jeweils davor aufgeführten Terms.

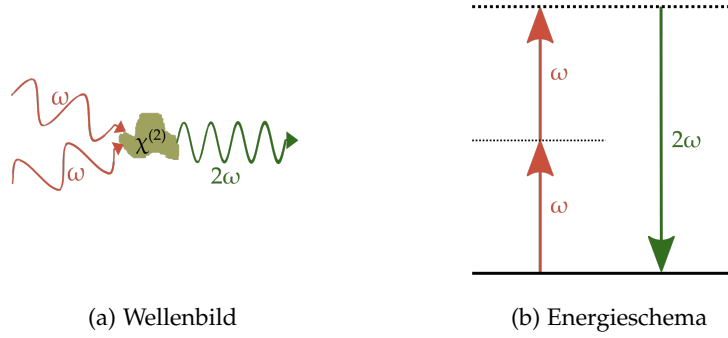


Abbildung 4.1: Schemata zur SHG. (a) Geometrische Darstellung der SHG. (b) Das Energieschema zeigt den quantenmechanischen Prozess, dass zwei Photonen mit der Frequenz ω ausgelöscht werden und simultan ein Photon mit der Frequenz 2ω entsteht.

oder weiter ausgeschrieben

$$\vec{P}^{(2)}(t) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}\vec{E}_0\vec{E}_0^* + \left(\epsilon_0\chi^{(2)}\vec{E}_0^2 e^{-i2\omega t} + c.c.\right). \quad (4.5)$$

Der erste Term liefert einen frequenzunabhängigen Beitrag und der zweite Term einen Beitrag mit der Frequenz 2ω , welcher die SHG beschreibt. Ersterer führt nicht zu elektromagnetischer Strahlung, sondern zu einem statischen elektrischen Feld im nichtlinearen Medium.

Quantenmechanisch betrachtet werden in einem Prozess zwei Photonen mit der Frequenz ω vernichtet und ein Photon mit der Frequenz 2ω erzeugt (vergleiche Abb. 4.1b).

Bei zentrosymmetrischen Kristallen wird die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung Null. Im folgenden wird dies kurz hergeleitet: es wird ein harmonisches oszillierendes elektrisches Feld

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (4.6)$$

betrachtet. Die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung ergibt sich zu:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0\chi^{(2)}\vec{E}^2(t). \quad (4.7)$$

Wird nun das Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes $\vec{E}(t)$ geändert, führt die Punktsymmetrie dazu, dass sich bei der induzierten Polarisation auch das Vorzeichen ändern muss. Für die Gleichung (4.7) folgt somit:

$$-\vec{P}(t) = \epsilon_0\chi^{(2)} \left[-\vec{E}(t)\right]^2. \quad (4.8)$$

Weiter vereinfacht folgt:

$$-\vec{P}(t) = \epsilon_0\chi^{(2)}\vec{E}(t)^2. \quad (4.9)$$

Der Vergleich der beiden Gleichungen (4.7) und (4.9) zeigt, dass $\vec{P}(t)$ und $-\vec{P}(t)$ identisch sein müssen. Möglich wird dies nur durch ein Verschwinden der nichtlinearen Suszeptibilität:

$$\chi^{(2)} = 0. \quad (4.10)$$

Neben der SHG treten eine Vielzahl weiterer nichtlinearer optischer Effekte wie zum Beispiel THG, Summenfrequenzerzeugung oder Vier-Wellen-Mischung auf. Für einen tieferen Einblick sowie weitergehende Diskussionen in dieses Thema wird auf [124] verwiesen. Im folgenden wird nur auf die SHG genauer eingegangen, deswegen ist mit nichtlinearem Verhalten nur diese gemeint.

4.2 NICHTLINEARE PLASMONIK

Anfang der 1980er Jahre wurde beobachtet, dass ein elektrochemisch aufgerauter Silberfilm das SHG-Signal um vier Größenordnungen verstärkt [84]. Diese sehr hohe Verstärkung wurde den LSP zugeschrieben. Messungen an lithographisch hergestellten Nanostrukturen unterstützen die Annahme, dass die LSP für die Verstärkung verantwortlich sind [127]. Die Verstärkung wird durch zwei Arten bewirkt.

Erstens durch die Verstärkung des elektrischen Nahfeldes durch die Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen. Die Erhöhung des nichtlinearen Signals tritt dabei vor allem lokal auf und verstärkt dabei die nichtlineare Antwort des Metalls (intrinsisch) oder die eines am Metall angrenzenden Materials (extrinsisch).

Zweitens durch die Resonanzfrequenz der plasmonischen Anregung, welche sehr sensibel gegenüber der Brechungsindizes des Metalls und des Umgebungsmaterials ist.

Wie zuvor schon beschrieben, sind nichtlineare Effekte durch die Symmetrie des Materials beschränkt. Die SHG ist in punktsymmetrischen Materialien in der elektrischen Dipolnäherung nicht möglich und tritt nur an den Oberflächen, an denen die Symmetrie gebrochen wird, auf. Sobald Multipole höherer Ordnung, wie elektrische Quadrupole oder magnetische Dipole, auftreten, wird die SHG auch in punktsymmetrischen Bulk-Materialien möglich [128]. Die plasmonischen Metalle Gold, Silber, Aluminium und Kupfer besitzen alle ein fcc-Gitter, welches eine Punktsymmetrie aufweist, daher ist die SHG in diesen Bulk-Metallen verboten.

4.3 NICHTLINEARE EIGENSCHAFTEN VON NANOSTRUKTUREN

In Nanostrukturen wird die Punktsymmetrie vielfach durch die Oberfläche gebrochen. In der Nanostruktur und deren umgebendem Material ist die Suszeptibilität $\chi_{Bulk}^{(2)} = \vec{0}$, während durch den Symmetriebruch an den Grenzflächen ein $\chi_{Ober.}^{(2)}$ eingeführt wird. Dies führt

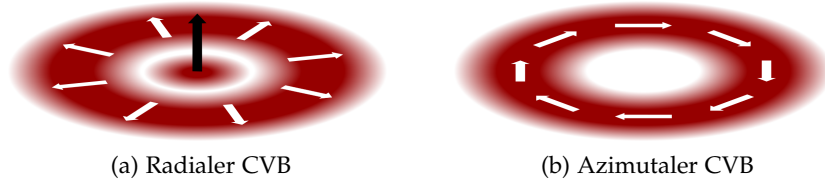


Abbildung 4.2: Polarisation und Intensitätsverteilung im Fokus von CVBs.

zur SHG in plasmonischen Nanostrukturen. Wird die Richtungsabhängigkeit an der Oberfläche vernachlässigt, verschwinden alle Einträge des Tensors $\chi^{(2)}$ bis auf $\chi_{(\perp\perp\perp)}^{(2)}$, $\chi_{(\perp\parallel\parallel)}^{(2)}$ und $\chi_{(\parallel\parallel\perp)}^{(2)} = \chi_{(\parallel\perp\parallel)}^{(2)}$. \parallel beschreibt dabei die zur Oberfläche parallele Komponente, während \perp die zur Oberfläche senkrechte Komponente beschreibt. Für plasmonische Metalle dominiert die $\chi_{(\perp\perp\perp)}^{(2)}$ -Komponente die nichtlineare Oberflächensuszeptibilität und ist eine Größenordnung höher als die restlichen Einträge [128].

Die genaue Bestimmung der Beiträge zur SHG ist komplex, insbesondere die dazugehörigen Simulationen. Der Beitrag der Oberfläche zur SHG findet in den wenigen Atomlagen nahe der Oberfläche statt, während die Bulk-Beiträge nur durch die Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes limitiert werden. Letztere Beiträge sind geringer als das Erstgenannte [128, 129]. Zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse reicht es aus die $\chi_{(\perp\perp\perp)}^{(2)}$ -Komponente heranzuziehen, für eine exakte Beschreibung sollten die Oberflächen- und Bulk-Beiträge berücksichtigt werden.

4.4 NICHTLINEARE CVB-MIKROSKOPIE VON PLASMONISCHEN NANOSTRUKTUREN

Die Entstehung des Kontrastes spielt in der Mikroskopie eine große Rolle. In der Durchlicht-Hellfeldmikroskopie etwa erzeugt die Absorption des eingestrahnten Lichts durch die Probe den Kontrast. In der nichtlinearen Mikroskopie entstammt der Kontrast nichtlinearen Effekten, die in der untersuchten Probe auftreten. Ein Bild entsteht dadurch, dass die Probe durch den Fokus des Lasers Punkt für Punkt gerastert wird und das detektierte SH-Signal den Bildpunkten zugeordnet wird.

Die Polarisation im Laserfokus hat aufgrund der tensoriellen Eigenschaften nichtlinearer Prozesse sowie der räumlichen Ausrichtung der Plasmonenmode einen großen Einfluss auf die SHG in Nanostrukturen. Deshalb eignen sich radial (RP) und azimutal (AP) polarisierte CVBs (engl. cylindrical vector beams) sehr gut zur Mikroskopie von plasmonischen Nanostrukturen. Die Polarisation im Fokus ist in Abb. 4.2 dargestellt. Im Fokus einer radial polarisierten Lasermode (RPF) wird ein zentrales longitudinales elektrisches Feld von einem

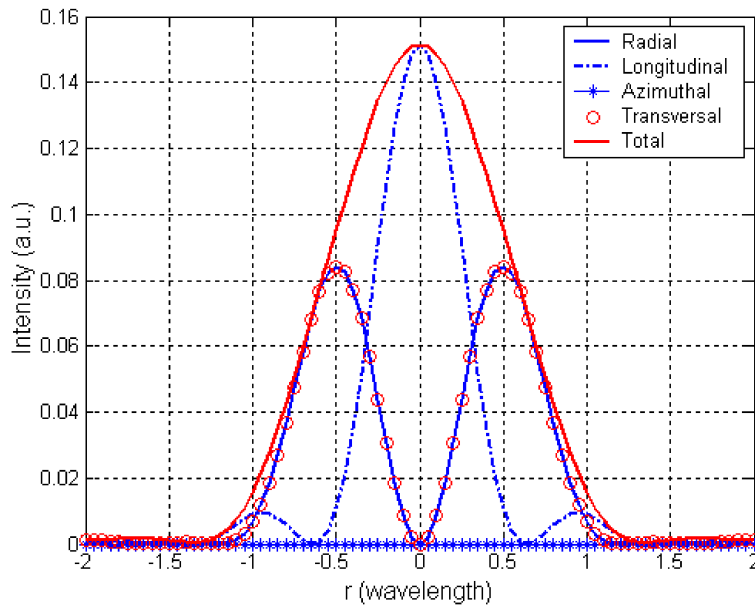


Abbildung 4.3: Intensitätsverteilung der longitudinalen und transversalen Komponenten im Fokus eines radialen CVBs für ein Objektiv mit einer NA von 0,8. Mit Genehmigung entnommen aus [130] © The Optical Society.

radial polarisierten transversalen elektrischen Feld umgeben. Die Polarisation des transversalen elektrischen Feldes ist radial ausgerichtet (4.2a). Im Fokus einer azimuthal polarisierten Lasermode (APF) hingegen tritt nur ein transversales azimuthal polarisiertes elektrisches Feld auf (4.2b).

Die Intensitätsverteilung in einem RPF ist in Abb. 4.3 dargestellt. Das longitudinale elektrische Feld weist im Zentrum ein Maximum auf und wird von einem Ring, dessen Durchmesser etwa der Wellenlänge entspricht, aus einem transversalen und radial ausgerichteten elektrischen Feld umgeben. Die azimuthale Komponente ist stets Null. Im Zentrum ist das transversale Feld Null und dafür die longitudinale Komponente maximal. Mit zunehmendem radialem Abstand vom Zentrum nimmt die Intensität der longitudinalen Komponente immer weiter ab und der transversalen immer weiter zu. Letztere erreicht ihr Maximum bei ungefähr der Hälfte der Intensität des longitudinalen elektrischen Feldes. Es ist klar zu erkennen, dass es einen Übergangsbereich gibt, in dem transversale und longitudinale Komponenten im Fokus auftreten. Die Gesamtintensität in Fokus ergibt sich aus der Summe der Intensitäten der longitudinalen und transversalen Komponenten.

Der APF weist nur azimuthal ausgerichtete transversale Komponenten auf (Abb. 4.4). Dementsprechend ist die Intensität des longitudinalen sowie des transversalen radialen elektrischen Feldes Null. Die Intensität des transversalen azimuthalen elektrischen Feldes ist im Zen-

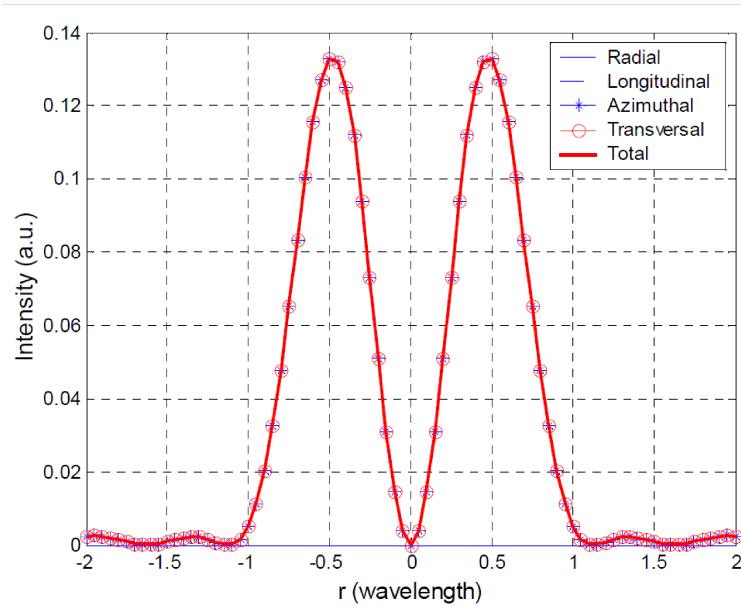


Abbildung 4.4: Intensitätsverteilung im Fokus eines azimutalen CVBs für ein Objektiv mit einer NA von 0,8. Mit Genehmigung entnommen aus [130] © The Optical Society.

trum Null und steigt mit zunehmendem radialen Abstand vom Zentrum an. Die Intensität erreicht ein Maximum bei einer halben Wellenlänge, nimmt dann wieder ab und bei einem Abstand von einer Wellenlänge ist sie nahezu Null. Der Intensitätsverlauf ist vergleichbar mit der transversalen radialen Komponente im RPF.

Die Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung der transversalen Komponenten im APF und RPF beträgt ca. die halbe Wellenlänge während die der longitudinalen Komponenten im RPF etwas größer ist. Bei einer Fundamentalwellenlänge des für die Untersuchungen verwendeten Lasers bei 1060 nm beträgt also der Durchmesser des Rings der Intensitätsverteilung des transversalen elektrischen Feldes ca. $1\ \mu\text{m}$. Die Größe der Bereiche im Fokus in denen das elektrische Feld als gleichmäßig ausgerichtet betrachtet werden kann ist damit viel größer als die Nanostruktur. Je nach CVB und Positionierung des Fokus relativ zur Nanostruktur weist das elektrische Feld longitudinale oder transversale Komponenten auf. Des Weiteren ist die Polarisation des elektrischen Feldes am Ort der Nanostruktur abhängig von derer relativen Lage zum Fokus. Die Radien und die Verhältnisse der transversalen und longitudinalen elektrischen Felder im Fokus sind unter anderem von der numerischen Apertur abhängig [131].

4.5 ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel wurden die Grundlagen der nichtlinearen Plasmonik und die Untersuchungsmethoden der nichtlinearen Eigenschaften

ten von Nanostrukturen eingeführt. Es wurde hergeleitet, dass Kristalle, deren Kristallstruktur nicht-zentrosymmetrisch ist, ein SHG-Signal emittieren können. Dieses wird durch die elektrischen Nahfelder plasmonischer Strukturen verstärkt. Diese Verstärkung entstammt vor allem aus dem Symmetriebruch an der Oberfläche des Metalls. Für Simulationen ist es daher ausreichend die $\chi_{(\perp\perp\perp)}^{(2)}$ -Komponente zu betrachten. Zur Untersuchung der nichtlinearen Eigenschaften der Nanostrukturen bieten sich radiale und azimutale CVBs an. Die elektrische Feldverteilung und Polarisation in den Fokussen der CVBs ermöglicht die tensorielle Untersuchung der Plasmonenmoden in Nanostrukturen. Die ermöglicht neue Einblicke in die optischen Eigenschaften von Nanostrukturen.

METHODEN

Es gibt zahlreiche Methoden die Eigenschaften plasmonischer Nanostrukturen spektroskopisch zu untersuchen. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Untersuchung der plasmonischen Eigenschaften der Nanostrukturen eingeführt. Dabei wird auf die Mikroskopieaufbauten genauer eingegangen und diese beschrieben. Danach werden die verwendeten Simulationmethoden dargestellt.

5.1 MESSAUFBAUTEN

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden zwei optische Messaufbauten verwendet. Für die linearen Messungen wurde von mir ein winkelaufgelöstes Transmissionssetup in das bereits bestehende Messsystem [132] integriert, welches es ermöglicht, die Probe um nahezu 90° zu drehen. Die nichtlinearen Messungen wurden von Godofredo Bautista am Photonics Laboratory der Universität Tampere durchgeführt.

5.1.1 Transmissionsaufbau

Der ursprünglichen Idee folgend, das elektrische Nahfeld an der Spitze nur mit transversalen Komponenten des elektrischen Fernfeldes zu verstärken, wurde zur spektroskopischen Untersuchung der Kegel ein Transmissionsaufbau geplant und aufgebaut. Damit ist es möglich, bei senkrechtem Einfall des Lichts, nur zur Oberfläche parallele Komponenten des elektrischen Feldes zur Anregung der Plasmonen zu



Abbildung 5.1: Mögliche Polarisationen einer ebenen Welle in Bezug auf die Probe.

verwenden. Durch Drehung der Probe erhält man aber auch elektrische Feldkomponenten parallel zur Oberflächennormalen. Die Drehachse ist dabei orthogonal zum k -Vektor des Lichts bzw. parallel zum Magnetfeld \vec{B} . Das Licht ist TM-polarisiert. Wird die Polarisation des Lichts um 90° gedreht, ist diese parallel zur Drehachse der Probe und das Licht TE-polarisiert. Dies bedeutet, dass egal um welchen Winkel die Probe gedreht wird, das elektrische Feld immer in-plane-Komponenten aufweist. Zur Veranschaulichung sind Beispiele für die TM- und TE-Polarisation in Abb. 5.1 dargestellt.

Eine Skizze des Aufbaus mit eingezeichnetem Strahlengang ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Als Lichtquelle dient eine Energetiq EQ-99FC. In dieser wird das Licht eines Dauerstrichlasers auf Xenongas fokussiert und damit ein Plasma erzeugt. Das dadurch generierte breitbandige Licht wird in eine Faser eingekoppelt. Die optischen Komponenten sind mittels eines Cage-Systems auf die optische Achse ausgerichtet. Das Licht der Lampe wird mittels eines Faserkoppers in den Aufbau eingekoppelt und mittels einer Linse kollimiert. Zwei Irisblenden sorgen für einen geeigneten Strahldurchmesser von 8 mm. Das Licht fällt auf die Probe und das transmittierte Licht wird mit einem Objektiv mit hohem Arbeitsabstand (Mitutoyo BD Plan Apo SL 50x, NA 0,42) aufgesammelt. Eine Tubuslinse fokussiert das Licht auf den Spektrometereingang. Der zwischen Tubuslinse und Spektrometer platzierte Strahlteiler (50:50) lenkt einen Teil des Lichts auf eine CCD-Kamera. Das Gitterspektrometer (Andor Shamrock SR-303i) ist mit einem Andor iDus DU416A-LDC-DD Detektor ausgestattet. Der Probenhalter ist auf einem Nanopositioniersystem (Piezostage) mit drei aktiven Achsen montiert. Dieses ist wiederum zur groben Positionierung auf einen Mikrometertisch befestigt. Diese Kombination ist in ihrer Gesamtheit auf einer Drehstange befestigt.

5.1.2 SHG-Rastermikroskop

Das Rastermikroskop (Abb. 5.3) nutzt als Lichtquelle einen Femtosekunden-Laser mit einer Fundamentalwellenlänge von 1060 nm, einer Wiederholrate von 80 MHz sowie einer Pulslänge von 140 fs. Das Laserlicht wird über mehrere Spiegel durch diverse optische Elemente geleitet und über ein Objektiv (NA = 0,8) auf die Probe fokussiert. Zunächst wird über eine Leistungskontrolle, bestehend aus einer Kombination eines $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchens mit einem polarisierenden Strahlteiler und aus einer Strahlfalle, die Leistung des Strahls geregelt. Der nachfolgende Raumfilter filtert störende Interferenzen heraus. Dieser besteht aus zwei Linsen mit einem dazwischen angebrachten Pinhole (50 μm). Durch eine Kombination aus $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen und dem Polarisationsmodenkonverter (Arcoptix S.A.) wird aus dem linear polarisierten Laserlicht ein radialer oder azimuthaler CVB. Ein weiterer Raumfilter dient zugleich der Verbesserung der Strahlqualität und als Strahllauf-

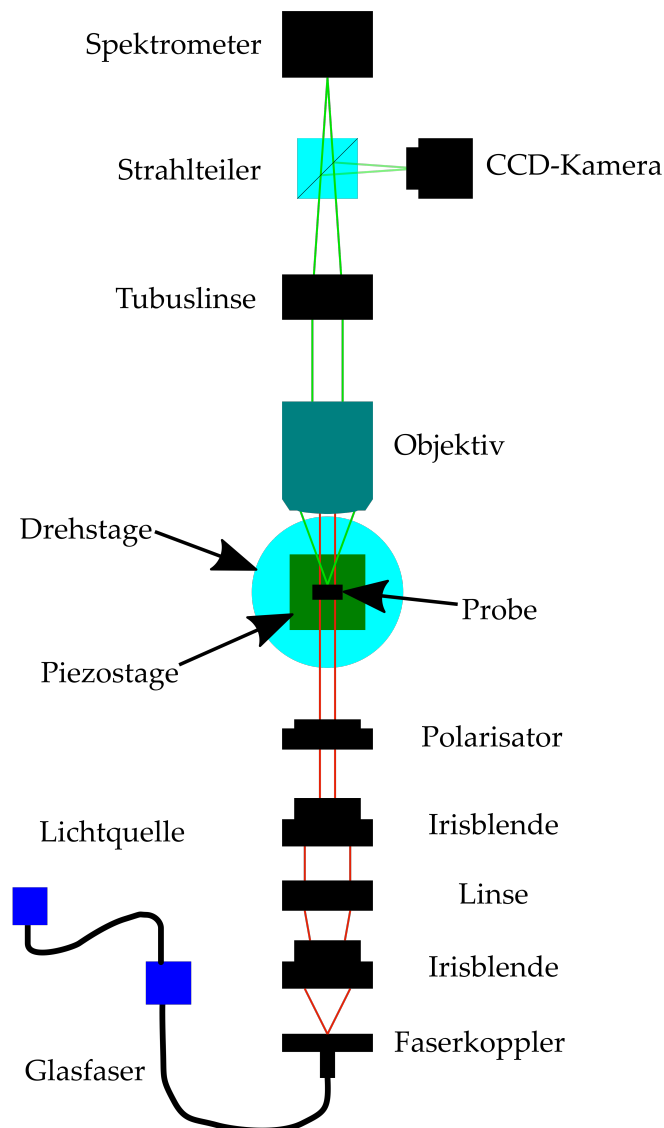


Abbildung 5.2: Skizze des Transmissions-Setups. Das Licht einer fasergekoppelten Weißlichtquelle wird in den Aufbau eingekoppelt und kollimiert. Der Strahl wird durch zwei Irisblenden auf einen geeigneten Durchmesser von etwa 8 mm begrenzt. Auf der Achse befindet sich des Weiteren das Objektiv, die Tubuslinse, der Strahlteiler und das Spektrometer. Das von dem Strahlteiler (50:50) um 90° umgelenkte Licht trifft auf eine CCD-Kamera.

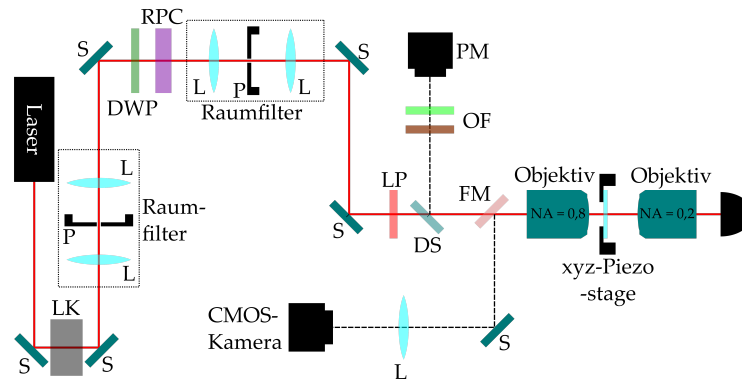


Abbildung 5.3: Strahlengang des SHG-Rastermikroskops. Das Laserlicht wird über mehrere Spiegel (S) durch mehrere optische Komponenten geführt und über ein Objektiv auf die Probe fokussiert. Nach der Leistungskontrolle (LK) wird der Strahl durch einen Raumfilter, bestehend aus zwei Linsen und einem Pinhole, geleitet. Das $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen (DWP) in Kombination mit dem Polarisationsmodenkonzverter (RPC) formt einen radialen oder azimuthalen CVB. Dieser wird durch einen weiteren Raumfilter geleitet. Mittels des nachfolgenden Langpassfilters werden unerwünschte Wellenlängen herausgefiltert. Durch einen dichroitischen Strahlteiler (DS) wird das Licht über ein Objektiv auf die Probe, die auf der xyz-Stage platziert ist, fokussiert. Das entstehende SH-Signal wird über das selbe Objektiv gesammelt und über den dichroitischen Strahlteiler auf einen Photomultiplier (PM) gelenkt. Vor diesem befinden sich zwei optische Filter (OF). Der Kurzpassfilter in Kombination mit dem Bandpassfilter sorgen dafür, dass nur das gewünschte SH-Signal den Photomultiplier erreicht. Die Position der Probe wird über eine Dreiachsen-Piezostage gesteuert. Des Weiteren ist es möglich, die Probe über ein zweites Objektiv zu beleuchten.

weiter ($6\times$). Dabei wird ein Pinhole ($75\ \mu\text{m}$) verwendet. Der nachfolgende Langpassfilter ($950\ \text{nm}$) filtert potenziell störende Wellenlängen heraus. Das Licht wird durch einen dichroitischen Spiegel geführt und über ein Objektiv auf die Probe fokussiert. Durch das selbe Objektiv wird das von den Nanostrukturen gestreute Licht eingesammelt. Der zuvor erwähnte dichroitische Spiegel lenkt dieses Licht auf einen gekühlten Photomultiplier. Dazwischen geschaltet sind jeweils ein Kurzpass- sowie ein Bandpassfilter. Ersterer schneidet bei $785\ \text{nm}$ ab und Letzterer lässt nur Signale im Bereich $(531 \pm 11)\ \text{nm}$ passieren. Damit wird sichergestellt, dass nur das SH-Signal detektiert wird. Die Positionierung der Probe übernimmt eine dreiachsige Piezostage. Zum Auffinden des Messbereichs wird die Probe durch ein weiteres Objektiv ($\text{NA} = 0,2$) mittels einer Weißlichtquelle beleuchtet. Das Anfangs erwähnte Objektiv sammelt dieses Licht auf und lenkt es über einen Klappspiegel auf eine Kamera. Das ganze System wird über einen Computer gesteuert.

Für die spektroskopische Untersuchung wird die Probe auf der Piezostage platziert und der gewünschte Bereich durch den Fokus des Objektivs gerastert. Für jede Position wird dabei die Intensität des SH-Signals detektiert. Somit erhält man eine Karte mit dem orts aufgelösten SH-Signal.

5.2 SIMULATIONEN

Umfangreiche Simulationen wurden zur Bestätigung der gemessenen Spektren angefertigt. Darüber hinaus war es durch diese möglich, Oberflächenladungsverteilungen und die elektrischen Nahfelder zu berechnen. Für diese Arbeit wurden die MATLAB Toolbox MNPBEM [120] sowie COMSOL Multiphysics verwendet. Die Simulationen der linearen optischen Eigenschaften der Kegel wurden vollständig mit MNPBEM durchgeführt. COMSOL wurde hingegen von der Gruppe um Martti Kauranen in Tampere benutzt um nichtlineare Eigenschaften zu simulieren.

5.2.1 Lineare Simulationen mit MNPBEM

MNPBEM steht für die Simulation der optischen Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln (eng. Metallic NanoParticles) auf Basis der Randelementmethode (eng. Boundary Element Method). Diese reduziert Volumendifferentialgleichungen zu Oberflächenintegralgleichungen [133]. Der Ansatz basiert auf einer Veröffentlichung von Garcia de Abajo und Howie [134]. Die Toolbox löst die Maxwell-Gleichungen für metallische Nanopartikel in einer dielektrischen Umgebung. Die dielektrische Funktion des Metalls muss dabei homogen und isotrop sein. Die weiteren theoretischen Grundlagen und Herleitungen sind in [121] dargestellt.

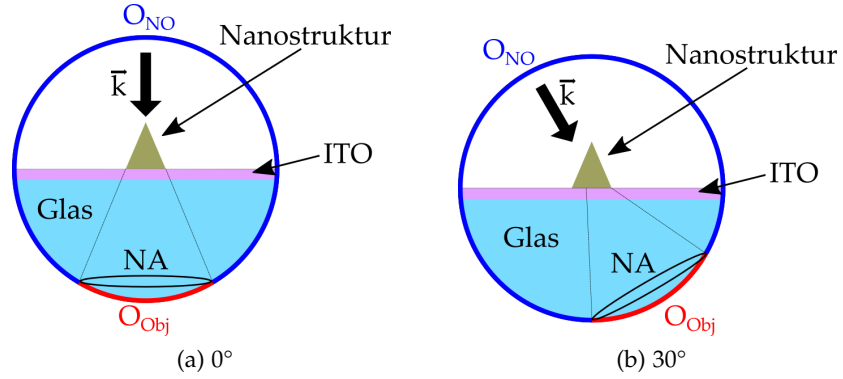


Abbildung 5.4: Simulationsgeometrie der linearen Simulationen. Der Wellenvektor des Lichts ist mit \vec{k} beschrieben. O_{Obj} und O_{NO} beschreiben die Oberflächen, durch welche der Energiefluss des in das Objektiv bzw. am Objektiv vorbei gestreuten Lichts berechnet wird.

Die experimentelle Messumgebung wurde so gut wie möglich nachgestellt. Das Substrat wurde mittels der „Layer structure“-Umgebung von MNPBEM modelliert. Die Nanostrukturen wurden mit COMSOL erstellt und als stl-Datei exportiert. So konnten sie einfach in MATLAB eingelesen werden. Der Einfallswinkel und die Polarisation wurde an die Messungen angepasst. Die Brechungsindizes für Gold entstammen [107], für ITO aus [135] und für Glas wurde der Wert 1,5 verwendet.

Eine Skizze der Simulationsgeometrie ist in Abb. 5.4 gezeigt. Sie besteht aus der Nanostruktur und dem Substrat (50 nm ITO auf Glas). Umgeben wird das Ganze von einer imaginären Kugel mit der Oberfläche O , welche sich aus den Flächen O_{Obj} und O_{NO} zusammensetzt. Im Experiment wird die Extinktion gemessen. Diese berechnet sich aus der Absorption der Nanostruktur und dem Anteil der Streuung, der nicht in das Objektiv gestreut wird. MNPBEM ermöglicht dies nun über einen einfachen Umweg, da die Toolbox den Extinktions- σ_{ext} , Absorptions- σ_{abs} und Streuwirkungsquerschnitt σ_{sca} ausgibt. Des Weiteren lässt sich das Fernfeld berechnen. Dieses wird benutzt, um den Poynting-Vektor und somit den Energiefluss durch ein beliebiges Segment der zuvor erwähnten imaginären Kugel zu bestimmen. Letzterer besteht aus der Summe des Energieflusses des in das Objektiv O_{Obj} gestreuten Lichts S_{Obj} zum einen und zum anderen aus dem Energiefluss des Lichts S_{NO} , welches nicht in das Objektiv (O_{NO}) gestreut wird. Diese berechnen sich aus:

$$S_{Obj}(\omega) = \oint_{O_{Obj}} \frac{1}{\mu_0} (\vec{E}(\omega) \times \vec{H}(\omega)) d\vec{A} \quad (5.1)$$

$$S_{NO}(\omega) = \oint_{O_{NO}} \frac{1}{\mu_0} (\vec{E}(\omega) \times \vec{H}(\omega)) d\vec{A} \quad (5.2)$$

Der Streuwirkungsquerschnitt $\sigma_{sca}(\omega)$ und der Energiefluss durch eine die Struktur vollständige umgebende Kugel $\oint_O \frac{1}{\mu_0} (\vec{E}(\omega) \times \vec{H}(\omega)) d\vec{A}$ sind prinzipiell identisch, aber in unterschiedlichen Einheiten dargestellt. Deshalb wird zuerst ein Umrechnungsfaktor U

$$U = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{\oint_O \frac{1}{\mu_0} (\vec{E}(\omega_n) \times \vec{H}(\omega_n)) d\vec{A}}{\sigma_{sca}(\omega_n)} \quad (5.3)$$

bestimmt. Wobei ω_n die Frequenz eines und N die Gesamtzahl der simulierten Spektren beschreibt. Mit dem Umrechnungsfaktor können alle Wirkungsquerschnitte und der Energiefluss auf eine Einheitenbasis normiert werden. Damit kann die experimentell bestimmte Extinktion als Summe der normierten Absorption $\sigma_{abs}(\omega) \cdot U$ und des Energieflusses des nicht in das Objektiv gestreuten Lichts berechnet werden:

$$E(\omega) = 1 - T(\omega) = S_{NO}(\omega) + \sigma_{abs}(\omega) \cdot U \quad (5.4)$$

Die Einfallswinkel können in MNPBEM beliebig gewählt werden. Da aber ein Wellenvektor des Lichts parallel zur Oberfläche physikalisch unmöglich ist, bricht MNPBEM bei einem Einfallswinkel von 90° die Berechnungen ab. Deswegen wurden für hohe Einfallswinkel maximal 89° verwendet.

Die Oberflächenladungsverteilung wird direkt von MNPBEM ausgegeben. Die diskretisierte Oberfläche der Nanostruktur besteht aus n Flächenelementen, welchen eine Ladung q_i zugeordnet wird. Die Position dieser Flächenelemente ist \vec{r}_i . Das Dipolmoment berechnet sich einfach aus:

$$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n q_i \vec{r}_i \quad (5.5)$$

Die Oberflächenladungsdichte sowie das Dipolmoment sind zeitabhängig. Diese schwingen bei der harmonischen Anregung durch die externe elektromagnetische Welle phasenverschoben zu dieser. In den Simulationen wird dies dadurch berücksichtigt, dass die Oberflächenladungsdichte einen komplexen Wert annimmt, der die Phasenverschiebung berücksichtigt. Wir schreiben nun für die komplexe Oberflächenladung \tilde{q}_i . Die Ladung zu einem Zeitpunkt t ist

$$q_i(t) = \Re[\tilde{q}_i \exp(-i\omega t)]. \quad (5.6)$$

Die harmonische Schwingung wird dabei durch den Term $\exp(-i\omega t)$ berücksichtigt. Der physikalisch relevante Teil ist nur die Realkomponente. Für einen tieferen Einblick wird auf [136] verwiesen. Mit dieser Information ist es nun ein Einfaches, die Oberflächenladungsverteilung sowie die Dipolmomente phasenabhängig zu berechnen.

Es zeigt sich, dass die Toolbox MNPBEM ein einfaches, aber mächtiges Werkzeug zur Simulation der plasmonischen Eigenschaften von Nanopartikeln ist. Dies zeigt sich auch daran, dass sie in den letzten Jahren von immer mehr Forschungsgruppen verwendet wird.

5.2.2 Nichtlineare Simulation mit COMSOL Multiphysics[®]

Die Simulationen der nichtlinearen Eigenschaften der Nanostrukturen wurden von Xiaorun Zang am Photonics Laboratory der Universität Tampere durchgeführt.

Zur Berechnung des gestreuten SHG-Signals wurde die „undepleted-pump“-Näherung angewandt. In dieser Näherung wird die SHG in zwei linearen Prozessen berechnet. Der erste Prozess berechnet die Streuung des einfallenden Lichts bei der Fundamentalwellenlänge ω . Die elektrische Feldverteilung $\vec{E}(\omega) = \vec{E}_{\text{ein.}}(\omega) + \vec{E}_{\text{gest.}}(\omega)$ führt zur nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung $\vec{P}_{\text{SHG}} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E}$. Letztere regt nun die SHG an und wird bei der Frequenz 2ω berechnet. Dabei wird kein externes Feld berücksichtigt. Die Prozesse werden mittels der BEM gelöst [137, 138]. Die gestreute elektromagnetische Welle erfüllt dabei die Silver-Müller-Abstrahlungsbedingung im Rahmen der Stratton-Chu-Gleichungen [137, 139].

Die Oligomere bestehen jeweils aus mehreren einzelnen Goldnanostäbchen und sind in Glas eingebettet. So sollen die Effekte, die auf Grund des Substrates auftreten, berücksichtigt werden. Allerdings verschieben sich die Resonanzen dadurch zu leicht höheren Wellenlängen. Die Brechungsindizes für Gold entstammen [107] und für Glas wird 1,45 verwendet. Aufgrund der Punktsymmetrie der Kristallstruktur des Goldes ist nur die SHG an der Grenzfläche Gold-Dielektrikum wegen des Symmetriebruchs dort erlaubt. Die Simulationen berücksichtigen dies, indem die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ nur dort definiert wird. Aufgrund der Dominanz des $\chi_{\perp\perp\perp}^{(2)}$ -Eintrags wird nur dieser berücksichtigt. In den Simulationen wird die lokale Antwort über die Oberflächen aller Stäbchen integriert und stellt damit das Experiment nach. Das Signal wurde Punkt für Punkt in einem Raster von $3 \mu\text{m}$ mal $3 \mu\text{m}$ bei der SH-Wellenlänge berechnet. Der Fokus befand sich in der Transversalebene, die die Stäbchen auf halber Höhe schneidet.

In den letzten Jahren wurden viele Fortschritte in der Plasmonik erzielt. Es wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen Geometrien untersucht, von einfachen Geometrien wie Kugeln, Stäbchen [111, 140, 141], Scheiben [142, 143] und Dreiecken [38, 144] bis hin zu Würfeln [145]. Viele dieser Strukturen können nass-chemisch synthetisiert werden. Aber auch komplexere Strukturen rückten in den Fokus, da diese die Untersuchung grundlegender Eigenschaften erlauben [146, 147]. Neben den Grundlagen sind auch gerade die Anwendungen von großer Bedeutung. Viele davon wurden schon in der Einleitung erläutert. Eine der wichtigsten Eigenschaften plasmonischer Kegel ist die Verstärkung und Konzentration des elektrischen Feldes von Licht an ihrer Spitze [78, 148–151]. Daher werden zuerst die Eigenschaften plasmonischer Nanokegel und deren Anwendungen eingeführt. Darauf folgend wird die Notwendigkeit schräger Nanokegel erläutert und Herstellungsmöglichkeiten schräger Mikro- und Nanostrukturen aufgezeigt. Da während der Forschungsphase zu dieser Arbeit erste Publikationen anderer Gruppen zu schrägen Nanosäulen bzw. -kegeln veröffentlicht wurden, werden diese ebenfalls vorgestellt. Danach werden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Herstellungsmethoden sowie die optischen Eigenschaften präsentiert. Das Kapitel wird mit einer Zusammenfassung abgeschlossen.

Die Ergebnisse wurden in [152] veröffentlicht.

6.1 KEGEL ALS OPTISCHE ANTENNEN

Betrachtet man die Geometrie eines Kegels fällt einem sofort die Spitze auf. In der Welt der Plasmonik bedeutet dies, dass sich bei der Anregung eines Plasmons dort Elektronen akkumulieren und das elektrische Nahfeld in diesem Bereich verstärken. Außerdem vergrößert die breiter werdende Basis das Volumen und die Oberfläche des Kegels und damit das Reservoir an Elektronen, die an der Spitze akkumulieren können, sowie den Streuquerschnitt.

In einem geraden Nanokegel mit einer zirkularen Basis treten zwei plasmonische Dipolmoden und eine plasmonische Quadrupolmode, welche deutlich in den Spektren erkennbar sind, auf. Gerade bedeutet in diesem Kontext, dass die Achse des Kegels senkrecht zur Substratoberfläche steht und der Kegel eine Rotationssymmetrie mit der Achse als Symmetrieachse aufweist. Die beiden Dipolmoden werden jeweils als Basis- und Spitzenmode bezeichnet. Die Basismode beschreibt die Oszillation der freien Elektronen entlang der Basis des Kegels und

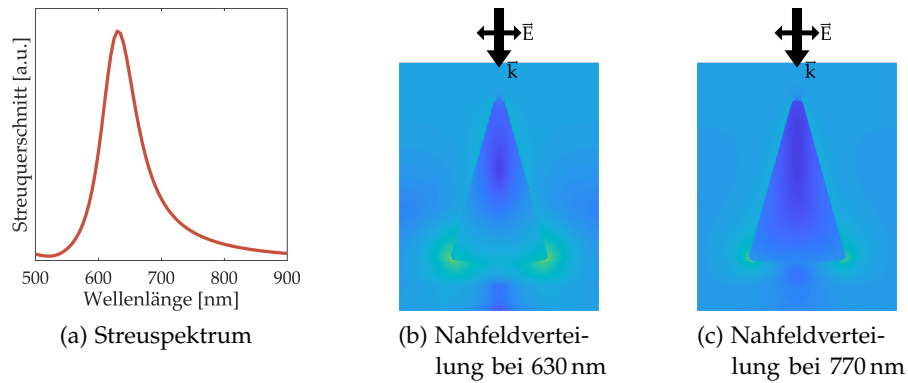


Abbildung 6.1: Simulationen des Streuquerschnitts und der elektrischen Nahfeldverteilung eines geraden Kegels. Der Kegel wird unter einem Winkel von 0° beleuchtet. Die Richtung wird durch den Wellenvektor \vec{k} und die Richtung des elektrischen Feldes durch \vec{E} gekennzeichnet. (a) zeigt den Streuquerschnitt des Kegels. Der Betrag der elektrischen Nahfeldverteilung $\log(|\vec{E}|)$ bei 630 nm (b) und bei 770 nm (c).

die Spitzenmode die Oszillation zwischen der Spitze und der Basis [72, 153, 154]. Ist die Basis ellipsenförmig so wird die Basismode in eine Plasmonenschwingung entlang der kurzen sowie der langen Achse aufgespalten. Es ist durchaus möglich, dass in einem Nanokegel komplexere Plasmonenmoden auftreten, selbst in einer Nanodisk treten eine Vielzahl an Plasmonenmoden auf [143, 155]. Zur Anregung dieser werden aber andere als die hier verwendeten Methoden benötigt.

Hat das externe elektrische Feld nur in-plane-Komponenten, also zur Oberfläche parallele, dann wird nur die Basismode angeregt. Dies ist in Abb. 6.1a anhand der Simulation des Streuquerschnitts dargestellt. Das alleinige Auftreten der Basismode bei 630 nm ist sehr gut erkennbar. Die dazugehörige Nahfeldverteilung ist in Abb. 6.1b dargestellt. Es ist sehr gut erkennbar, dass das Nahfeld nur an den Kanten der Basis verstärkt wird, aber nicht an der Spitze. Zur besseren Darstellung ist der Betrag des elektrischen Feldes $\log(|\vec{E}|)$ logarithmisch dargestellt.

Wird der selbe Kegel durch Licht unter einem Einfallswinkel von 45° angeregt, kann man das Auftreten dreier Moden beobachten. Interessant sind dabei für unseren Fall nur die Dipolmoden bei 630 nm und 770 nm. Die dritte Mode taucht bei 570 nm auf und ist eine Quadrupolmode. Im Vergleich zu einer senkrechten Anregung werden nun beide Dipolmoden angeregt. In den Nahfeldverteilungen bei 630 nm respektive 770 nm in den Abb. 6.2b und 6.2c ist zu erkennen, dass die Nahfeldverstärkung bei der Spitzenmode bei 770 nm erheblich höher ist als bei der Basismode bei 630 nm. Dies zeigt sich auch im Spektrum des Streuquerschnitts. Hier bildet die Spitzenmo-

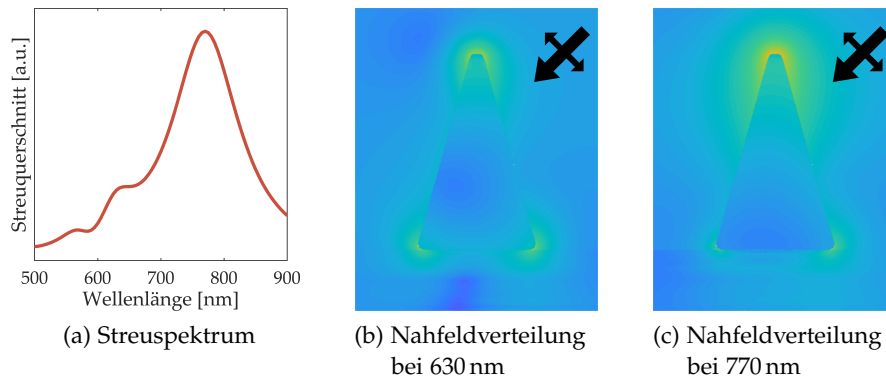


Abbildung 6.2: Simulationen des Streuquerschnitts und der elektrischen Nahfeldverteilung des Kegels aus Abb. 6.1 unter einem Einfallswinkel des Lichts von 45° . (a) zeigt den Streuquerschnitt des Kegels. Der Betrag der elektrischen Nahfeldverteilung bei 630 nm (b) und bei 770 nm (c).

de einen dominanten Peak aus, während die Basismode sich nur als kleine Schulter zu erkennen gibt. Dies zeigt auch, dass die Spitzenmode selbst bei einer Wellenlänge von 630 nm angeregt wird und wie in Abb. 6.2b zu erkennen auch das Nahfeld an der Spitze verstärkt. Betrachtet man nun die Nahfeldverteilung bei senkrechtem Einfall und 770 nm (Abb. 6.1c) ist zu erkennen, dass das elektrische Feld an der Spitze nicht verstärkt wird und auch im Spektrum des Streuquerschnitts (Abb. 6.1a) ist kein Peak bei 770 nm zu erkennen.

6.2 ANWENDUNGEN FÜR NANOKEGEL

Eine praktische Anwendung der konischen Struktur von Kegeln ist die spitzenverstärkte Raman-Streuung (TERS, eng. tip enhanced Raman scattering) [156–159]. Hierbei wird ein Laserstrahl auf eine sehr scharfe Spitze aus einem plasmonisch aktiven Material fokussiert und eine darunter liegende Probe abgerastert. Das stark erhöhte Nahfeld an der Spitze führt zu einer verstärkten Ramanstreuung des untersuchten Moleküls. In Verbindung mit der kleinen Spitze und dem stark lokalisierten elektrischen Nahfeld liegt die Auflösung dieser Mikroskopiemethode im sub-Nanometerbereich [160–162]. Diese Anwendung zeigt welches Potential in einer Spitze stecken kann. Anstatt einer massiven Goldspitze kann auch ein einzelner Goldkegel, der auf die Spitze eines AFM-Cantilevers aufgebracht wird, verwendet werden [151]. Die Resonanzwellenlänge zur Anregung von LSPs kann dabei durch die Optimierung der Geometrie nahezu beliebig angepasst werden.

In Abschnitt 3.2 wurde die Beziehung zwischen dem elektrischen Nahfeld, der Zustandsdichte und der Übergangswahrscheinlichkeit dargelegt. Das erhöhte Nahfeld an der Kegelspitze induziert also

auch in Quantenemittern eine höhere Übergangsrate. Eine plasmonische Nanostruktur führt somit zum Beispiel zu einer Verstärkung der Fluoreszenz eines Moleküls [163]. Auch das Hybridsystem aus einem an die Spitze eines Goldnanokegels gebundenen Quantendot wurde intensiv untersucht [153, 164].

Die hohe Nahfeldverstärkung an der Spitze der Nanokegel kann auch zum Einfangen fluoreszierender Moleküle genutzt werden [73].

6.3 WARUM SCHRÄGE KEGEL?

Die immer höhere Integration von Transistoren in Computerchips und deren Größenreduktion, macht auch vor der Sensorik nicht Halt. Sensoren oder auch Lab-on-a-chip-Systeme werden immer weiter verkleinert, um einerseits mehr Funktionen unterzubringen und andererseits Kosten zu sparen. Dies führt dazu, dass der Platz für optische Komponenten und Beleuchtungsquellen sehr stark abnimmt.

Ein Lab-on-a-chip (dt. Chiplabor) bezeichnet ein mikrofluidisches System, das alle Funktionen eines Labors auf einem Chipkarten-großen Substrat vereint

Plasmonische Nanokegel bieten sich als Sensorstrukturen an, da sie einfach, kostengünstig und schnell zu produzieren sind und durch ihren kleinen Spitzenradius, gepaart mit einem vergleichsweise großen geometrischen Volumen, eine sehr hohe Nahfeldverstärkung an der Spitze erlauben. Mit der großen Feldverstärkung an der Spitze geht auch eine sehr hohe lokale Zustandsdichte im Bereich der Spitze einher. Dies führt zu einer stark verringerten Zerfallszeit der angeregten Zustände von Quantenemittern, die an der Spitze angebunden sind. Im Vergleich zu einer Bowtie-Antenne, Kavitäten oder Resonatoren ist die Spitze eines Nanokegels für Quantenemitter oder Analyten einfach zugänglich.

Das Hauptproblem besteht nun in der Anregung der Spitzenmode und der damit einhergehenden Verstärkung des Nahfeldes an der Spitze mit ausschließlich in-plane-Komponenten des elektrischen Feldes. Die ist notwendig, da auf fokussierende Optik, Beleuchtung von der Seite oder auf Lasermoden höherer Ordnung verzichtet werden soll, um eine möglichst hohe Integration zu erreichen. Diese Einschränkungen führten zu der Idee, die Kegelachse zu neigen und einen schrägen Kegel als Geometrie zu testen. Ein anderer Weg zur Anregung der Spitze mit einem transversalen elektrischen Feld führt über das Anfügen eines Stäbchens an die Basis des Kegels [79, 80].

Die Simulation des Streuquerschnitts in Abb. 6.3a zeigt sehr deutlich, dass bei einem um 30° geneigten Kegel unter senkrechter Beleuchtung die Basismode bei 660 nm und die Spitzenmode bei 795 nm angeregt werden. Die Peaks sind deutlich getrennt. Die Nahfeldverteilungen sind in Abb. 6.3b für die Wellenlänge der Basismode und in 6.3c für die der Spitzenmode dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Basismode bei 660 nm angeregt wird, da das Nahfeld an den Kanten der Basis sowie minimal an der Spitze verstärkt wird. Bei 795 nm wird hauptsächlich das Nahfeld an der Spitze des Kegels verstärkt.

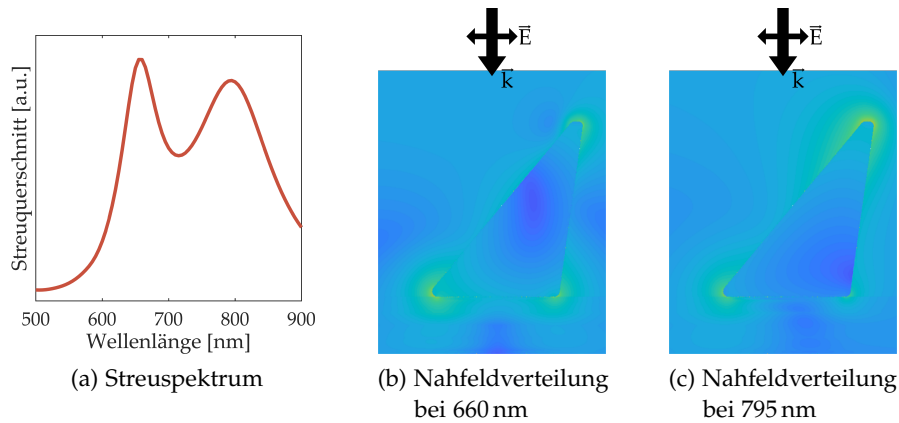


Abbildung 6.3: Simulationen des Streuquerschnitts und der elektrischen Nahfeldverteilung eines schrägen Kegels unter senkrechter Beleuchtung. (a) zeigt den Streuquerschnitt des Kegels. Der Betrag der elektrischen Nahfeldverteilung bei 660 nm zeigt (b) und bei 795 nm zeigt (c).

Dies zeigt, dass schräge Kegel eine geeignete Geometrie aufweisen, um elektrische in-plane-Feldkomponenten in eine out-of-plane Plasmonenanregung zu wandeln.

6.4 FABRIKATIONSMÖGLICHKEITEN SCHRÄGER NANOSTRUKTUREN

Die Herstellung schräger Nanostrukturen erweist sich als überaus komplex. In der Nanofabrikation liegt der Fokus auf der Herstellung symmetrischer Strukturen, damit sind auch Prozesse auf symmetrische Strukturen ausgerichtet. Deshalb wird im folgenden Abschnitt ein Überblick über bereits bekannte Methoden zur Fabrikation von schrägen Mikro- und Nanostrukturen gegeben.

Eine beliebte Methode zur Nanostrukturierung ist die Nanokugellithographie [165–167]. Mit diesem Ansatz ist es möglich, eine sehr große Fläche sehr schnell zu strukturieren. Dabei werden Mono-, Doppel- oder Multilagenn von hexagonal dicht gepackten Nanokügelchen als Ätz- oder Aufdampfmaske benutzt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Kügelchen auf die Substratoberfläche in einem zufälligen Abstand von mehreren hundert Nanometern anzubinden. Letztere Lithographiemethode zeichnet sich dadurch aus, dass sie nicht anfällig für unerwünschte Mehrlagen und Versetzungen ist. Dazu werden Kügelchen an eine das Substrat bedeckende PMMA-Schicht angebunden, eine Ätzmaske aufgedampft und die Kügelchen mittels Scotch-Tape abgezogen. An den Stellen, die zuvor von Kügelchen bedeckt waren, befinden sich nun Löcher in der Ätzmaske. Mittels Sauerstoffplasma wird das PMMA geätzt und so Kavernen unter der Ätzmaske geschaffen. Die Löcher in der Ätzmaske bilden nun während

des Aufdampfens die Maske. So ist es möglich, einfache Geometrien wie Nanoscheibchen oder Kegel herzustellen. Wird die Probe unter einem definierten Winkel bedampft, erhält man schräge Nanosäulen bzw. Kegel [168]. Verwendet wurden diese Methoden unter anderem auch in den von mitbetreuten Praktikums-, Bachelorarbeiten und Masterarbeiten von Viktor Schiff, Miro Pfeilsticker, Eric N'dohi und Benjamin Trzeciak.

Einzelne schräge Nanostrukturen können auch hergestellt werden, indem ein Elektronenmikroskop im Abbildungsmodus verwendet wird [169]. Der Abstand der einzelnen Pixel und die Verweilzeit des Elektronenstrahls auf einem einzelnen Pixel wurde in der Bediensoftware eingestellt. Zusätzlich wurde die Probe 45° geneigt und die dynamische Fokussierung verwendet, sodass der Strahl auf allen Rasterpunkten der Probe fokussiert blieb. Aus der Kombination der Größe des Scanfeldes bzw. der Vergrößerung und der Auflösung war es möglich, quadratische Arrays aus einzelnen Belichtungspunkten mit einem Abstand von ein paar hundert Nanometer bis zu wenigen Mikrometern zu erreichen. Nach der Entwicklung des Lackes und mittels galvanischer Goldabscheidung wurden so schräge Gold-Nanosäulen hergestellt. Durch die Verwendung von Negativlack (SU-8, Polystyrol) konnten auch schräge Säulen aus Negativlack hergestellt werden.

Schräge Nanostrukturen können auch mittels Abformung hergestellt werden [170]. Dazu werden in ein Siliziumsubstrat mittels reaktiven Ionenätzens schräge Löcher geätzt. Dies wird nun als Gussform für ein Polymer genutzt. Nachdem das Polymer ausgehärtet ist, kann es abgezogen werden und man erhält eine großflächige, haarähnliche Struktur. Diese Struktur offenbart eine hohe Adhäsion an Glas, ähnlich wie bei deren Vorbild in der Natur, den Geckofüßen.

Eine weitere Methode ist die Herstellung von schrägen Säulen mittels Materialabtrags durch eine Gallium-FIB unter einen Winkel von bis zu 60° [171]. So können sehr große Säulen mit Dimensionen im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ hergestellt werden.

6.5 SCHRÄGE PLASMONISCHE NANOSÄULEN UND -KEGEL IN DER LITERATUR

Parallel zu dieser Arbeit wurden von Forschern an der Chalmers University of Technology und an der Rice University mittels Nanokugellithographie schräge Nanosäulen bzw. -kegel hergestellt und untersucht [168, 172]. Die Basis für die Herstellung der Nanostrukturen in diesen Arbeiten ist die Nanospherelithographie [166]. Auf ein Substrat wird eine Schicht PMMA aufgebracht. Die Oberfläche wird mit einer PDDA-Lösung behandelt und damit positiv geladen. Darauf folgend wird die Oberfläche mit einer Lösung, die negativ geladene Polystyrol-Nanokügelchen enthält, bedeckt. Die negativ geladenen Nanokügelchen bleiben auf der Oberfläche haften, stoßen

sich aber auf Grund ihrer vorzeichengleichen Ladung gegenseitig ab. Dies führt dazu, dass sich die Kügelchen zufällig in einem gewissen Abstand anordnen. Durch die Abscheidung einer ca. 20 nm dünnen Metallschicht und der darauffolgenden Entfernung der Kügelchen durch Scotch-Tape, entsteht auf der PMMA-Schicht eine löchrige Metallschicht. Mittels eines Sauerstoffplasmas werden die Bereiche im PMMA, die sich unter den Löchern in der Metallschicht befinden, frei gelegt. Mit zunehmender Zeitdauer entstehen kavernenartige Aushöhlungen. Anschließend wird unter einem Winkel, der die spätere Schrägstellung der Säulen bzw. Kegel bestimmt, eine Metallschicht thermisch abgeschieden. Durch einen abschließenden Lift-Off werden die Nanostrukturen freigelegt. Alle drei der nachfolgend vorgestellten Veröffentlichungen verwenden dieses Herstellungsverfahren.

In [168] wurden die optischen Eigenschaften der schrägen Nanosäulen, welche eine Höhe von ca. 100 nm und eine Breite von ca. 125 nm aufweisen, genauer untersucht. Die Rede ist dabei immer von einer Metaoberfläche, da diese aus einer Schicht von Nanostrukturen besteht und eine winkelabhängige Extinktion sowie Emission aufweist. Zur optischen Charakterisierung dieser Metaoberfläche wurden Transmissionspektren unter verschiedenen Einfallswinkeln des Lichts, die Streuung sowie die Kathodolumineszenz gemessen. Zugleich wurden die optischen Eigenschaften mit Simulationen bestätigt. Die Eigenschaften als optische Antenne wurden mittels fluoreszierender Moleküle untersucht. Die Transmissionspektren für TM-polarisiertes Licht zeigen, dass die geraden Säulen keine Richtungsabhängigkeit aufweisen. Bei den schrägen Säulen wird bei zur Substratoberfläche senkrechtem Lichteinfall nur die Basismode angeregt. Mit zunehmendem Einfallswinkel (entgegen der Auslenkung der Säulenachse) wird auch die out-of-plane-Mode angeregt. Für TE-polarisiertes Licht hingegen sind die Spektren unabhängig vom Kippwinkel der Nanosäulen. Das Streulicht wurde mittels Fouriermikroskopie untersucht und eine Richtwirkung festgestellt. Zur näheren Untersuchung der Richtwirkung wurden die Nanosäulen mit dem höchsten Kippwinkel (40°) mit dem fluoreszierenden Farbstoff Nilblau bedeckt. Die Nanosäulen sorgten für eine 20 Mal so hohe Fluoreszenzintensität. Diese nimmt für einen Kippwinkel von -70° weiter zu. Durch Fouriermikroskopie konnte auch hier eine Richtungsabhängigkeit in der Abstrahlung festgestellt werden. Zum Schluss wurden noch mit Kathodolumineszenz die Nahfelder und die damit einhergehende lokale Zustandsdichte gemessen. Diese ist symmetrisch für gerade Säulen und wird für schräge Säulen asymmetrisch, wobei die Ränder in Richtung der Neigung ein Maximum der Kathodolumineszenzintensität aufweisen.

In [172] wurden die nichtlinearen optischen Eigenschaften der schrägen Kegel untersucht. Dazu wurde basierend auf dem selben Herstel-

lungsprozess wie in [168] eine Metaoberfläche hergestellt. Die Metaoberfläche wurde mit 780 nm-Laserpulsen beleuchtet. Durch die entsprechende Ausleuchtung der Fourierebene des Objektivs wurde die Metaoberfläche unter Winkeln von -60° bis 60° beleuchtet. Die winkelabhängige Verstärkung der SHG kann somit vermessen werden. Es zeigt sich, dass für kleine Winkel keine Verstärkung der SHG stattfindet. Dies ist auf die nicht-resonante Anregung der Basismode bei ca. 650 nm zurückzuführen. Bei geraden Nanokegeln nimmt mit zunehmendem Einfallswinkel auch die SHG zu. Dies ist auf die nahezu resonante Anregung der Spitzenmode bei ca. 800 nm zurückzuführen. Für höhere negative Einfallswinkel nimmt auch die SHG zu, da die Spitzenmode immer effektiver angeregt wird. Dies hängt mit der Zunahme der, zur Kegelachse parallelen elektrischen, Feldkomponenten zusammen. Diese werden mit steigendem Kippwinkel der Kegel immer größer. Für positive Einfallswinkel, also in Richtung der Kegel auslenkung nimmt die SHG hingegen ab. Bei isotroper Beleuchtung der Kegel weist die Abbildung der Fourierebene eine Asymmetrie auf, die auf die Kippung der Kegel zurückgeführt wird. Insgesamt konnten die linearen optischen Eigenschaften aus der vorangegangenen Arbeit [168] reproduziert und auf die nicht-linearen Eigenschaften übertragen werden.

In [173] wurden Nanokegel aus Palladium hergestellt und diese zur Hydrierung von Graphen verwendet. Palladium ist ein plasmonisch aktives Metall und wird für die photokatalytische Dehydrierung benutzt. Hier wird die Neigung der schrägen Nanokegel ausgenutzt, um die Spitzenmode leichter anzuregen. Dies führt zu einem hohen elektrischen Nahfeld an der Spitze sowie zu "hot electrons". Die Desorption von Wasserstoffatomen führt zu einer Hydrierung der darüber liegenden Graphen-Monolage. Dieser Prozess wurde mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen. In dieser Arbeit wurde das erste Mal mittels plasmonischer Photokatalyse ein Material chemisch funktionalisiert.

Die drei hier vorgestellten Arbeiten sind, soweit mir bekannt ist, die bisher einzigen, die schräge Nanokegel beschreiben und deren optische Eigenschaften ausnutzen. Letztere zeigt sogar eine erste Anwendung. Der verwendete Herstellungsprozess ermöglicht eine großflächige und einfache Herstellung, lässt aber nur wenig Kontrolle über die räumliche Anordnung und die Geometrie der Nanokegel zu. Die optischen Charakterisierungen sind sehr umfangreich und beschreiben nahezu alle Aspekte der plasmonischen Eigenschaften. Dies zeigt, dass Kegel, egal ob gerade oder schräg, hervorragende plasmonische Strukturen mit interessanten Eigenschaften sind. Diese Eigenschaften wurden deshalb auch in der vorliegenden Arbeit intensiv untersucht.

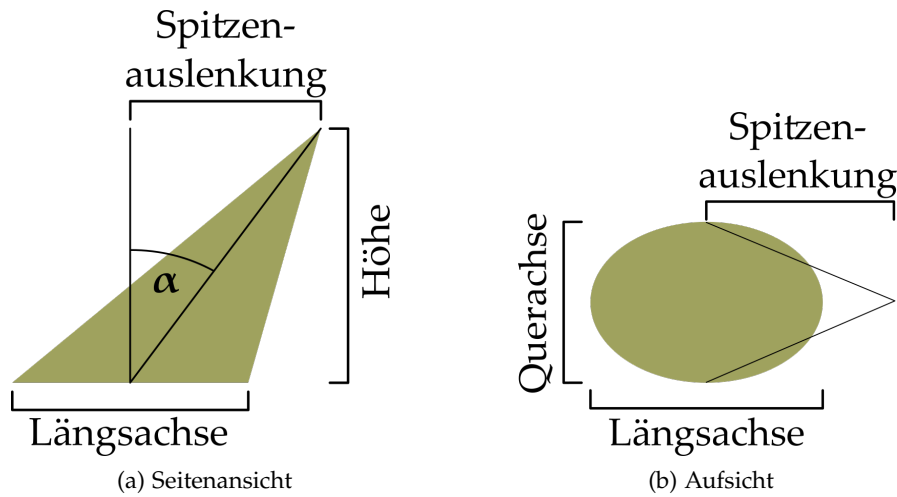


Abbildung 6.4: Geometrie eines schrägen Kegels und Definition der geometrischen Parameter.

6.6 GEOMETRIE EINES SCHRÄGEN KEGELS

Zur geometrischen Beschreibung und zur Definition der geometrischen Parameter ist in Abb. 6.4a die Seitenansicht und in 6.4b die Draufsicht auf einen schrägen Kegel dargestellt. Der Winkel α beschreibt den Winkel zwischen der Oberflächennormale und der Kegelachse, die Spitzenauslenkung die Distanz zwischen Spitze und Basismitte und die Höhe den longitudinalen Abstand zwischen Substratoberfläche und dem höchsten Punkt des Kegels. Die Basis des Kegels bildet eine Ellipse, welche durch die Längsachse und die Querachse aufgespannt wird. Erstere ist dabei entlang der Spitzenauslenkung ausgerichtet.

6.7 ENTWICKELTE HERSTELLUNGSMETHODEN SCHRÄGER KEGEL

Basierend auf bereits aus der Literatur bekannten Methoden zur Herstellung von Nanokegeln [72], wurden zwei weitere Herstellungsprozesse entwickelt. Diese wurden weiterentwickelt und so abgeändert, dass damit auch schräge Nanokegel hergestellt werden konnten.

6.7.1 Ätzen

Der erste Prozess basiert auf der sputternden Wirkung von beschleunigten Argonionen. Diese schlagen Metallatome durch Impulsübertrag aus der Substratoberfläche. Befindet sich eine Ätzmaske auf der Oberfläche wird unter dieser das Material nicht abgetragen. Das Prozessschema mit den einzelnen Schritten ist in Abb. 6.5 dargestellt.

Zu Beginn des Prozesses wird auf ein Substrat das gewünschte Metall abgeschieden. Dieses muss zwingend eine höhere Ätzrate aufwei-

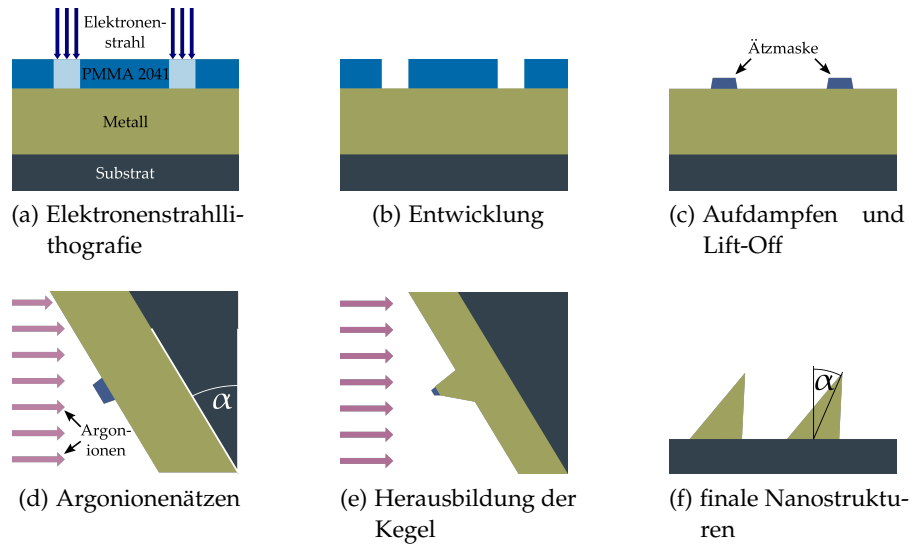


Abbildung 6.5: Prozessschema des Herstellungsverfahrens durch Ätzen (nach [152]).

sen als die spätere Ätzmaske (Aluminiumoxid). Dies gilt insbesondere bei den plasmonisch-aktiven Materialien wie Gold und Silber. Die Dicke der Metallschicht definiert später die Höhe der Nanokegel. Im nächsten Schritt wird ein elektronenstrahlsensitiver Lack aufgetragen. Dieser wird getrocknet, damit das Lösungsmittel verdunstet und die Haftung des Lacks auf der Metallschicht verbessert wird. Beim darauffolgenden Elektronenstrahlbelichten wird das gewünschte Muster in den Lack geschrieben, in diesem Fall die Markierungen und Kreise für die spätere Ätzmaske. Die fertig belichtete Probe wird nun entwickelt, und die belichteten Flächen werden freigelegt. Mögliche Lackreste, welche die Haftung der Ätzmaske vermindern, werden mittels eines anisotropen Sauerstoffplasmas entfernt. Wie zuvor beschrieben, muss das Material, aus dem die Ätzmaske besteht, eine kleinere Ätzrate aufweisen. In unserem Fall wird dafür Aluminiumoxid genutzt. Dieses wird mittels Elektronenstrahlverdampfung auf die Probe abgeschieden. Die Schichtdicke beträgt hier ungefähr ein Drittel der Schichtdicke des zu ätzenden Metalls. Im Anschluss wird der Lack entfernt, und auf dem Substrat verbleiben nur noch die Markierungen und Nanoscheibchen aus Aluminiumoxid. Bis hierher ist dieser Prozess identisch mit den in der Literatur beschriebenen Herstellungsverfahren [72, 78]. Wird nun aber der Kegel nicht unter einem senkrechten Einfall der Argonionen geätzt, sondern die Probe während des Prozesses geneigt, entstehen schräge Kegel. Das Prinzip dahinter ist wie folgt: Wird das Metall den beschleunigten Argonionen ausgesetzt, schlagen diese durch Impulsübertrag Metallatome aus der Oberfläche heraus. Die Metalloberfläche wird damit großflächig gesputtert und gleichmäßig abgetragen. Befindet sich nun eine Ätzmaske auf dem Metallfilm, wird das Volumen unter der Maske abgeschat-

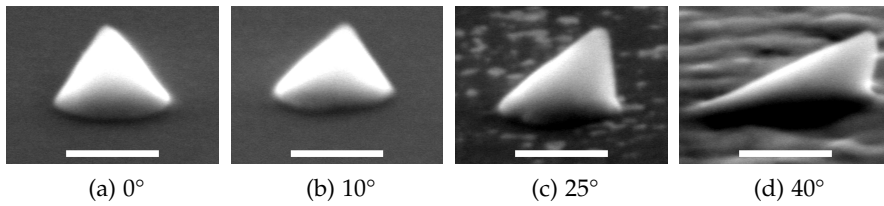


Abbildung 6.6: Seitenansicht schräger Kegel, die unter verschiedenen Winkeln geätzt wurden. Der Skalenbalken ist 100 nm (nach [152]).

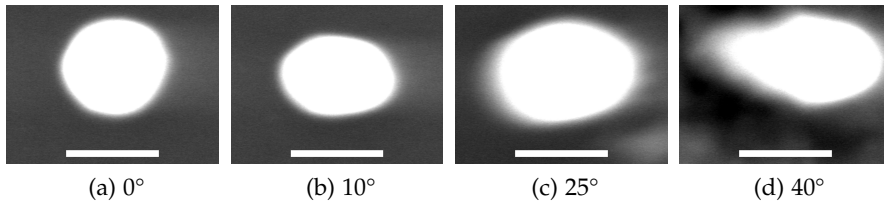


Abbildung 6.7: Aufsicht auf schräge Kegel, welche unter verschiedenen Winkeln geätzt wurden. Der Skalenbalken ist 100 nm (nach [152]).

tet und nicht abgesputtert. Da die Ätzrate des Maskenmaterials sehr viel kleiner ist, wird diese nur langsam abgetragen. Bereiche, welche sich unter der Maske befanden, werden entsprechend zeitlich kürzer dem Ionenbeschuss ausgesetzt und somit lateral nicht so weit abgetragen. Mit fortschreitender Dauer nimmt der Radius der Ätzmaske ab. Sobald die Ätzmaske komplett abgetragen ist, wird der Ionenbeschuss gestoppt und der Prozess ist damit abgeschlossen.

Da der entscheidende Zeitpunkt genau getroffen werden muss, wird der Fortschritt des Metallabtrags mit dem REM kontrolliert. Bei zu kurzen Ätzzeiten erhält man einen Kegelstumpf, bei zu langen Ätzzeiten einen Kegel mit einem relativ großen Spitzenradius. Um solche Probleme zu umgehen, werden auf jeder Probe mehrere Felder mit zunehmenden Maskenradien hergestellt.

In den Abbildungen 6.6 und 6.7 sind schräge Nanokegel mit verschiedenen Ätzwinkeln unter Seiten- bzw. Aufsicht dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmenden Ätzwinkeln die Spitze stärker vom Mittelpunkt der Basis ausgelenkt wird. In der Aufsicht tritt die zunehmende horizontale Streckung der Basis hervor. Diese ist mit dem Schattenwurf der Ätzmaske zu erklären. Wie in den Bildern ersichtlich wird, ist die Auslenkung der Kegelspitze begrenzt. Eine Verlagerung der Spitze über die Basis hinaus ist kaum möglich. Die Gründe hierfür wurden nicht untersucht, aber es ist davon auszugehen, dass sobald eine senkrechte Flanke erreicht wurde, diese gleichmäßig geätzt wird und somit keine nennenswerte Unterätzung möglich ist.

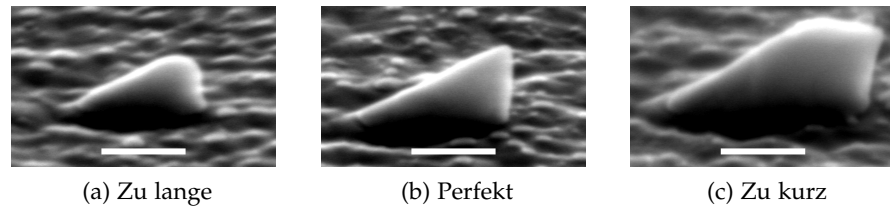


Abbildung 6.8: Seitenansicht schräger Kegel, welche unterschiedlich lange schräg geätzt wurden. Der Skalenbalken ist 100 nm.

Mit diesem Prozess ist eine breite Variation an Kegelgeometrien möglich. Die Höhe lässt sich einfach über die Schichtdicke des Metalls einstellen, das Aspektverhältnis von Höhe zu Basis kann über das Verhältnis der Schichtdicken von Ätzmaske und Metall variiert werden und die Auslenkung der Kegelspitze über den Winkel während des Ätzens.

Der Zusammenhang zwischen dem Aspektverhältnis der Basis zum Ätzwinkel ist dagegen fixiert. Dies wird bei Beobachtung des Schattenwurfs klar: Der Schatten wird mit zunehmenden Winkeln horizontal in die Länge gezogen, während er vertikal gleich bleibt.

Ein speziell für plasmonische Anwendungen sehr wichtiges Resultat ist, dass die Spitzenradien der Nanokegel, welche mit diesem Prozess hergestellt werden, unter 10 nm betragen und die Flanken eine glatte Oberfläche aufweisen. Die Radien der Kegelspitzen hängen unter anderem auch von der Ätzzeit ab. In Abb. 6.8 sind schräge Kegel, die unterschiedlich lange geätzt wurden, abgebildet. Hier zeigt sich, dass der Spitzenradius zunimmt, wenn die Ätzzeit zu lang ist. Bei einer zu kurzen Ätzzeit hingegen verbleibt die Ätzmaske auf dem schrägen Kegelstumpf. Dies zeigt, dass auch die Ätzzeit einen kritischen Einfluss auf das Ergebnis hat.

6.7.2 Aufdampfen

Aufgrund der Limitierungen in der Kegelgeometrie beim zuvor vorgestellten Herstellungsprozess, wurde ein weiterer Prozess entwickelt.

Basierend auf den in der Literatur bekannten Fabrikationsprozessen, wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem die schrägen Kegel direkt bei der Metallabscheidung hergestellt werden. Das Prozessschema ist in Abb. 6.9 dargestellt. Dabei entsteht die Kegelform durch die allmähliche Verkleinerung der Lackoberkante während des Aufdampfens. Das „Zuwachsen“ der Öffnung an der Oberkante des Lackes ist bedingt durch die ständige laterale Anlagerung von Metallatomen an diese Stelle. Aus dem Zusammenspiel zwischen ansteigender Metallschichtdicke auf dem Substrat und der abnehmenden Öffnungsgröße, erhält man eine konische Nanostruktur.

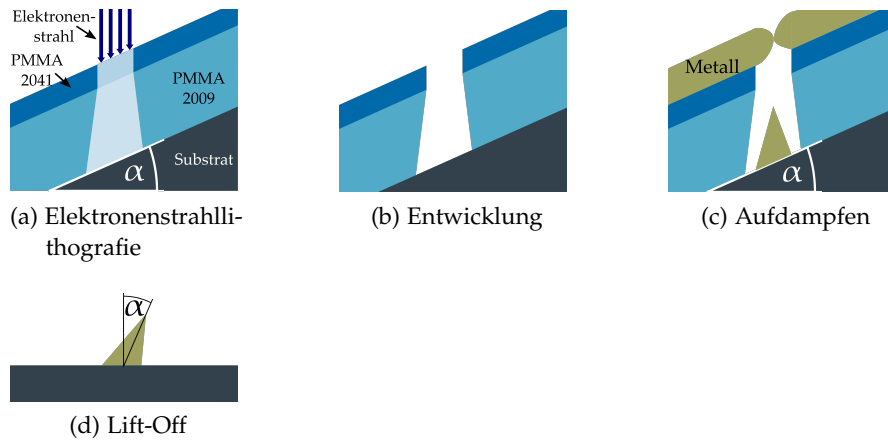


Abbildung 6.9: Prozessschema des Herstellungsverfahrens durch Aufdampfen

Zu Beginn wird auf das Substrat ein Zwei-Lagen-Lack aufgebracht. Eine genaue Erläuterung zu diesem Lack-System ist in Kapitel ?? beschrieben. Die Dicke der unteren, aus niedermolekularem PMMA bestehenden, Schicht beträgt das Zwei- bis Dreifache der später abgeschiedenen Metallschicht. Die obere Schicht aus mittelmolekularem PMMA ist 50 nm dick.

Im folgenden Schritt wird die Elektronenstrahlbelichtung durchgeführt. Für schräge Kegel wird dabei die Probe gekippt, der Kippwinkel ergibt sich dabei aus der gewünschten Kegelgeometrie. Da die Stage samt Probe parallel zu ihrer Oberfläche verfahren wird, bleibt der Arbeitsabstand nahezu konstant. Es wird dennoch eine Arbeitsabstandskorrektur durchgeführt, da der Probenhalter auch ohne Kippung nicht exakt waagrecht ausgerichtet ist. Um Verzerrungen durch den Kippwinkel auszugleichen, werden je nach erforderlicher Basisgeometrie Kreise oder Ellipsen belichtet.

Darauffolgend wird der Lack entwickelt. Genauere Erläuterungen dazu, zum Beispiel zum Einfluss der Entwicklerzusammensetzung und der Temperatur sind in Kapitel ?? aufgeführt.

Die Nanokegel entstehen im folgenden Schritt: Dazu wird mittels thermischen Verdampfens eine Metallschicht auf der Probe abgeschieden. Idealerweise ist die Einfallsrichtung der verdampften Metallatome senkrecht zur Probenhalteroberfläche, da dieser immer vertikal über der Quelle platziert wird. Damit nun schräge Kegel entstehen, wird die Probe in dem selben Winkel wie bei der Elektronenstrahlbelichtung zum Lot geneigt. Das Metall wird nun mittels thermischen Verdampfens in die Gasphase überführt und kondensiert auf der Probenoberfläche. Metallatome, die auf dem PMMA abgeschieden werden, werden später durch das Entfernen des Lackes abgelöst. In den, durch das Entwickeln, freigelegten Flächen im PMMA-Film kondensiert der Metaldampf direkt auf der Substratoberfläche und bleibt

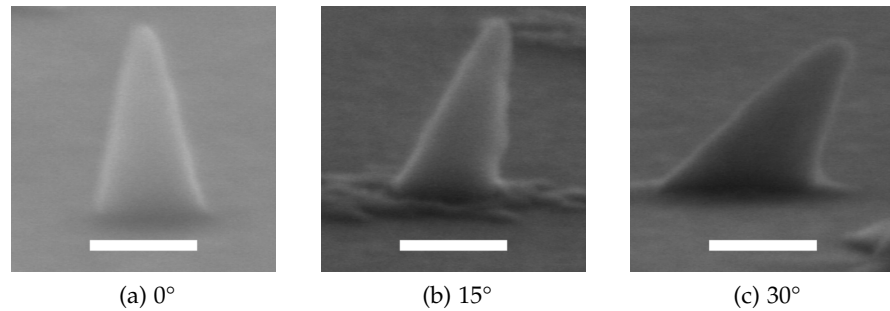


Abbildung 6.10: Seitenansicht schräger Kegel, die unter verschiedenen Winkeln aufgedampft wurden. Der Skalenbalken ist 100 nm.

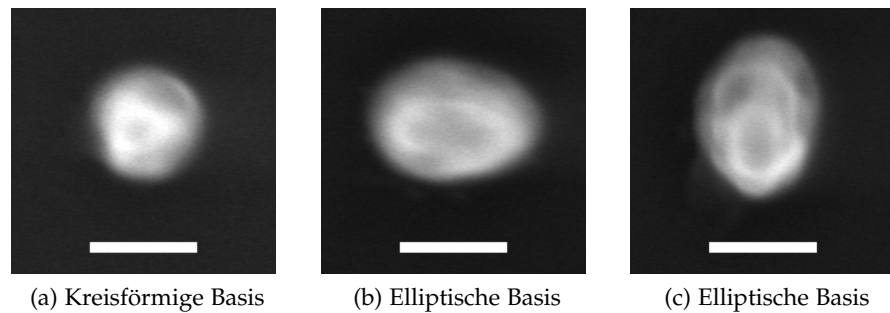


Abbildung 6.11: Aufsicht auf gerade Kegel mit unterschiedlicher Basisgeometrie. Der Skalenbalken ist 100 nm.

haften. Die Geometrie der Öffnung in der obersten Schicht PMMA 2041 bestimmt dabei auch die Geometrie der Grundfläche der Nanostruktur. Mit fortschreitender Metallabscheidung wird immer mehr Metall in den Löchern abgeschieden, und im Falle der schrägen Nanokegel bildet sich eine kreisförmige oder ovale Grundfläche. Die Anlagerung von Atomen an der Kante der Öffnung im Lack führt dazu, dass diese allmählich kleiner wird. Die Kombination aus wachsender Schichtdicke und abnehmender Öffnungsgröße im PMMA sorgt dafür, dass Kegel entstehen. Aus der Neigung des Probe folgt, dass die Kegel schräg werden, da sie in Richtung der Einfallsrichtung der Atome wachsen.

Im letzten Schritt wird der Resist gelöst und die darüber liegende Metallschicht entfernt.

In [Abbildung 6.10](#) sind jeweils Kegel dargestellt, die unter einem Aufdampfwinkel von 0°, 15° und 30° hergestellt wurden. Die zunehmende Auslenkung der Spitze mit zunehmendem Aufdampfwinkel ist sehr gut erkennbar.

Der große Vorteil des Aufdampfprozesses ist die einfache Anpassung der Basisgeometrie mittels der EBL. In [Abbildung 6.11](#) sind gerade Kegel mit einer runden bzw. elliptischen Basisgeometrie gezeigt. Die nahezu zentrale Positionierung der Spitze über der Basis ist sehr gut zu erkennen.

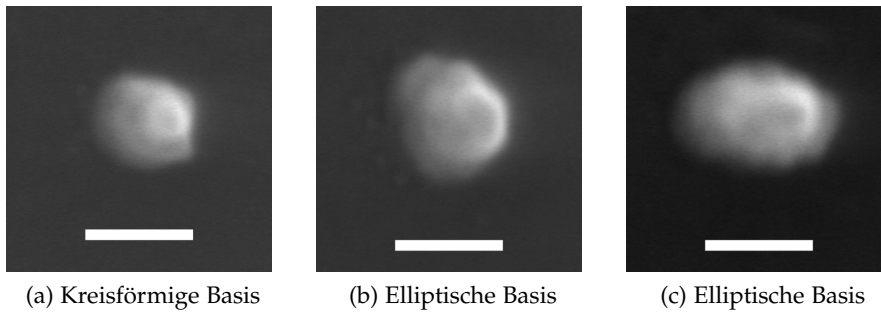


Abbildung 6.12: Aufsicht auf schräge Kegel (15°) mit unterschiedlicher Basisgeometrie. Der Skalenbalken ist 100 nm.

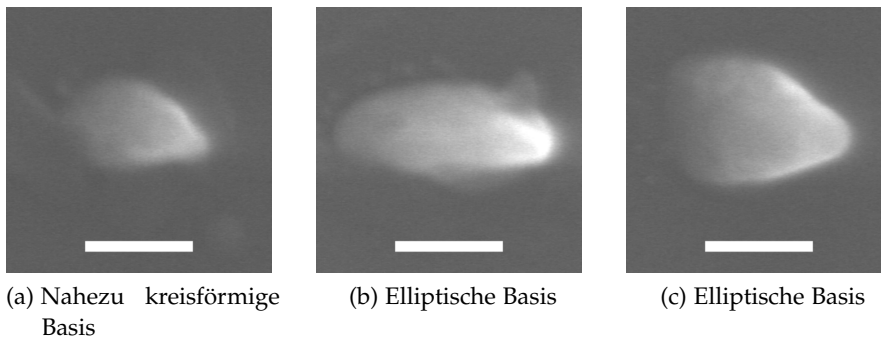


Abbildung 6.13: Aufsicht auf schräge Kegel (30°) mit unterschiedlicher Basisgeometrie. Der Skalenbalken ist 100 nm.

Die Verschiebung der Spitze bei Nanokegeln, die unter einem Winkel von 15° hergestellt wurden, zeigt sich auch in der Draufsicht deutlich (Abb. 6.12). Mittels der EBL ist es auch unter der schrägen Belichtung möglich eine zirkuläre Kegelbasis zu erzeugen, oder aber eine elliptische Basis. Dabei kann das Verhältnis der Längs- zur Querachse nahezu beliebig angepasst werden.

Unter einem Aufdampfwinkel von 30° ist in der Aufsicht sehr gut zu erkennen, dass die Kegelspitze über die Kegelbasis hinaus ausgeleitet wird. Außerdem ist ersichtlich, dass die Kegelbasis stark entlang der Spitzenauslenkung bzw. Längsachse gestreckt werden kann, aber nicht entlang der Querachse. Dies ist auf den schrägen Einfall der Elektronen während der EBL zurückzuführen. Mit zunehmendem Einfallswinkel nimmt dieser Effekt zu. Die PVF ist in diesem Fall nicht mehr radial symmetrisch, sondern sollte sich einer Ellipse annähern. Für eine exakte Beschreibung der PVF müsste diese bestimmt werden.

6.7.3 Vergleich der beiden Herstellungsprozesse

Die gezeigten Elektronenmikroskopieaufnahmen der mit den zwei vorgestellten Herstellungsmethoden fabrizierten Nanokegel zeigen

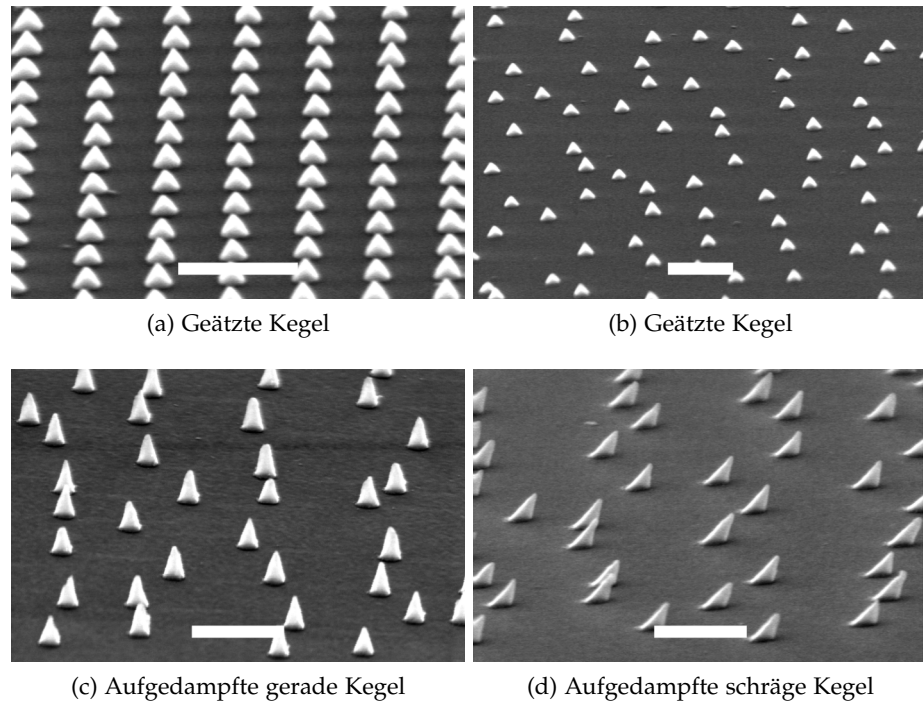


Abbildung 6.14: Seitenansicht mehrerer Nanokegel. Der Skalenbalken ist 500 nm und der Kippwinkel 75° .

sehr deutlich die Vor- bzw. Nachteile dieser zwei Methoden. Während der Ätzprozess Nanokegel mit einer glatten Oberfläche und kleinen Spitzenradien, aber mit eingeschränkter Geometrie liefert, bietet der Aufdampfprozess eine große Freiheit in der Auswahl der Geometrie der Kegel und der Auslenkung der Spitze.

Betrachtet man den Faktor Zeit ist der Aufdampfprozess klar im Vorteil. Es muss nur einmal Metall abgeschieden werden, und die Kontrolle während des Ätzens fällt weg. Da die Nanokegel beim Aufdampfprozess während dieses entstehen, muss nur soviel Metall abgeschieden werden, damit sich die Öffnung schließt.

Aus den REM-Bildern wird deutlich, dass die Oberflächen der geätzten Kegel sehr glatt sind, während bei den aufgedampften Kegeln auch in der Aufsicht die Körnung im Gold ersichtlich wird. Bei physikalischer Gasphasenabscheidung von Gold bildet sich eine polykristalline Schicht aus [174]. Die Korngrenzen treten somit auch an der Oberfläche aus. Bei dem Ätzprozess „polieren“ die Argonionen die Oberfläche und somit entsteht eine glatte Oberfläche.

Eine großflächige Reproduzierbarkeit sowie eine möglichst große Homogenität der Geometrien der Nanostrukturen sind von großer Bedeutung bei der Untersuchung der plasmonischen Eigenschaften, vor allem, wenn mehrere hundert Nanostrukturen gleichzeitig untersucht werden. Die Kegelgeometrien sollten innerhalb eines Messbereichs nur minimal variieren. In Abb. 6.14 sind jeweils Arrays mit



Abbildung 6.15: Histogramme zur statistischen Verteilung der gemessenen geometrischen Parameter der in einem quadratischen Array angeordneten geätzten Nanokegel in Abb. 6.14a.

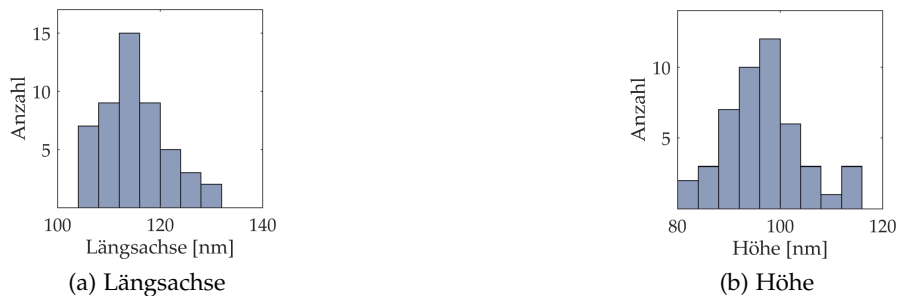


Abbildung 6.16: Histogramme zur statistischen Verteilung der gemessenen geometrischen Parameter der zufällig angeordneten geätzten Nanokegel in Abb. 6.14b.

Nanokegeln dargestellt. Es ist sehr gut zu erkennen, dass die geätzten Kegel eine hohe Homogenität in ihrer Geometrie aufweisen, während die aufgedampften Nanokegel eine größere Variation in ihrer Geometrie zeigen.

In den Abbildungen 6.15, 6.16, 6.17 und 6.18 sind jeweils die Verteilungen der geometrischen Parameter der in Abb. 6.14 dargestellten Kegel abgebildet. Für beide Prozesse zeigt sich, dass die Messwerte für die Längsachse eine Normalverteilung aufweisen. Dies ist auch für die Höhe der mit dem Ätzprozess hergestellten Kegel der Fall. Die Höhe und der Winkel der Spitzenauslenkung α (im Falle der schrägen Kegel) der aufgedampften Nanokegel weisen hingegen eine breite Streuung auf. Dies ist auch in den zugehörigen Bildern (Abb. 6.14c und 6.18) ersichtlich.



Abbildung 6.17: Histogramme zur statistischen Verteilung der gemessenen geometrischen Parameter der aufgedampften geraden Nanokegel in Abb. 6.14c.

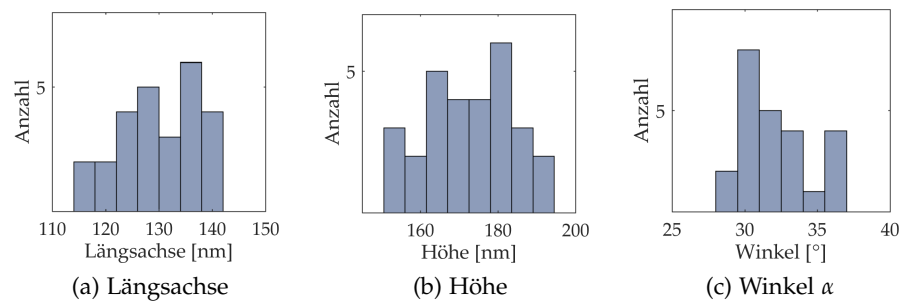


Abbildung 6.18: Histogramme zur statistischen Verteilung der gemessenen geometrischen Parameter der aufgedampften schrägen Nanokegel in Abb. 6.14d.

Messfeld	Etch1	Etch2	Eva1	Eva2
Histogramm	6.15	6.16	6.17	6.18
Mittelw. Längsa. [nm]	113	115	110	130
Mittelw. Höhe [nm]	98	96	189	172
Mittelw. α [°]	-	-	-	32,0
rel. Std. Längsa.	0,033	0,053	0,035	0,056
rel. Std. Höhe	0,064	0,096	0,090	0,068
rel. Std. α	-	-	-	0,072

Tabelle 6.1: Mittelwerte und relative Standardabweichungen der geometrischen Parameter (Längsachse, Höhe, Auslenkwinkel α) der in [6.14](#) abgebildeten Nanokegel und der dazugehörigen Histogramme. Dabei bezeichnet Etch1 bzw. Etch2 die geraden geätzten Kegel aus Abb. [6.14a](#) bzw. [6.14b](#), Eva1 die geraden aufgedampften Kegel aus Abb. [6.14c](#) und Eva2 die schrägen aufgedampften Kegel aus Abb. [6.14c](#).

Die Werte der relativen Standardabweichungen, welche sich durch die Normierung der Standardabweichung mit dem Mittelwert berechnet, aus Tabelle [6.1](#) stützen diese Aussage. Die relative Standardabweichung zeigt bei der Längsachse für beide Prozesse ähnliche Werte. Dies zeigt, dass die Kegelbasis eine hohe Homogenität für beide Prozesse und nur eine statistische Verteilung aufweisen, welche unter anderem aus Messunsicherheiten und der Shot-Noise bei der EBL entstammt. Die Histogramme zur Höhe der aufgedampften Kegel (Abb. [6.17](#) und [6.18](#)) weichen stark von einer Normalverteilung ab und zeigen eine breite Streuung der Messwerte. Die relative Standardabweichung erhöht sich dadurch stark. Die Zunahme der relativen Standardabweichung der Höhe der mit dem Aufdampfprozess hergestellten Nanokegel kann auf ein nicht gleichmäßiges Kegelwachstum zurückgeführt werden. Somit wird durch das Aufdampfen dem gesamten Prozess ein weiterer statistischer Fehler hinzugefügt. Die Ursache hierfür könnte in der Größe der Kornung liegen. Die Korngröße beträgt teilweise mehrere zehn Nanometer [[174](#)]. Die Größe und Bildung von Korngrenzen beeinflusst nicht nur das Kegelwachstum selbst, sondern auch die Ausformung der Maske an der oberen Kante des Lacks. In Zukunft muss deshalb näher untersucht werden, welchen Einfluss die Bildung von Korngrenzen auf das Kegelwachstum während des Aufdampfens hat. Dies kann durch Auswertung und Korrelation von STEM-Aufnahmen (STEM, Rastertransmissionselektronenmikroskop, engl. scanning transmission electron microscope) von mehreren unter gleichen Bedingungen hergestellten Kegeln geschehen.

Der Mittelwert für die Kippwinkel der schrägen Kegel von 32° stimmt gut mit dem Winkel von 30° während des Aufdampfens überein.

In vielen Anwendungen spielt auch die Beschaffenheit der Substratoberfläche eine Rolle. Bei der Kegelherstellung durch das Ionenätzen wird nach Abtrag der Goldschicht die freigelegte Substratoberfläche durch die Argonionen bombardiert und möglicherweise beschädigt. Dies ist ein Aspekt, der vor allem bei empfindlichen Substraten oder Anwendungen berücksichtigt werden muss. Beim direkten Aufdampfen wird die Substratoberfläche hingegen nicht angegriffen.

Insgesamt kann man feststellen, dass der Fabrikationsprozess immer auch abhängig von den Ansprüchen an die Geometrie, den Spitzenradius oder auch das Substrat gewählt werden sollte. Für die folgenden optischen Untersuchungen wurden aufgedampfte Kegel verwendet.

6.8 OPTISCHE CHARAKTERISIERUNG

Im folgenden Abschnitt werden die, während der Arbeit gewonnenen, Ergebnisse zu optischen Eigenschaften der schrägen Kegel vorgestellt. Die experimentellen Messergebnisse werden mit den Resultaten der Simulationen verglichen. Unter Zuhilfenahme von Abbildungen der simulierten elektrischen Nahfeldverteilungen und der Oberflächenladungsverteilungen, können die plasmonischen Eigenschaften präzise beschrieben werden. Die mittels der nichtlinearen Rastermikroskopie gewonnenen Daten unterstützen dabei die Daten der linearen Messungen.

6.8.1 Lineare optische Eigenschaften

Für die Charakterisierung der linearen Eigenschaften von schrägen Nanokegeln wurden Proben mit Spitzenauslenkwinkeln α von 0° , 15° und 30° hergestellt. Dabei wurde das Aufdampfverfahren verwendet. Die Kegel sind in einem $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ großen Feld mit einem mittleren Abstand von 500 nm zufällig angeordnet. Ein Feld beinhaltet also ca. 2500 Kegel. Die zufällige Anordnung wird dadurch erreicht, dass man ein quadratisches Array aus Punkten aufspannt und jeden Punkt um eine zufällige Distanz von -100 bis 100 nm in x - und y -Richtung versetzt. Hiermit wird der Abstand benachbarter Kegel auf ein Minimum von 300 nm begrenzt. Damit wird eine entsprechend hohe Extinktion erreicht, aber auch mögliche Gittereffekte vermieden. Der Abstand ist auch ausreichend groß, um mögliche Wechselwirkungen der Nahfelder der Kegel bzw. um eine mögliche Kopplung der Plasmonenmoden auszuschließen [95]. In Abbildung 6.19 sind die hergestellten Nanokegel abgebildet.

Für die folgenden Abschnitte ist es übersichtlicher, den Neigungswinkel der Kegelachse und den Einfallswinkel des Lichts durch die Winkel α bzw. β zu beschreiben. In Abbildung 6.20 ist dies veranschaulicht. Die Winkel werden immer zwischen Einfallstrichtung des

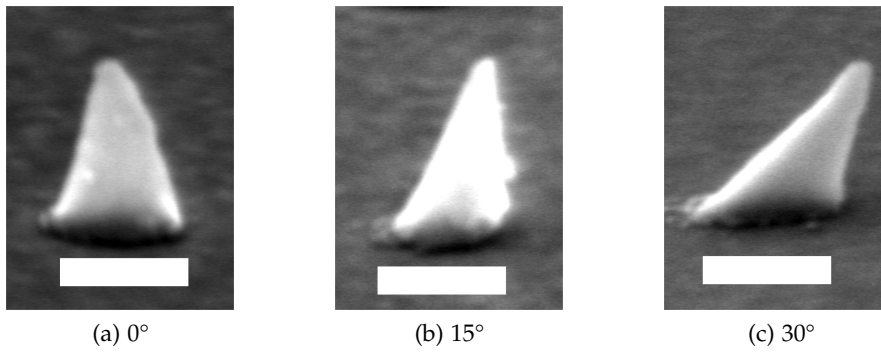


Abbildung 6.19: REM-Bilder von den untersuchten Kegeln mit unterschiedlichen Winkeln. Die abgebildeten Kegel stehen exemplarisch für mehrere tausend zufällig in einem Array angeordnete Kegel (nach [152]).



Abbildung 6.20: Darstellung und Definition des Neigungswinkels α des Kegels sowie des Einfallswinkels β des Lichts. \vec{k} ist der Wellenvektor des Lichts und \vec{E} die Richtung des elektrischen Feldes (nach [152]).

Lichts bzw. Kegelachse und der Oberflächennormale gemessen. Die Auslenkung der Kegelachse und der Einfallswinkel des Lichts sind im Uhrzeigersinn gemessen. Auf den Bildern ist die Kegelspitze entsprechend nach rechts ausgelenkt. Von dieser Seite kommt auch das Licht. Ein negatives Vorzeichen bedeutet somit Lichteinfall von der linken Seite.

Von den hergestellten Strukturen wurden jeweils Transmissionspektren mit einem Einfallswinkel β von -60° bis 60° mit einer Schrittweite von 15° durchgeführt. Der Messbereich umfasste eine Fläche von $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ mit ca. 80 Nanokegeln. Am Drehtisch wurde der Einfallswinkel eingestellt und die Position der Probe nachjustiert, um fortlaufend möglichst den selben Bereich zu messen. Zu jedem Messwinkel wurde auch ein Referenzspektrum aufgenommen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 6.21b dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung wurde die Extinktion E , die sich aus der Transmission T zu $E = 1 - T$ berechnet, aufgetragen. Die Positionen der Resonanzen sind deutlich als Peaks erkennbar. Die dazugehörigen Simulationen sind in Abbildung 6.21a dargestellt. Für die Simulationen wurde die

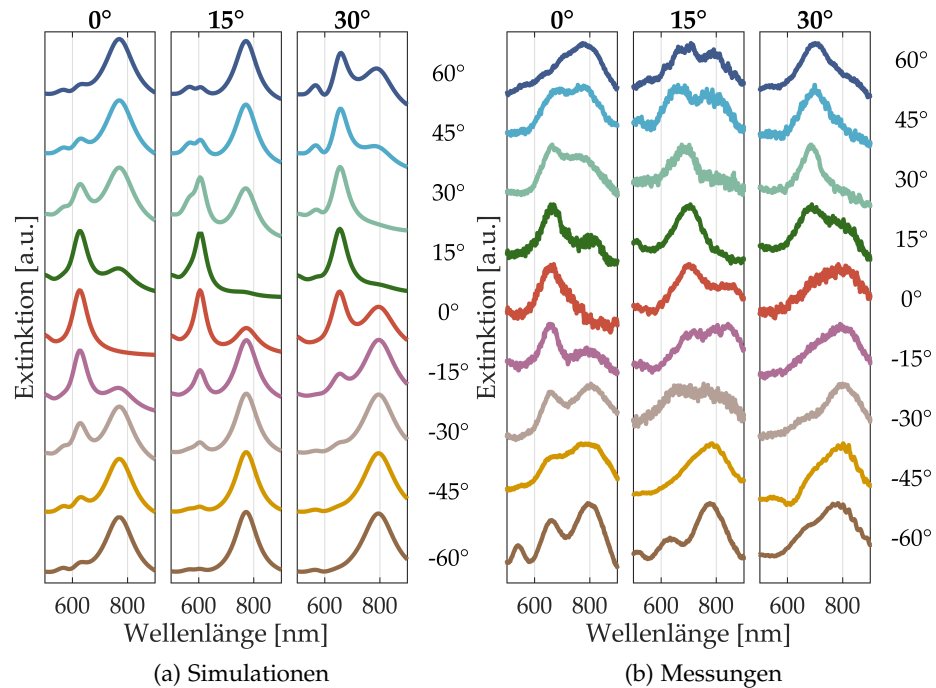


Abbildung 6.21: Simulierte und gemessene Extinktionsspektren der verschiedenen Nanokegel. Die Spektren sind dem jeweiligen Einfallswinkel des Lichts auf der rechten Seite und den jeweiligen Kegeln über der Spalte zugeordnet. (a) Die Simulation und die Messungen (b) basieren auf der selben Nanostrukturgeometrie und der selben Messgeometrie. (Abbildung nach [152])

Geometrie des Aufbaus nachgestellt. Erläuterungen zur verwendeten Simulation und zur Simulationsgeometrie wurden in Kapitel 5 ausgeführt. Im Folgenden sind die Kegel nach ihren Kippwinkeln α benannt. Diese entsprechen jenen bei der Herstellung (dieser entspricht dem Kippwinkel der Kegelachse zur Oberflächennormalen). Sie werden damit als 0° -Kegel bzw. gerade Kegel, 15° -Kegel und 30° -Kegel bezeichnet.

Aufgrund der Polarisation des Lichts entlang der Hauptachse des Kegels wird erwartet, dass zwei plasmonische Dipolmoden und eine plasmonische Quadrupolmode auftreten. Von Interesse sind hier dabei nur die beiden Dipolmoden, welche schon zuvor in Abschnitt 6.1 eingeführt wurden.

In Abb. 6.21 sind die Simulations- und die Messergebnisse dargestellt. In den einzelnen Spalten sind die Spektren zu den jeweiligen darüber benannten Kegeln aufgeführt. Die Einfallswinkel sind jeweils auf der rechten Seite den Spektren zugeordnet, diese gehen in 15° -Schritten von -60° bis 60° . Das Spektrum ist im Bereich von 500 nm bis 900 nm abgebildet.

SPÉKTRUM EINES GERADEN KEGELS Das Spektrum eines geraden Kegels, der unter senkrechtem Einfall angeregt wird, weist wie erwartet nur einen Peak bei der Basismode auf. Wird nun der Beleuchtungswinkel vergrößert, sodass das externe elektrische Feld auch out-of-plane-Komponenten aufweist, wird auch die Spitzenmode angeregt. Mit zunehmendem Beleuchtungswinkel tritt auch die Spitzenmode stärker hervor, da sie effektiver angeregt wird. Die Basismode wird dagegen immer weniger effektiv angeregt. Auf Grund der Symmetrie gerader Kegel sind die Simulationsergebnisse derselben absoluten Einfallswinkel identisch. Die Messergebnisse zeigen den selben Trend und sind jeweils vergleichbar.

Allgemein kann man feststellen, dass die Messergebnisse leicht von den Simulationen abweichen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kegelgeometrie in einem Messbereich leicht variiert, dass bei hohen Kippwinkeln die Schärfentiefe des Objektivs eine Rolle spielt und dass das Licht nie perfekt kollimiert ist. Ersteres ist auf die Fabrikation zurückzuführen. Minimale Variationen der Schichtdicke des Lacks, leichte Veränderungen des Elektronenstrahls sowie dessen Shot-Noise [175] während der Belichtung, eine unzureichende Korrektur des Arbeitsabstandes oder Einflüsse beim Abscheiden des Goldes, all das kann zu kleinen geometrischen Variationen führen. Bei hohen Kippwinkeln befinden sich Teile des Messfeldes nicht mehr im Fokus, dies ist auf die begrenzte Schärfentiefe des Objektivs zurückzuführen.

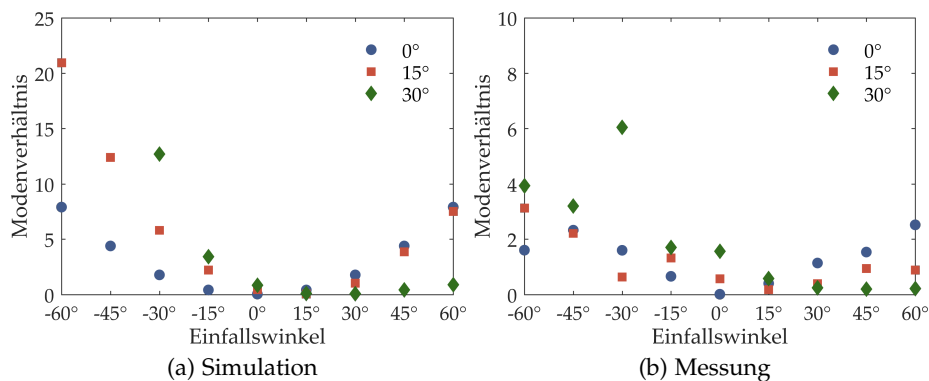


Abbildung 6.22: Das Verhältnis der Maximalwerte der Extinktion der Spitzen- zur Basismode für die drei verschiedenen Kippwinkel der Kegel und unterschiedliche Lichteinfallswinkel (x-Achse). Die simulierten Spektren (a) aus Abb. 6.21a und die gemessenen Spektren (b) aus Abb. 6.21b wurden gefittet und das Verhältnis der Intensitäten der Spitzen- und Basismode berechnet. In (a) divergieren die Modenverhältnisse für den 30°-Kegel und Einfallswinkel von -45° und -60° . Die Werte liegen außerhalb des Wertebereichs der Grafik. (Abbildung nach [152])

Die zunehmende Effektivität der Anregung der Spitzenmode im Vergleich zur Basismode wird aus Abb. 6.22 deutlich. Dazu wurden an die Spektren jeweils drei Lorentzfunktionen angefügt (siehe Anhang B) und die Verhältnisse der maximalen Intensitäten der Spitzen- zur Basismode berechnet. Für einen senkrechten Lichteinfall ist das Verhältnis 0, da keine Spitzenmode auftritt. Mit zunehmenden Einfallswinkeln nimmt auch das Verhältnis zu und weist für die Simulation eine Achsensymmetrie auf. Das Verhältnis steigt für die Simulationen auf einen Wert von annähernd 10 und für die Messung auf nahe 2 an. Die Ursachen für die Abweichungen zwischen Simulation und Messung wurden vorher schon diskutiert. Bei den Fits kommt nun zusätzlich dazu, dass kaum erkennbare Moden nicht angefügt werden, dafür aber eine einzelne Mode mit zwei Lorentzfunktionen angefügt wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Residuum, welches minimiert wird, für diesen Fall kleiner ausfällt, als für die physikalisch korrekte Vorgehensweise. Um diese unphysikalischen Datenfits zu verhindern, werden jeder Funktion die Grenzen der Fitparameter vorgegeben. Diese Grenzen basieren auf zuvor getätigten Fits einer ganzen Reihe von Mess- und Simulationsdaten der jeweiligen Kegel. Somit kann ein physikalisch korrektes Fitten sichergestellt werden.

SPEKTREN SCHRÄGER KEGEL Die Spektren der beiden schrägen Kegel (15°- und 30°-Kegel) zeigen bei einer Anregung unter 0° eine Anregung der Spitzenmode. Dieses Ergebnis ist kongruent mit den Simulationen aus Abb. 6.3. Die Messergebnisse haben den selben Trend, er ist aber weniger deutlich. Das Spektrum des 15°-Kegels weist einen Peak bei der Basismode (700 nm) auf, und das Auftreten einer Schulter im Bereich von 840 nm. Für den 30°-Kegel tritt die Spitzenmode deutlicher hervor. Es entsteht ein breiter Peak, der aus der Summe der beiden Moden entsteht.

Neigt sich nun die Einfallrichtung des Lichts in die Richtung der Spitzenauslenkung, erkennt man, dass die Intensität der Spitzenmode abnimmt. Sobald der Einfallswinkel des Lichts und die Auslenkung der Kegelspitze übereinstimmen, wird die Spitzenmode nicht mehr angeregt. Dies ist sehr gut in Abb. 6.22 zu erkennen, da das Modenverhältnis auf einen Wert nahe Null absinkt. Übersteigt der Einfallswinkel den Auslenkwinkel, nimmt auch wieder die Intensität der Spitzenmode zu, und das Verhältnis der beiden Moden steigt an.

Für zunehmend negative Einfallswinkel wird die Spitzenmode immer effektiver angeregt, dies ergibt sich aus der Tatsache, dass wie auch bei geraden Kegeln, der Anteil der zur Kegelachse parallelen elektrischen Feldkomponenten zunimmt. Für den 30°-Kegel und einen Einfallswinkel von -60° stehen der Wellenvektor und die Kegelachse genau senkrecht zueinander. Im simulierten Spektrum ist nur die Spitzenmode erkennbar, und auch die Messungen weisen im Bereich der Basismode nur eine kleine Schulter auf. Die Verhältnisse der Spitzen-

zur Basismode nehmen entsprechend hohe Werte an. Für die Messungen liegen diese Werte zwischen 4 und 6.

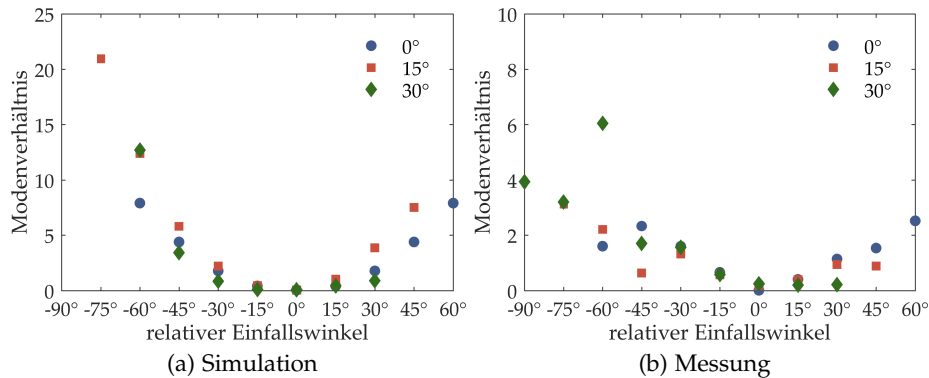


Abbildung 6.23: Die Modenverhältnisse aus Abb. 6.22 gegen ihre relativen Einfallswinkel ($\beta - \alpha$) geplottet. Das Minimum tritt auf sobald der Auslenk- sowie der Einfallswinkel übereinstimmen, also $\beta - \alpha = 0$ ist. (Abbildung nach [152])

MODENVERHÄLTNISSE DER KEGEL Die Frage, welche sich nun stellt ist, warum sich bei schrägen Kegeln, die Spitzenmode mit in-plane-Komponenten des elektrischen Feldes anregen lässt. Zur Beantwortung dieser Frage werden die Modenverhältnisse aus Abb. 6.22 gegen den relativen Winkel der Auslenkung der Spitze und des Einfallswinkels des Lichts ($\beta - \alpha$) geplottet (Abb. 6.23). Es ist sehr gut zu erkennen, dass bei einem relativen Einfallswinkel von 0° das Verhältnis nahezu 0 ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Vektor des externen elektrischen Feldes senkrecht zur Kegelachse steht und deshalb die Spitzenmode nicht angeregt wird. Die Simulationen zeigen für relative Einfallswinkel von -30° , -15° , 15° und 30° eine sehr gute Übereinstimmung mit den Modenverhältnissen für die drei verschiedenen Kegel. Es zeigt sich also, dass die drei unterschiedlichen Kegelgeometrien bei dem selben relativen Einfallswinkel ähnliche plasmonische Eigenschaften aufweisen. Ein schräger (30°) Kegel hat unter einem Einfallswinkel von 0° also ähnliche Eigenschaften wie ein gerader Kegel unter einem Einfallswinkel von 30° . Für relative Einfallswinkel kleiner als -45° divergieren die Modenverhältnisse für den 15° - und 30° -Kegel, da die Basismode für diese Winkel nicht mehr effektiv angeregt wird.

OBERFLÄCHENLADUNGSDICHTE UND DIPOLMOMENTE Die oszillierende Oberflächenladungsdichte, die damit einhergehende Nahfeldverstärkung sowie das, durch die Oberflächenladung induzierte, Dipolmoment wurden mittels MNPBEM bestimmt [5.2.1]. Eine exemplarische Ladungsverteilung in einem geraden Kegel unter verschiedenen Anregungswinkeln und Wellenlängen ist in Abb. 6.24

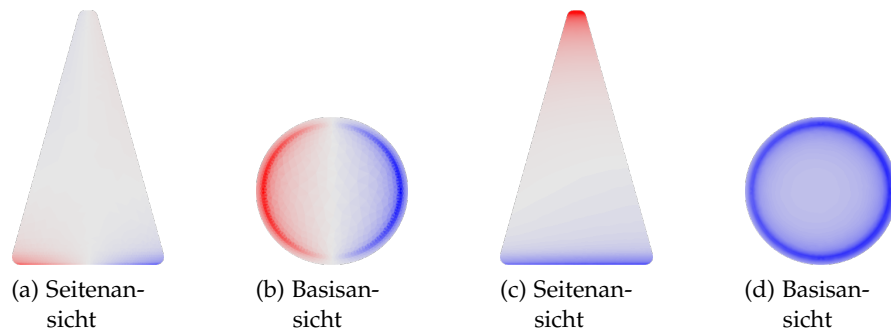


Abbildung 6.24: Die Oberflächenladungsdichte eines geraden Kegels unter senkrechter Anregung, bei einer Wellenlänge von 630 nm (a,b) und bei 89° Lichteinfall und einer Wellenlänge von 770 nm (c,d). Die Plots zeigen jeweils die Oberflächenladungsdichte zum Zeitpunkt des maximalen, absoluten Dipolmoments während einer Phase. Blau bedeutet ein negatives Vorzeichen der Ladung und rot ein positives Vorzeichen.

abgebildet. Es ist zu erkennen, dass sich die Oberflächenladungen je nach Anregung an den Kanten der Basis oder an der Spitze akkumulieren. Die Oszillation der Oberflächenladung erzeugt ein zeitabhängiges elektrisches Nahfeld. Das bedeutet wiederum, dass die maximale Ladungsakkumulation und somit die maximale Nahfeldverstärkung nur zu bestimmten Zeitpunkten während der Schwingungsphase auftritt. Die Oberflächenladungsverteilung induziert des Weiteren ein Dipolmoment, das somit auch zeitabhängig ist. Zum besseren Verständnis ist es förderlich, diese induzierten Dipolmomente \vec{p} näher zu betrachten. Aufgrund der Symmetrie des Kegels und der Beleuchtungsgeometrie ist p_y vernachlässigbar klein. Deswegen werden nur die Anteile p_x und p_z betrachtet. Die Koordinatenachsen x und y befinden sich jeweils in der Transversalebene des Kegels. Die Spitzenauslenkung und die Längsachse der Basis sind entlang der x -Achse orientiert, die Querachse wiederum an der y -Achse. Die z -Achse ist die Longitudinalachse. Um die maximale Ladungsseparation und die höchste Nahfeldverstärkung an den Akkumulationszonen der Ladungen zu finden, ist es sinnvoll, den Zeitpunkt, an dem das Dipolmoment maximal wird, zu bestimmen. Außerdem lässt sich aus der Richtung des Dipolmoments die Schwingungsrichtung der Plasmonenmode finden.

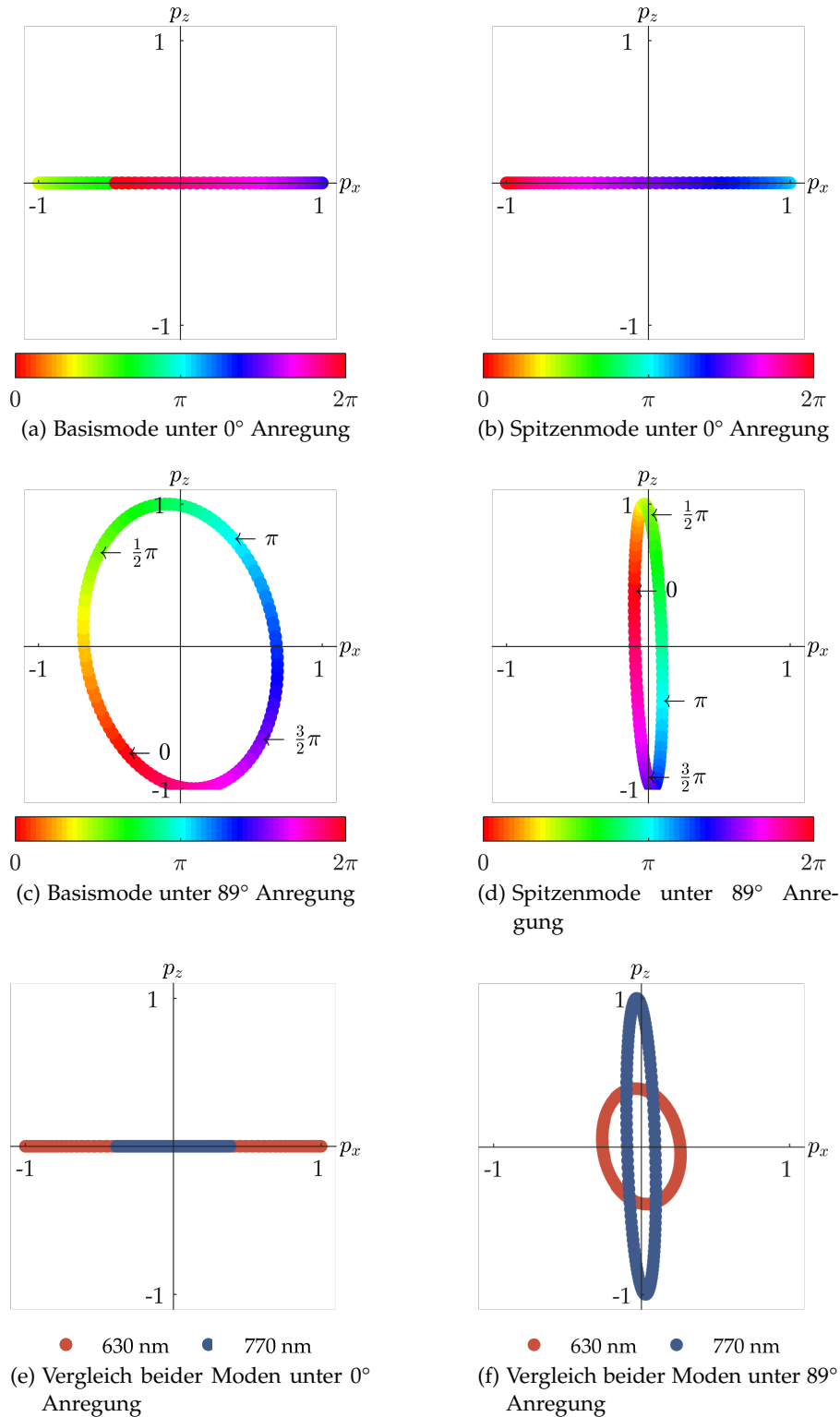


Abbildung 6.25: Ausrichtung der simulierten Dipolmomente p_x und p_z im Verlauf einer Phase in einem geraden Kegel. Bei Anregung unter 0° (a,b) und 89° (c,d) bei der Wellenlänge der Basis- (a,c) und Spitzenmode (b,d). Der direkte Vergleich der Dipolmomente bei unterschiedlichen Wellenlängen, aber gleicher Anregung ist in (e,f) dargestellt. Die Dipolmomente sind jeweils auf den höchsten Wert von p_x oder p_z in dem jeweiligen Diagramm normiert.

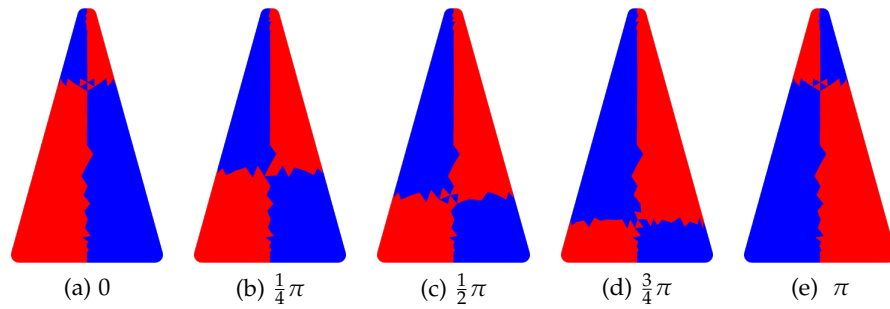


Abbildung 6.26: Vorzeichen der simulierten Oberflächenladungsdichte zu unterschiedlichen Zeitpunkten während einer halben Phase. Der Kegel wird unter 0° und bei einer Wellenlänge von 630 nm angeregt. Blau bedeutet ein negatives Vorzeichen der Ladung, rot ein positives Vorzeichen.

OBERFLÄCHENLADUNGEN UND DIPOLMOMENTE EINES GERADEN KEGELS Für einen geraden Kegel unter senkrechter Beleuchtung wird, wie schon zuvor im Spektrum des Streuquerschnitts in Abb. 6.1a ersichtlich, die Basismode angeregt. In den Abbildungen 6.25a und 6.25b wird dies ebenfalls deutlich. Das induzierte Dipolmoment wird über eine ganze Phase ausschließlich von seinem p_x -Beitrag dominiert. Beiträge von p_z sind vernachlässigbar klein. Es kann also gefolgert werden, dass die als Basismode definierte Plasmonenmode tatsächlich eine Dipolmode (siehe Abb. 6.26) ist. Ein direkter Vergleich des Dipolmoments, wie er in Abb. 6.25e dargestellt ist, zeigt, dass bei der Wellenlänge der Basismode ein höheres Dipolmoment auftritt als bei der Wellenlänge der Spitzenmode. Dies war zu erwarten, da die Basismode resonant angeregt wird. Dieses Ergebnis ist kongruent mit den Simulations- und Messergebnissen der Spektren. Die Plots der Oberflächenladungsdichte zum Zeitpunkt des maximalen Dipolmoments in Abb. 6.24a sowie 6.24b zeigen eine Separation der Ladungen an der Basis. Eine höhere Akkumulation der Ladungsträger ist in den Bereichen der abgerundeten Kanten zu beobachten. Aus Abb. 6.24a könnte man schlussfolgern, dass die Ladungen vollständig auf je die beiden Längshälften des Kegels separiert sind und entlang der Basis oszillieren. Bildet man nur das Vorzeichen der Ladungen zu bestimmten Zeitpunkten während einer halben Phase ab (Abb. 6.26), erkennt man sofort, dass entlang der Kegelachse ein Ladungsumschwung stattfindet. Der Wellenvektor der einfallenden Lichtwelle ist parallel zur Kegelachse. Beim Betrachten der einzelnen Bilder in Abb. 6.26 könnte durchaus die Vermutung aufkommen, dass es sich bei dieser Mode um eine Quadrupolmode handelt. Diese Annahme ist aber nicht zutreffend. Die Oberflächenladung kann nie als statisch angenommen werden, sondern sie muss zeitabhängig betrachtet werden. Der Vorzeichenwechsel verläuft phasenverschoben zum anregenden elektromagnetischen Feld, dessen elektrisches Feld

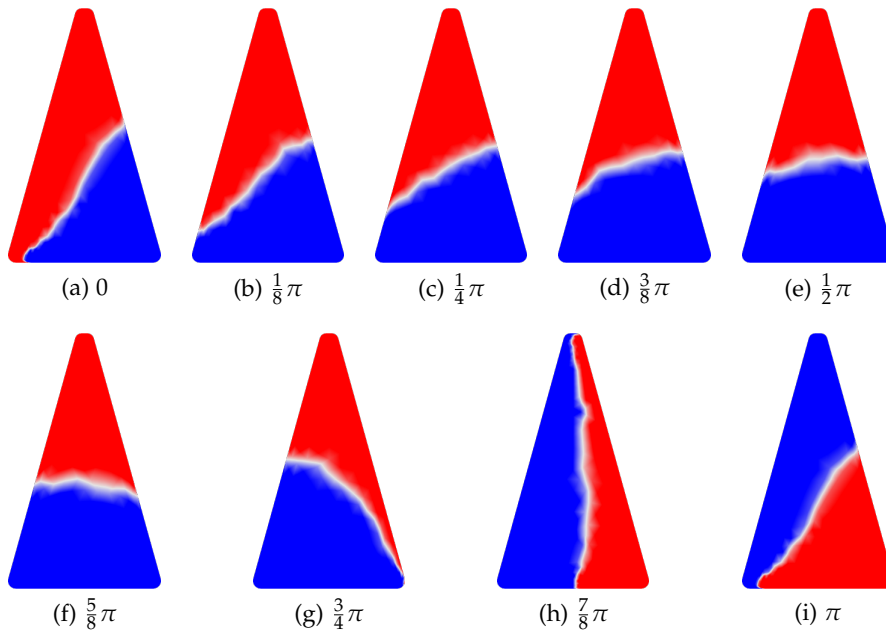


Abbildung 6.27: Vorzeichen der Oberflächenladungsdichte zu unterschiedlichen Zeitpunkten während einer halben Phase. Der Kegel wird unter 89° und bei einer Wellenlänge von 770 nm angeregt. Blau bedeutet ein negatives Vorzeichen der Ladung, rot ein positives Vorzeichen.

parallel zur x -Achse ist. Dies ist aber auf Grund der abnehmenden Oberflächenladungsdichte (Abb. 6.24a) entlang der Kegellängsachse, nicht zu erkennen. Des Weiteren ist ein Quadrupol immer auch eine Superposition zweier Dipole. Das bedeutet, dass ein Quadrupol auch ein Dipolmoment p_z aufweisen müsste, dies kann mit den Verweis auf Abb. 6.25a verneint werden. Damit wird die Basismode eindeutig als Dipolmode identifiziert.

Wird die Einfallsrichtung um 89° gedreht, also der Kegel fast ausschließlich mit out-of-plane-Komponenten angeregt, zeigt sich bei der Wellenlänge der Spitzenmode (Abb. 6.25d), dass das Dipolmoment von der p_z -Komponente dominiert wird. Bei der Basismode (Abb. 6.25c) treten phasenverschobene Schwingungen entlang der x - und z -Achse auf. Das effektive Dipolmoment dreht sich somit während eines Phasendurchlaufs. Im direkten Vergleich der Dipolmomente bei den Wellenlängen beider Moden in Abb. 6.25 zeigt sich, dass die nicht resonante Anregung der Spitzenmode zu einem kleineren Dipolmoment p_z führt. Die ineffektive (hoher Einfallswinkel), aber resonante Anregung der Basismode führt zu einem höherem p_x .

Betrachtet man die Oberflächenladungsverteilung bei effektiver und resonanter Anregung der Spitzenmode, erkennt man zum Zeitpunkt des maximalen Dipolmoments eine Separation der Ladungen (Abb. 6.24c und 6.24d), diese akkumulieren sich jeweils an der Spitze des Kegels bzw. an der Basis. Das Verhalten der Oberflächenladungsdich-

te während eines halben Phasendurchlaufs ist in Abb. 6.27 dargestellt. Zum einfacheren Verständnis ist das Vorzeichen der Ladungsdichte abgebildet. Es zeigt sich, dass es durch Retardierungseffekte beim Durchlaufen der Wellenfront und die Anregung der beiden Moden zu einer, im Uhrzeigersinn drehenden, Oberflächenladung kommt. Dies zeigt sich auch schon in dem dazugehörigen Phasenverlauf des Dipolmoments (Abb 6.25d).

Werden die beiden Moden jeweils resonant und unter optimalen Winkeln angeregt, für die Basismode bei 630 nm und senkrechter Anregung, für die Spitzenmode bei 770 nm und 89°-Anregung, stehen die Dipole nahezu senkrecht zueinander. Dies zeigt sehr gut den Charakter der Moden und lässt somit eine explizite Unterscheidung zwischen diesen beiden Moden zu.

OBERFLÄCHENLADUNGEN UND DIPOLMOMENTE DES 30°-KEGELS
Das maximale Dipolmoment des 30°-Kegels unter senkrechter Beleuchtung ist bei der Basismode im Vergleich zum 0°-Kegel bei identischer Beleuchtung schräg (Abb. 6.28a). Ähnliches ist für die Spitzenmode zu beobachten (Abb. 6.28b). Bei beiden zeigt sich durch die Überlagerung und Phasenverschiebung der beiden Moden ein ovales Phasendiagramm. Der direkte Vergleich in Abb. 6.30a zeigt auch, dass das absolute, maximale Dipolmoment in etwa gleich groß ist. Dies zeigte sich schon im Extinktionsspektrum (Abb. 6.21), in dem beide Peaks eine ähnlich hohe Intensität aufweisen. Die Oberflächenladungsdichte zum Zeitpunkt des maximalen absoluten Dipolmoments in Abb. 6.29 zeigt eine Ladungsseparation an der Basis für die Wellenlängen der beiden Moden 660 nm und 795 nm. Die Seitenansicht zeigt, dass bei 660 nm das Dipolmoment von der Ladungstrennung entlang der Basis dominiert wird, wie es auch schon der Phasenverlauf des Dipolmoments in Abb. 6.28a zeigt. Der Einfluss des Dipols, der entlang der kurzen Flanke (also zwischen Kegelspitze und der unter ihr liegenden Kante der Basis) orientiert ist, ist gering, sorgt aber für eine sichtbare Neigung des gesamten Dipolmoments. Bei einer Wellenlänge von 795 nm wird das Dipolmoment von der Ladungsseparation entlang der langen Flanke (also zwischen Spitze und gegenüberliegender Kante der Basis) dominiert (Abb. 6.29c). Die zusätzliche Separation der Ladungen entlang der Basis sorgt für eine weitere Kippung des Dipolmoments. Daher ist wie in Abb. 6.28b zu erkennen der Kippwinkel zum Zeitpunkt des maximalen absoluten Dipolmoments ca. 38° und somit höher als der Kippwinkel der Kegellachse von 30°. Bei 660 nm beträgt der Kippwinkel des maximalen Dipolmoments 15° gegenüber der Horizontalen (Abb. 6.28a).

Stimmen nun Anregungswinkel und der Kippwinkel, wie im Fall des 30°-Kegels überein, ist bei den Wellenlängen beider Moden das maximale Dipolmoment (Abb. 6.28c und 6.28d) entlang der Basis orientiert, wobei den Simulationen entsprechend bei 660 nm das maxi-

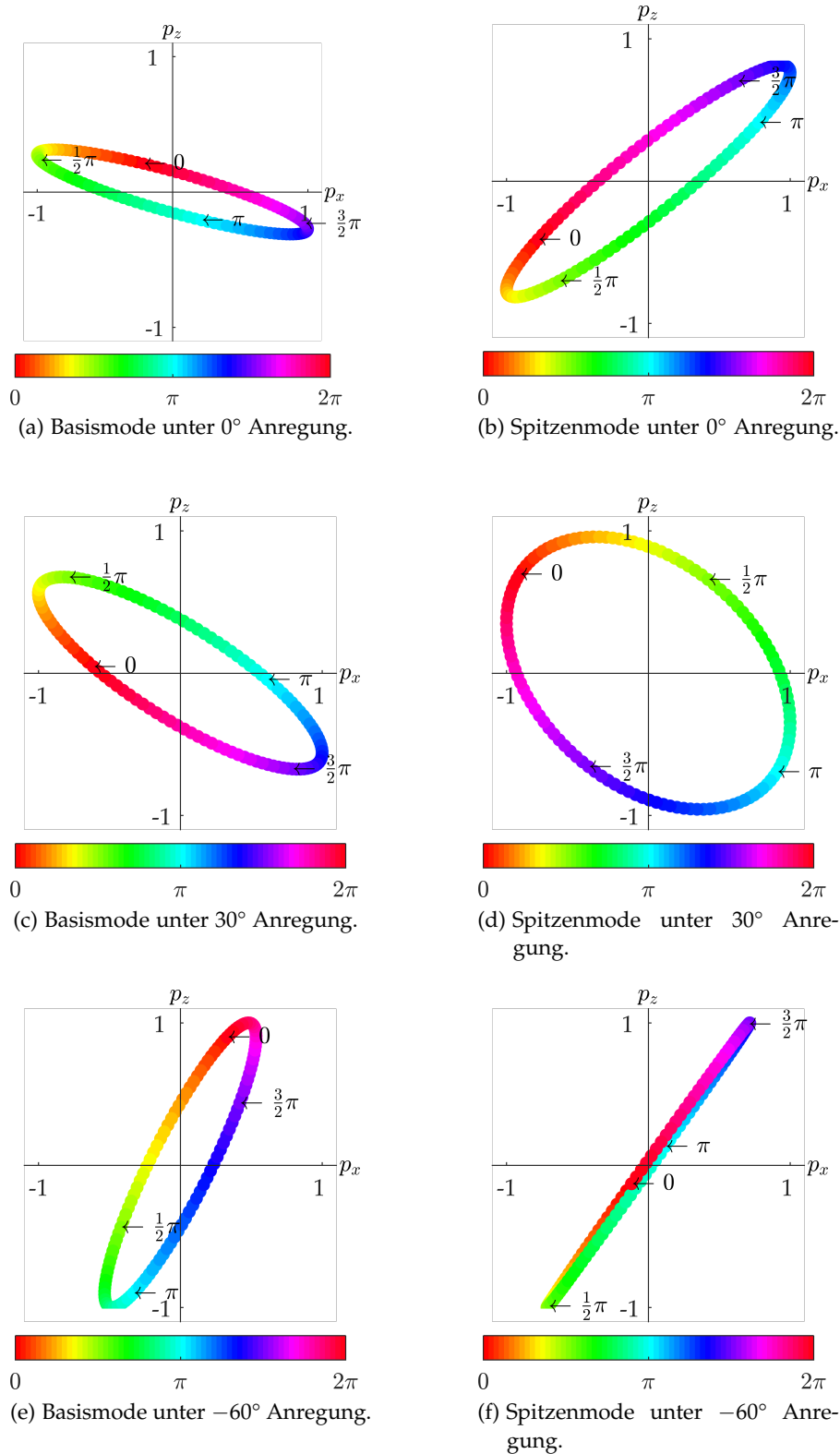


Abbildung 6.28: Ausrichtung der Dipolmomente p_x und p_z im Verlauf einer Phase in einem 30° -Kegel. Bei Anregung unter 0° (a,b), 30° (c,d) und -60° (e,f) bei der Wellenlänge der Basis- (a,c,e) und Spitzenmode (b,d,f). Die Dipolmomente sind jeweils auf den höchsten Wert von p_x oder p_z in dem jeweiligen Diagramm normiert.

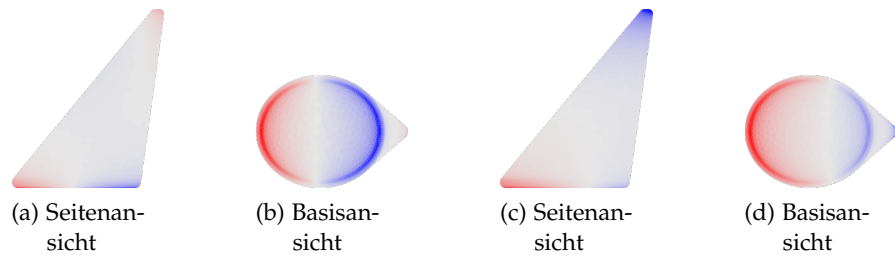


Abbildung 6.29: Die Oberflächenladungsdichte des 30°-Kegels unter senkrechter Anregung und bei einer Wellenlänge von 660 nm (a,b) und 795 nm (c,d). Die Plots zeigen jeweils die Oberflächenladungsdichte zum Zeitpunkt des maximalen absoluten Dipolmoments während einer Phase.

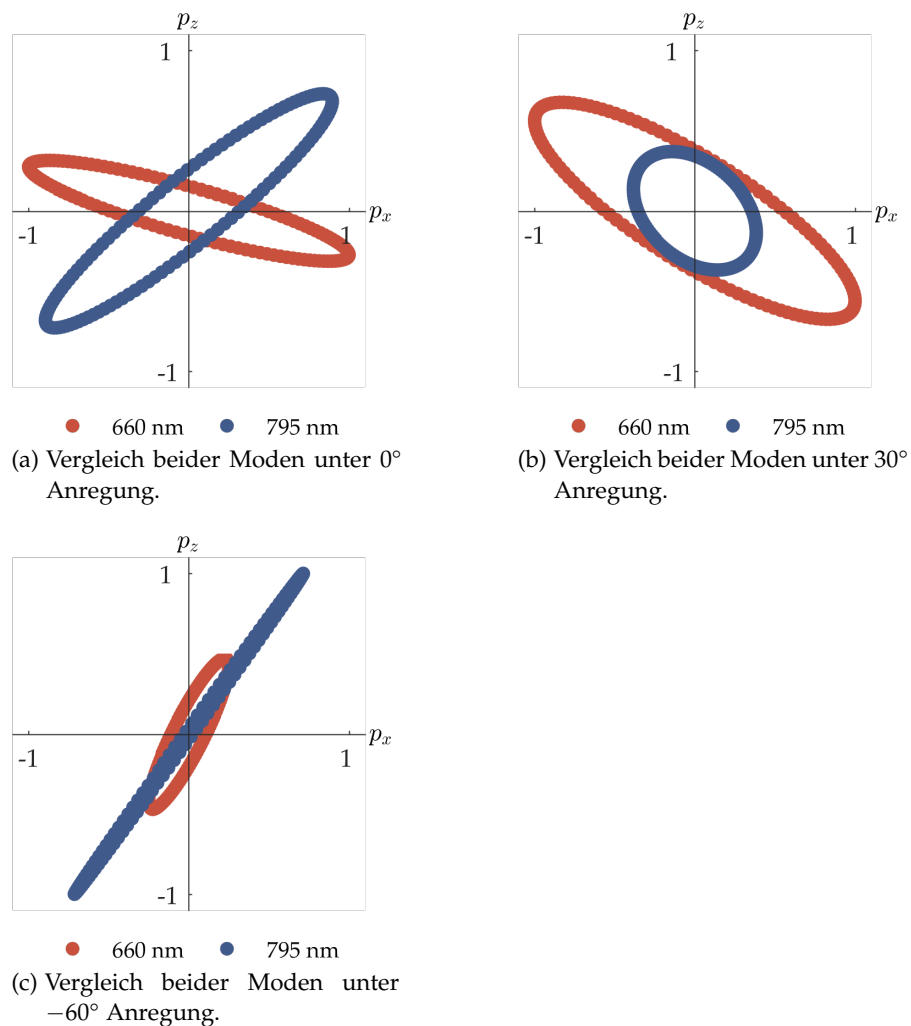


Abbildung 6.30: Direkter Vergleich der Dipolmomente in einem 30°-Kegel bei Anregung mit der Basis- und Spitzenmodenwellenlänge unter einem Einfallswinkel von 0° (a), 30° (b) und -60° (c). Die Dipolmomente sind jeweils auf den höchsten Wert von p_x oder p_z im jeweiligen Diagramm normiert.

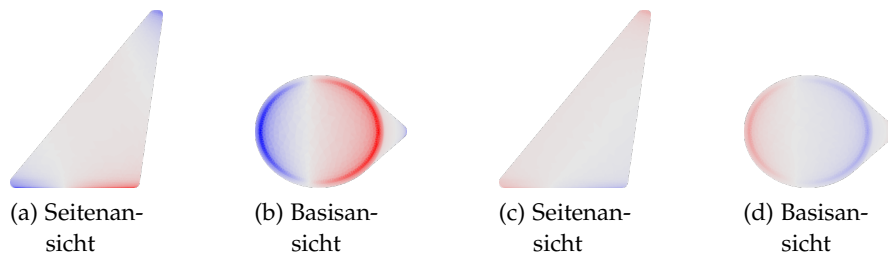


Abbildung 6.31: Die Oberflächenladungsdichte des 30° -Kegels unter 30° Anregung und bei einer Wellenlänge von 660 nm (a,b) und 795 nm (c,d). Die Plots zeigen jeweils die Oberflächenladungsdichte zum Zeitpunkt des maximalen absoluten Dipolmoments während einer Phase. Zum besseren Vergleich wurden alle Plots auf der selben Farbskala geplottet. Blau bedeutet ein negatives Vorzeichen der Ladung, rot ein positives Vorzeichen.

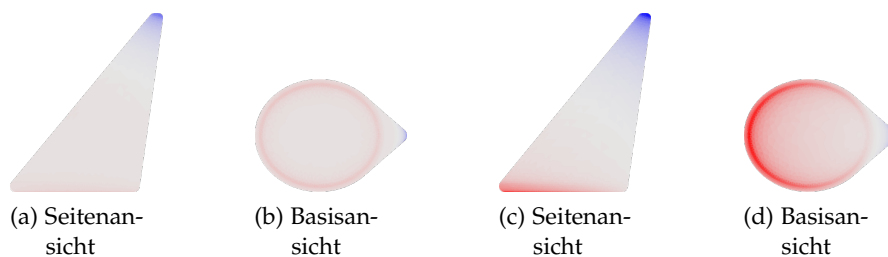


Abbildung 6.32: Die Oberflächenladungsdichte des 30° -Kegels unter -60° Anregung und bei einer Wellenlänge von 660 nm (a,b) und 795 nm (c,d). Die Plots zeigen jeweils die Oberflächenladungsdichte zum Zeitpunkt des maximalen absoluten Dipolmoments während einer Phase. Blau bedeutet ein negatives Vorzeichen der Ladung, rot ein positives Vorzeichen.

male Dipolmoment höher ist. Dies zeigt sich auch in Abb. 6.31. Hier ist die induzierte Oberflächenladung bei 660 nm höher als bei 795 nm, da bei der ersten Wellenlänge die Basismode resonant angeregt wird. Eine Anregung der Spitzenmode ist nicht zu erwarten, da die Kegelachse parallel zum Wellenvektor ist. Dies ist auch in den Spektren (Abb. 6.21) deutlich am dominierenden Peak des Basismode zur erkennen.

Die effektivste Anregung der Spitzenmode des schrägen Kegels erfolgt, wenn das elektrische Feld parallel zur Kegelachse bzw. der Wellenvektor senkrecht zu dieser steht (vgl. Abb. 6.21). Für den 30° -Kegel bedeutet dies einen Einfallswinkel von -60° . Es zeigt sich, dass bei resonanter Anregung der Spitzenmode die Ausrichtung des Dipolmoments weitestgehend konstant ist (Abb. 6.28f). Bei der Resonanz der Basismode ist die Richtung des maximalen Dipolmoments auch entlang des Spitzendipolmoments ausgerichtet (Abb. 6.28e). Die Oberflächenladungsverteilungen bei den Wellenlängen 660 nm und 795 nm

(Abb. 6.32) zeigen, dass beim maximalen Dipolmoment eine Ladungsakkumulation jeweils an der Basis und der Spitze des Kegels auftritt. Die Oberflächenladung an der kompletten Basis weist jeweils das selbe Vorzeichen auf. Dies zeigt sehr gut den Dipolcharakter der Mode.

Die Dipoldiagramme machen deutlich, dass sich das Dipolmoment während einer Phase dreht. Wird eine Mode effektiv und resonant angeregt, bleibt die Richtung des Dipolmoments während einer Phase weitestgehend konstant, was sich in einer sehr schmalen Ellipse ausdrückt. Dies ist sehr gut bei einem geraden Kegel bei Anregung unter 0° und 630 nm (Abb. 6.25a) sowie bei 89° und 770 nm (Abb. 6.25d) zu erkennen. Der 30° -Kegel zeigt unter -60° und 795 nm eine, über weite Teile der Phase, konstante Ausrichtung (Abb. 6.28f). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das Dipolmoment der Spitzenmode geneigt ist. Die Neigung beträgt ca. 36° und ist größer als die Neigung der Kegelachse. Der größere Wert erklärt sich daher, dass die Elektronenauslenkung vorrangig entlang der Flanke zwischen Kegelspitze und der gegenüberliegenden Kante der Kegelbasis auftritt. Diese weist geometrisch bedingt einen höheren Winkel bezüglich der Oberflächennormalen auf.

In [136] wurden die Dipolmomente von quadratischen und rechteckigen Nanostrukturen untersucht. Diese wurden senkrecht beleuchtet. Die transversale Polarisation weist einen Azimutwinkel von 0° (Polarisation entlang der x-Achse) oder 45° auf. Damit wurde im ersten Fall nur die Plasmonenmode entlang der x-Achse und in letzteren Fall die Moden entlang der x- und y-Achse angeregt. Obwohl sich die Geometrie der Nanostrukturen sowie die Beleuchtungsgeometrie von der der in dieser Arbeit untersuchten Nanokegel unterscheidet, kann die Anregung der Mode entlang der x-Achse mit der alleinigen Anregung der Basismode oder Spitzenmode verglichen werden. Die gleichzeitige Anregung der Plasmonenmoden entlang der x- und y-Achse, in der Veröffentlichung [136] entspricht das der Anregung unter einem Azimutwinkel von 45° , ist vergleichbar mit der gleichzeitigen Anregung der Spitzen- und der Basismode im Kegel. Raziman et al. stellen fest, dass bei der Anregung der Plasmonenmode entlang der x-Achse das Dipolmoment während einer Phase nur Komponenten entlang dieser aufweist. Diese Situation ist vergleichbar mit einem geraden Kegel der unter 0° (Basismode) bzw. 89° (Spitzenmode) angeregt wird. (vgl. Abb. 6.25a bzw. 6.25d). Im Kegel befinden sich beide Moden bei unterschiedlichen Wellenlängen, aber der Verlauf der Dipolmomente zeigt, dass jeweils nur eine Plasmonenmode angeregt wird. Bei einem Nanorechteck, das mit einem Azimutwinkel der Polarisation des anregenden elektrischen Feldes von 45° angeregt wird, wird das Dipolmoment während einer Phase gedreht. Dieser Fall ist vergleichbar mit der gleichzeitigen Anregung der Spitzen- und Basismode eines schrägen Kegels, da die Moden auch bei unterschiedli-

chen Wellenlängen auftreten. Durch die unterschiedliche Phasenverschiebung und Stärke des Dipolmoments erhält man eine geneigt Ellipse. Der Vergleich zeigt, dass die plasmonischen Eigenschaften der in [136] betrachteten Nanoquadrate und -rechtecke denen der Nanokegel ähnlich sind.

Zur Anregung einer plasmonischen Dipolmode mit einem elektromagnetischen Fernfeld ist immer eine elektrische Feldkomponente entlang des Dipolmoments der Mode nötig. Durch die Neigung des Dipolmoments des schrägen Kegels ist somit auch eine Anregung der Spitzenmode und eine Verstärkung des Nahfeldes an der Spitze mit in-plane-Komponenten möglich.

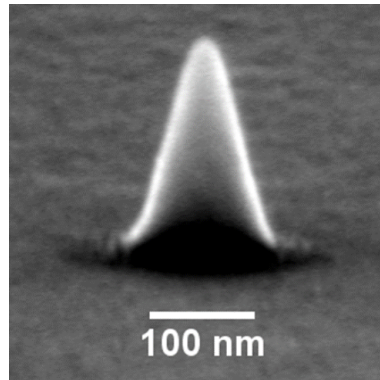
Ein Vergleich zwischen den optischen Spektren und den Dipoldiagrammen zeigt sehr deutlich: Je größer das maximale absolute Dipolmoment ist, desto höher ist auch die Extinktion. Für viele Anwendungen ist vor allem eine hohe Nahfeldverstärkung von Interesse. Das elektrische Nahfeld wird durch Ladungsakkumulationen an der Oberfläche erzeugt. Diese Ladungsakkumulationen werden optimiert, indem die Plasmonenmoden effektiv angeregt werden. Das gekippte Dipolmoment des schrägen Kegels zeigt, dass dies hierdurch einfacher wird.

6.8.2 Nichtlineare optische Eigenschaften

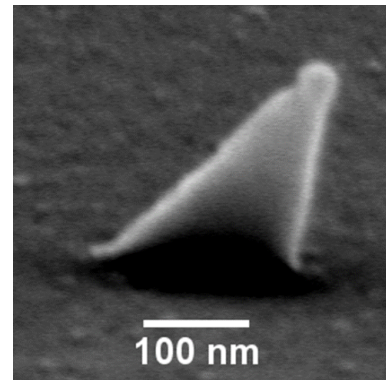
Zur Untersuchung der nicht-linearen optischen Eigenschaften der schrägen Kegel wurde die geometrische Größe der Kegel erhöht, um so die Resonanzwellenlänge der Spitzenmode in Richtung der Fundamentalwellenlänge des Lasers von 1060 nm zu verschieben. Für die SHG-Messungen wurden Proben mit einzelnen Kegeln, welche jeweils einen Abstand von 4 μm aufweisen, hergestellt. So war es möglich, die nicht-linearen optischen Eigenschaften von Einzelkegeln zu untersuchen, da der Abstand zwischen den einzelnen Kegeln größer war als der Durchmesser des Fokus.

Es wurden zwei Kegelgeometrien untersucht, ein gerader Kegel (Abb. 6.33a) und ein Kegel mit einer Spitzenauslenkung von 30° (Abb. 6.33b). Der gerade Kegel hat eine Höhe von 230 nm, die Längs- bzw. Querachse sind 126 nm bzw. 130 nm lang und die Spitzenauslenkung entsprechend 0 nm. Der schräge Kegel weist eine Höhe von 214 nm auf, die Längs- und die Querachse sind 180 nm bzw. 112 nm lang und die Spitzenauslenkung beträgt 115 nm.

Die simulierten Streuquerschnitte der Kegel sind in Abb. 6.34 dargestellt. Unter senkrechtem Lichteinfall wird, wie schon zuvor beschrieben, nur die Basismode angeregt. Das Maximum des Streuquerschnitts tritt dabei bei 665 nm auf. Wird der Kegel unter einem sehr hohem Winkel von 89° angeregt, wird nahezu ausschließlich die Spitzenmode angeregt, dies tritt bei 895 nm auf. Die Spitzenmode des 30° -Kegels tritt hingegen bei 935 nm und die Basismode bei 760 nm

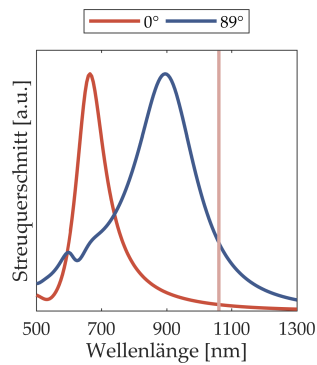


(a) gerader Kegel

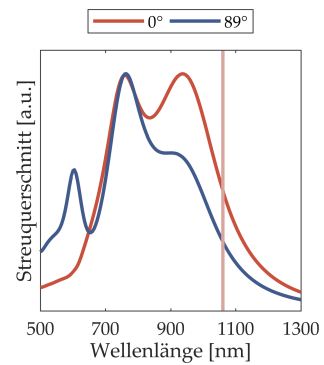


(b) 30°-Kegel

Abbildung 6.33: REM-Aufnahmen der untersuchten Kegel.



(a) Gerader Kegel



(b) 30°-Kegel

Abbildung 6.34: Simulierte Streuquerschnitte des geraden und schrägen Kegels aus Abb. 6.33 unter senkrechter und 89°-Beleuchtung. Die Fundamentalwellenlänge des Lasers von 1060 nm ist durch die rote Linie markiert.

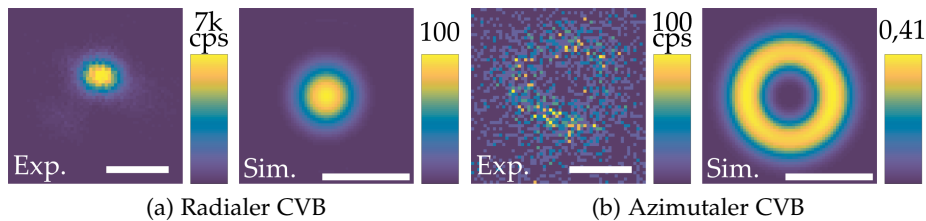


Abbildung 6.35: Mess- und Simulationsergebnisse des Rasterscannings des verstärkten SHG-Signals des geraden Kegels. Der Maßstab beträgt $1\ \mu\text{m}$. Nach [152].

auf. Die Höhe der Kegel wurde um ca. 50 % vergrößert und die Position der Spitzenmode um ca. 100 nm verschoben. Die Anpassung der Spitzenmode auf die Fundamentalwellenlänge des Lasers, würde eine noch höhere Struktur erfordern. Dabei sollte das Aspektverhältnis von Höhe und Basisdurchmesser zunehmen [72]. Nichtsdestotrotz überlappt die Spitzenmode mit der Fundamentalwellenlänge des Lasers und eine Anregung der Spitzenmode ist möglich.

Die Proben werden jeweils durch den Fokus eines radial oder azimutal polarisierten Laserstrahls abgerastert. Die im Fokus auftretenden in-plane- (Durchmesser ca. $1\ \mu\text{m}$) und out-of-plane-Komponenten (Durchmesser ca. $0,5\ \mu\text{m}$) (4.2) ermöglichen es, die Basis- und die Spitzenmode der Kegel selektiv anzuregen. Im Vergleich zur Kegelgröße ist der Fokus um ein Vielfaches größer. Man kann in gewisser Weise die Richtung der Plasmonenschwingung kartieren. Dies ist eine sehr effektive Methode, um plasmonische Nanostrukturen zu untersuchen. Zur besseren Interpretation wurden zusätzlich die nichtlinearen optischen Eigenschaften simuliert.

Die Messungen und die dazugehörigen Simulationen der nichtlinearen optischen Eigenschaften wurden am Laboratory of Photonics der Tampere University von Godofredo Bautista und Xiaorun Zang durchgeführt. Die Proben wurden in Tübingen hergestellt, elektronenmikroskopisch charakterisiert und anschließend nach Finnland zur Untersuchung versendet. Die Datenanalyse wurde gemeinsam durchgeführt und die Ergebnisse in [152] veröffentlicht.

SHG-VERSTÄRKUNG DURCH EINEN GERADEN KEGEL Die Mess- und Simulationsergebnisse der SHG-Verstärkung des geraden Kegels sind in Abbildung 6.35 dargestellt. Zum besseren Verständnis ist in Abb. 6.36 die Entstehung des Mess- bzw. Simulationsergebnisses mit Beispielen dargestellt. Es wird die Anregung der SHG durch die out-of-plane- sowie die in-plane-Komponenten getrennt betrachtet. Der mittig platzierte schwarze Punkt kennzeichnet die Position des Kegels und der rote Bereich stellt die Position des Laserfokus mit dessen Intensitätsverteilung dar. Überlappt die Intensitätsverteilung des Lasers mit der Position des Kegels wird die SHG angeregt. Die Ver-

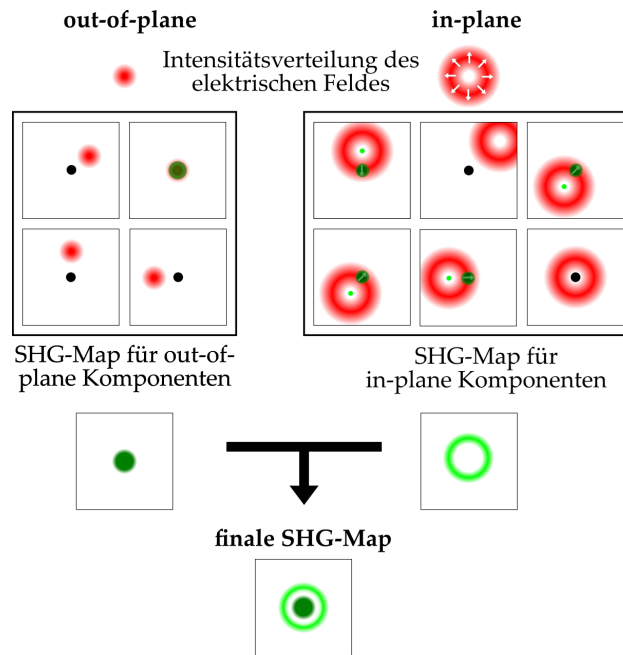


Abbildung 6.36: Herleitung der SHG-Map eines geraden Kegels unter Anregung durch einen RPF. Die Intensitätsverteilung im RPF ist rot gekennzeichnet. Der Kegel ist durch den schwarzen Punkt dargestellt. Die Positionen, an denen ein SHG-Signal auftritt, wurden grün gekennzeichnet, wobei dunkelgrün die Verstärkung durch die Anregung der Spitzenmode und hellgrün die Verstärkung durch die Basismode markiert.

stärkung des SH-Signals durch die Basismode ist in hellgrün und durch die Spitzenmode mit dunkelgrün dargestellt. Die Überlagerung der durch die out-of-plane- sowie die in-plane-Komponenten erzeugten Skizzen liefert das letztendliche Mess- bzw. Simulationsergebnis. Die Verstärkung durch die Basismode ist vergleichsweise schwach und ist in den Simulations- sowie Messergebnissen kaum zu erkennen. Wird der Bereich des Kegels mit einem RPF abgerastert, tritt ein Spot mit einer hohen SHG-Verstärkung auf (Abb. 6.35a). Hier stimmen die Position des RPF und des Kegels überein, so dass das elektrische out-of-plane Feld die Spitzenmode anregt. Dies führt zu einer Verstärkung des SHG-Signals. Die radial ausgerichteten in-plane-Komponenten des elektrischen Feldes regen dagegen nur die Basismode an. Diese nicht resonante Anregung führt zwar zu einer Verstärkung des SHG-Signals, diese ist aber nur sehr schwach und unterhalb der Messschwelle des Aufbaus. Die Simulation reproduziert das Messergebnis sehr gut und zeigt einen scharfen, radial symmetrischen Spot. Der Fokus des RPF ist größer als der Nanokegel, deswegen bildet das Raster-scanning auch in erster Linie die Intensitätsverteilung im Fokus des RPF ab.

Das Abrastern mit einem APF, dessen Fokus einen Durchmesser von ca. $1\ \mu\text{m}$ aufweist, führt durch das ausschließliche Vorhanden-

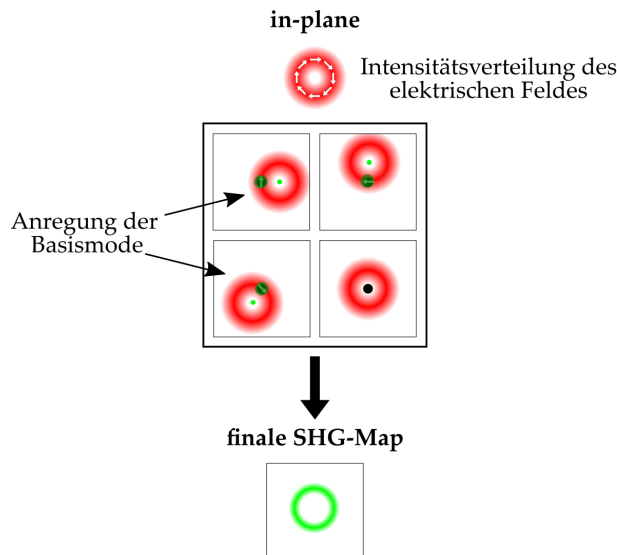


Abbildung 6.37: Herleitung der SHG-Map eines geraden Kegels unter Anregung durch einen APF. Die Intensitätsverteilung im APF ist rot gekennzeichnet. Der Kegel ist durch den schwarzen Punkt dargestellt. Die Positionen, an welchen ein SHG-Signal auftritt, wurden grün gekennzeichnet, wobei dunkelgrün die Verstärkung durch die Anregung der Spitzenmode und hellgrün die Verstärkung durch die Basismode markiert.

sein von in-plane-Komponenten zur Anregung der Basismode sobald die Position des Kegels mit dem ringförmigen Intensitätsverlauf des APF überlappt. Auf Grund der sehr schwachen Verstärkung des SHG-Signals, ist im experimentellem Ergebnis nur ansatzweise ein ringförmiger Intensitätsverlauf zu erahnen. Die Simulationen zeigen dagegen einen sehr deutlichen Ring. Vergleicht man die Intensität, zeigt sich, dass die Verstärkung des SHG-Signals bei Anregung der Spitzenmode durch den RPF um ca. 2 Größenordnungen höher ist als bei Anregung der Basismode durch den APF. Dies zeigt sehr gut, dass die Verstärkung des SHG-Signals durch plasmonische Moden, deren Resonanz näher bei der Fundamentalwellenlänge des Lasers liegt, höher ist.

SHG-VERSTÄRKUNG DURCH DEN 30°-KEGEL Wie in den linearen optischen Messungen schon gezeigt wurde, wird in einem schrägen Kegel die Spitzenmode auch mit einem transversalen elektrische Feld, das entlang der Spitzenauslenkung polarisiert ist, angeregt. Dies sollte auch für die nichtlineare Messungen mit dem APF gelten. Die Ergebnisse der experimentellen Messung und der Simulation sind in Abb. 6.38 zu sehen. Eine Herleitung und Erklärung mit Beispielen ist in Abb. 6.39 dargestellt. Sobald der schräge Kegel mit dem Zentrum des RPF überlappt, wird durch die out-of-plane-Komponenten die Spitzenmode angeregt und somit das SHG-Signal verstärkt. Dies

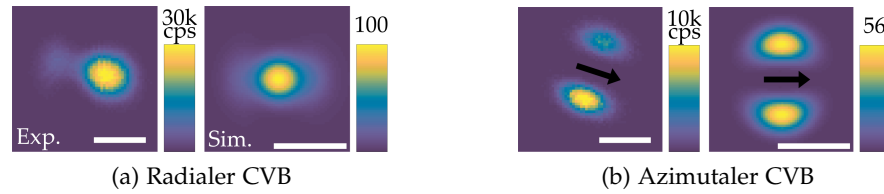


Abbildung 6.38: Mess- und Simulationsergebnisse des Raster-scannings des verstärkten SHG-Signals des 30°-Kegels. Die Pfeile kennzeichnen die Richtung der Spitzenauslenkung. Der Maßstab beträgt 1 μm . Nach [152].

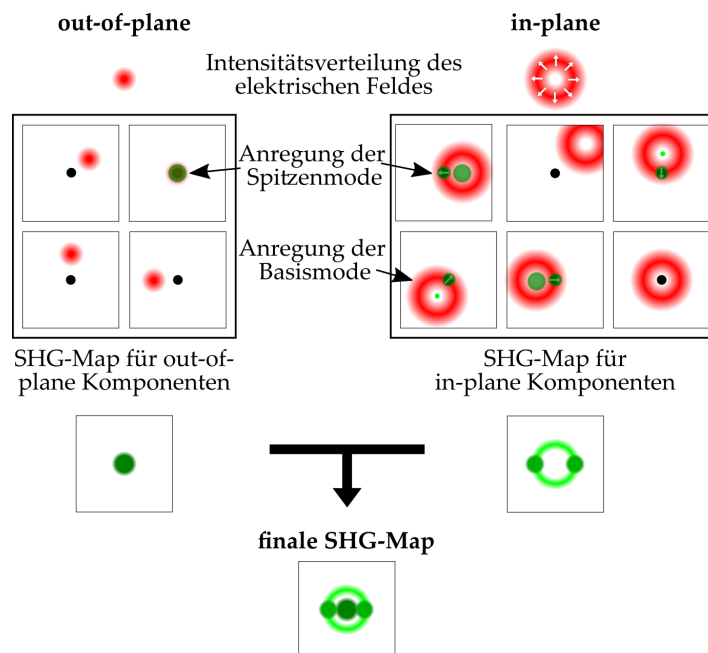


Abbildung 6.39: Herleitung der SHG-Map des schrägen Kegels unter Anregung durch einen RPF. Die Intensitätsverteilung im RPF ist rot gekennzeichnet. Der Kegel ist durch den schwarzen Punkt dargestellt. Die Positionen, an denen ein SHG-Signal auftritt, wurden grün gekennzeichnet, wobei dunkelgrün die Verstärkung durch die Anregung der Spitzenmode und hellgrün die Verstärkung durch die Basismode markiert.

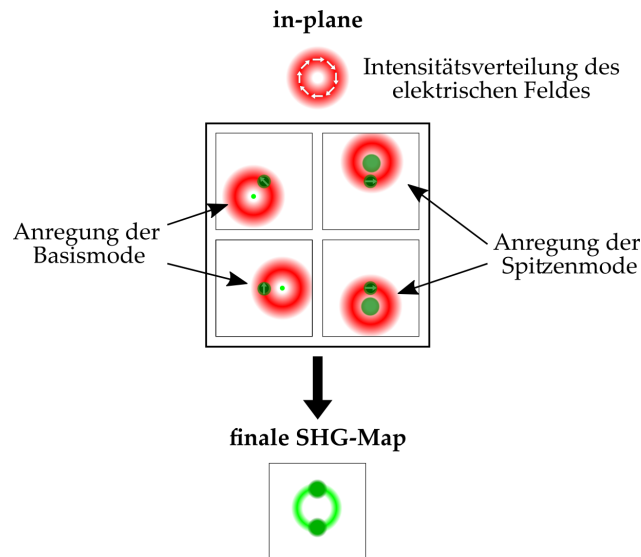


Abbildung 6.40: Herleitung der SHG-Map des schrägen Kegels unter Anregung durch einen APF. Die Intensitätsverteilung im APF ist rot gekennzeichnet. Der Kegel ist durch den schwarzen Punkt dargestellt. Die Positionen, an denen eine Verstärkung des SH-Signals auftritt, wurden grün gekennzeichnet, wobei dunkelgrün die Verstärkung durch die Anregung der Spitzenmode und hellgrün die Verstärkung durch die Basismode markiert.

ist sehr gut im zentralen Maximum des SHG-Signals (Abb. 6.38a) zu erkennen. Hier verhält es sich ähnlich wie mit dem geraden Kegel. Befindet sich der Kegel im Bereich der radial polarisierten in-plane Komponenten des RPF, wird die Basismode angeregt und verstärkt das SHG-Signal, der Beitrag ist aber vernachlässigbar klein. Ist die Polarisation der in-plane-Komponenten entlang der Spitzenauslenkung des Kegels ausgerichtet, wird auch die Spitzenmode angeregt. Dies ist in der Simulation (Abb. 6.38a) durch die Streckung des Intensitätspeaks entlang der x-Richtung zu erkennen. In der Messung zeigt sich links vom Peak ein Bereich mit erhöhtem SHG-Signal. Die Tatsache, dass rechts vom Peak kein erhöhtes Signal auftritt, könnte auf Inhomogenitäten im Fokus zurückzuführen sein.

Wird die Probe mit dem APF abgerastert, wird, wie schon beim geraden Kegel, die Basismode angeregt, aber das SHG-Signal nicht nennenswert verstärkt. Eine Herleitung des Messergebnisses ist in Abb. 6.40 dargestellt. Sobald aber die Polarisation des elektrischen Feldes mit der Auslenkungsrichtung der Spitze übereinstimmt, wird die Spitzenmode angeregt und das SHG-Signal stark verstärkt. Auf Grund der Symmetrie des APF gibt es zwei Positionen, an denen dieser Fall eintritt. Deswegen sind in Abb. 6.38b zwei helle Spots erkennbar. Diese befinden sich jeweils orthogonal zur Spitzenauslenkung des Kegels einen Radius des APF vom Kegel entfernt. Simulations- und Messergebnisse zeigen, dass die maximale SHG-Intensität beim

Abrastern des schrägen Kegels mit dem APF um ca. zwei Größenordnungen höher ist, als beim geraden Kegel. Dies zeigt, dass die Spitzenmode, deren Anregungswellenlänge nah an der Fundamentalwellenlänge des Lasers liegt, mit einem transversalen elektrischen Feld angeregt wird und das SHG-Signal verstärkt. Das Ergebnis stimmt mit den Extinktionsmessungen überein.

6.9 ZUSAMMENFASSUNG

Die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten plasmonischer Nanokegel wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht. Die hohe Nahfeldverstärkung an der Spitze kombiniert mit deren exponierter Lage sind attraktiv für vielfältige Anwendungen.

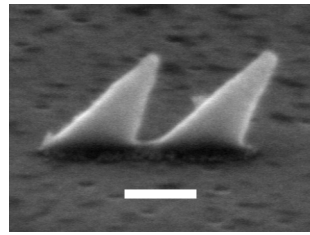
Für eine Anwendung und wirtschaftliche Nutzung dieser Eigenschaften in kompakten Sensoren oder einem Lab-on-a-Chip sind vor allem Kompaktheit und geringe Kosten wichtig. Ein großes Problem ist dabei, dass die Anregung der Spitzenmode in geraden Nanokegeln ein longitudinales elektrisches Feld parallel zur Kegelachse benötigt. Eine effektive gleichzeitige Anregung vieler Kegel mit einer ebenen EM-Welle kann daher nur unter einem hohem Winkel stattfinden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Nutzung des hohen longitudinalen elektrischen Feldes im Fokus eines radialen CVBs. Beide Beleuchtungsgeometrien benötigen jedoch sehr viel Platz. Erstere benötigt Platz für die seitliche Beleuchtung. Für letztere ist ein Objektiv und ein Laser vonnöten. Mit dieser Beleuchtungsgeometrie kann nur eine kleine Fläche beleuchtet und somit nur wenige, wenn nicht sogar nur einzelne, Nanokegel angeregt werden. Dies treibt nicht nur den Platzbedarf, sondern auch die Kosten in die Höhe.

Hier bieten die schrägen Kegel eine Lösung. Die Neigung der Kegelachse führt zu einer Neigung des Dipolmoments der Spitzenmode. Dies ermöglicht die Anregung derselben mit einem transversalen elektrischen Feld. Dies wurde zu Beginn mit Simulationen verifiziert. Die Herausforderung bestand in der Herstellung der schrägen Nanokegel. Nach intensiver Recherche der Literatur konnte keine geeignete Fabrikationsmöglichkeit gefunden werden. Deshalb wurden bestehende und in der Arbeitsgruppe etablierte Prozesse weiterentwickelt. Zuerst wurde der Ätzprozess zur Fabrikation schräger Kegel angepasst. Dies erschien am einfachsten, da während des Argon-Ionen-Ätzens die Probe schräg gegenüber der Einfallrichtung der Argonionen orientiert eingebaut wurde und die restlichen Schritte gleich blieben. Erste Ergebnisse waren überaus erfolgreich. Leider ist mit dieser Fabrikationsmethode der Einfluss auf die Geometrie nur gering. Außerdem konnte keine nennenswerte Unterätzung der Spitze erreicht werden. Dies hätte dazu geführt, dass die Spitze über die Grundfläche des Kegels hinaus verschoben worden wäre. Deshalb wurde versucht, den Fabrikationsprozess des Aufdampfens der Ke-

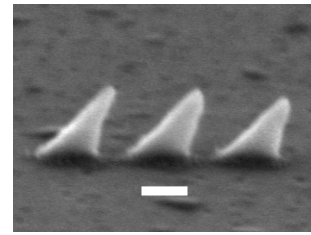
gel zu modifizieren. Beim ursprünglichen Prozess zur Herstellung gerader Kegel werden durch Elektronenstrahlolithographie Löcher in einem Resist erzeugt. Durch thermisches Verdampfen wird Gold auf der Probenoberfläche abgeschieden. Während der Abscheidung lagert sich großflächig auf dem Resist, aber auch in den Löchern Gold ab. Mit dem Fortschreiten des Prozesses wird nicht nur die Goldschicht dicker, sondern es wachsen auch die oberen Kanten der Löcher konzentrisch zu. Das heißt, in den freigelegten Bereichen des Lackes entstehen Nanokegel. Dieser Prozess wurde nun für die Herstellung schräger Kegel modifiziert. Die Ausprägung der Geometrie der schrägen Kegel tritt bei der Abscheidung des Goldes ein. Es ist klar, dass dazu die Probe schräg gegenüber der Einfallrichtung des Aufdampfmaterials ausgerichtet sein muss. Des Weiteren muss das Loch im Lack parallel zu der Einfallrichtung orientiert sein. Für dessen Strukturierung im Resist wurde auf die Elektronenstrahlolithographie zurückgegriffen, da die Geometrie des Loches und die Position frei wählbar sein sollte. Deshalb muss die Probe auch unter dem gleichen Winkel, unter dem das spätere Aufdampfen stattfindet, belichtet werden. Erste Versuche verliefen so erfolgreich, dass die Herstellung schräger Kegel nur noch über diesen Prozess abgewickelt wurde.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der Kegel wurden Simulationen mit der MATLAB Toolbox MNPBEM durchgeführt, winkelabhängige Extinktionsspektren aufgenommen sowie in Kooperation die SHG-Rasterscanmikroskopie durchgeführt. Die Simulationen stellten dabei ein wichtiges Werkzeug zur Interpretation der experimentellen Daten dar. Die Extinktionsspektren zeigten, dass die Spitzenmode bei geraden Kegeln unter senkrechtem Lichteinfall nicht angeregt wird. Mit zunehmendem Einfallswinkel steigt auch die Effizienz der Anregung. Die Dipolmomente der Basis- und Spitzenmode, welche aus der Oberflächenladungsdichte abgeleitet wurden, sind senkrecht bzw. parallel zur Kegelachse ausgerichtet. Das induzierte Dipolmoment ergibt sich aus der Summe der einzelnen Dipolmomente der LSPs. Bei schrägen Kegeln wird unter senkrechtem Einfall auch die Spitzenmode angeregt, wobei dies mit zunehmender Spitzenauslenkung immer effektiver wird. Die Dipolmomente einzelner Moden sind zueinander phasenverschoben, unterschiedlich stark ausgeprägt, wellenlängenabhängig und abhängig von der Einfallrichtung der anregenden ebenen Welle.

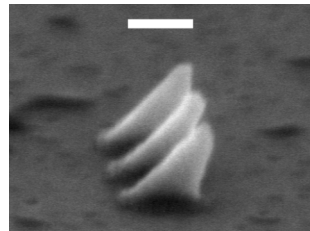
Die Messungen der nichtlinearen optischen Eigenschaften ermöglichen die genaue Abbildung der angeregten Plasmonenmoden. Die entweder ausschließlich transversalen oder longitudinalen elektrischen Feldkomponenten im RPF bzw. APF regen Plasmonen an, die wiederum die SHG verstärken. In einem geraden Kegel ist die Verstärkung der SHG durch Anregung der Spitzenmode mittels des RPF um ca. zwei Größenordnungen höher als bei der Anregung der Basismode mittels des APF. In einem schrägen Kegel wird die SHG durch Anre-



(a) seriell angeordnetes Dimer



(b) seriell angeordnetes Trimer



(c) parallel angeordnetes Trimer

Abbildung 6.41: Oligomere basierend auf schrägen Kegeln. Die Anordnung der Oligomere ist entweder entlang der Spitzenauslenkung (seriell) oder parallel dazu. Der Skalenbalken ist 100 nm.

gung der Spitzenmode im RPF verstärkt. Im Falle der Untersuchung mit dem APF werden zwei deutliche Peaks sichtbar, dies zeigt deutlich die Anregung der Spitzenmode mit dem transversalen Feld im APF. Hier zeigt sich das große Potential in der Untersuchung plasmonischer Nanostrukturen mittels radial bzw. azimuthal polarisierten Lasermoden.

6.10 AUSBLICK

Die schrägen Nanokegel wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht und auch schon erste Anwendungen gefunden. Mit den hier präsentierten Herstellungsmethoden, ist die beliebige Positionierung der Nanokegel möglich, damit können zum Beispiel auch Dimere oder Oligomere (Abb. 6.41) hergestellt und untersucht werden. In den letzten Jahren wurden vielfältige Oligomergeometrien untersucht [95, 96, 176, 177]. Allen ist gemein, dass deren Plasmonenschwingungen transversal ausgerichtet sind. Mit den schrägen Kegeln ist es möglich, die Kopplung von longitudinalen oder auch schrägen Dipolmoden zu untersuchen. Die Nanokegel können dabei als Dimere, Trimere oder Hexamere ausgerichtet werden. Dies würde neue Einblicke in die Kopplung longitudinal ausgerichteter Plasmonenmoden ermöglichen.

Zusammen mit der Arbeitsgruppe von Martti Kauranen am Photonics Laboratory der Universität Tampere wurden kollektive Effekte in plasmonischen Oligomeren untersucht. Dazu wurden Oligomere bestehend aus Nanostäbchen, deren Längsachse entlang der Polarisation des elektrischen Feldes in einem CVB orientiert sind, hergestellt. Die Nanostrukturen wurden durch den Fokus azimuthal bzw. radial polarisierter CVBs gerastert und das detektierte SHG-Signal gemessen. Parallel dazu wurden Simulationen, welche das Experiment abbildeten, angefertigt.

7.1 SHG IN PLASMONISCHEN OLIGOMEREN

Oligomere sind aus identischen oder ähnlichen Untereinheiten aufgebaut. Plasmonische Oligomere zogen in den letzten Jahren großes Interesse auf sich und wurden intensiv untersucht [95, 178–181]. Der geometrische Aufbau ähnelt nicht nur Molekülen, sondern auch die plasmonischen Moden werden stark von deren Symmetrie beeinflusst und ähneln den Moden natürlicher Moleküle [176, 182]. Diese Eigenschaft ermöglicht es, die optischen Eigenschaften gezielt zu beeinflussen [96, 177]. Die Möglichkeit, die Symmetrie der Oligomere nahezu beliebig anzupassen, eröffnet neue Wege Fano-ähnliche Resonanzen für den Einsatz in der Spektroskopie und Detektion zu benutzen [183]. Arbeiten, welche die Korrelation zwischen der Molekülsymmetrie und der HG untersuchten, bilden die Basis für weitere Untersuchungen [184–186]. Bei diesen zeigte sich, dass Oligomere unterschiedlicher Symmetrie als Ausgangspunkt zur Anpassung nicht-linearer Effekte, wie TPPL [187], SHG [188–190], THG [191] und Vier-Wellen-Mischung [192] nutzbar sind. Bei den aufgeführten Veröffentlichungen wurden zur Anregung jeweils ebene Wellen oder fokussiertes Licht genutzt.

Auf Grund ihrer elektrischen Feldverteilung und Polarisation im Fokus, bieten sich radiale und azimuthale CVBs zur Untersuchung der Ausrichtung von Molekülen oder Nanostrukturen an [74, 148, 150, 193, 194]. Wegen der Empfindlichkeit der nicht-linearen optischen Wechselwirkungen gegenüber der Polarisation des anregenden elektrischen Feldes, ist es möglich die Richtungssensitivität von nicht-linearen Mikroskopietechniken zu verbessern [78, 80, 126, 195–197]. Im Gegensatz zu einer ebenen Welle und senkrechtem Lichteinfall ist es mit CVBs möglich, Dark Modes in Oligomeren anzuregen [198–201]. In Kombination mit einer scharfen Goldspitze ist es mit

Unter Dark Modes versteht man Plasmonenmoden, die kein effektives Dipolmoment aufweisen.

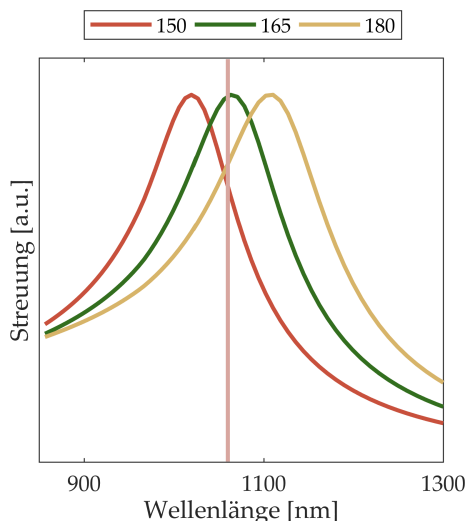


Abbildung 7.1: Simulierte Streuung von Nanorods mit unterschiedlicher Länge. Die Fundamentalwellenlänge des Lasers von 1060 nm wird durch die rote Linie gekennzeichnet. Diese Abbildung wurde in ähnlicher Form in [205] abgebildet.

CVBs möglich mittels der Photolumineszenz die Nahfeldeigenschaften plasmonischer Oligomere zu untersuchen [202–204].

7.2 LINEARE OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON GOLDSTÄBCHEN

Zur Anpassung der plasmonischen Eigenschaften der Nanostäbchen auf die Fundamentalwellenlänge wurden Nanostrukturen mit unterschiedlichen Längen simuliert. Die Höhe der Stäbchen wurde auf 20 nm und die Breite auf 40 nm festgelegt. Letztere wurde gewählt, da Stäbchen mit eben dieser Breite reproduzierbar und verlässlich hergestellt werden können. Die Resonanz eines einzelnen Stäbchens wurde auf die Fundamentalwellenlänge des Lasers von 1060 nm optimiert. Die linearen Spektren eines einzelnen Stäbchens bzw. eines Oligomers konnten nicht experimentell bestimmt werden. Der Grund hierfür war, dass die Quanteneffizienz des Detektors im Bereich ab 1000 nm gegen Null strebt und damit die Messung eines Spektrums unmöglich macht. Deshalb wurden die linearen plasmonischen Eigenschaften allein auf Basis von Simulationen optimiert.

Es wurde die Streuung von Stäbchen mit drei unterschiedlichen Längen (150 nm, 165 nm und 180 nm) simuliert (Abb. 7.1). Es zeigt sich, dass die Resonanzwellenlänge des 165 nm langen Nanostäbchens fast identisch mit der Fundamentalwellenlänge des Lasers ist. Auf Basis dieses Wissens wurde entschieden, dass die hergestellten Strukturen möglichst eine Höhe von 20 nm, eine Breite (w) von 40 nm und eine Länge (l) von 165 nm aufweisen sollten.

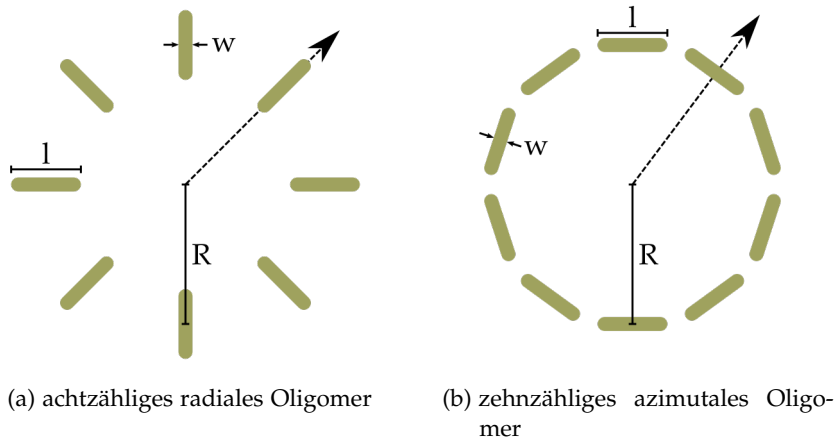


Abbildung 7.2: Schemata der Oligomere. Die einzelnen Stäbchen der Länge l und Breite w sind auf einem Kreis mit Radius R angeordnet. Im Bezug auf den radialen Vektor (gestrichelter Pfeil) ist die Längsachse der Stäbchen bei radial angeordneten Oligomeren parallel und bei azimuthal angeordneten Oligomeren senkrecht zu diesem ausgerichtet.

7.3 FABRIKATION

Die Oligomer-Strukturen wurden mittels eines Lift-Off-Prozesses hergestellt. Dieser ist nahezu identisch mit dem für die schrägen Kegel bekannten Aufdampfprozess (siehe 6.7.2). Die Schichtdicke des aufgedampften Materials beträgt dabei wenige zehn Nanometer, deshalb wurde auch die Gesamthöhe des Lacks reduziert. Die Dicke der oberen Schicht aus PMMA 2041 beträgt weiterhin 50 nm, während die Höhe der Unterschicht auf ca. 60 nm vermindert wurde. Nachdem der Lack aufgeschleudert und getrocknet wurde, werden die gewünschten Strukturen mittels Elektronenstrahlbelichtung belichtet. Darauf folgend wird die Probe entwickelt und die gewünschte Schichtdicke des Golds mittels physikalischer Gasphasenabscheidung auf die Probe abgeschieden. Zum Schluss wird der Lack gelöst und die Nanostrukturen freigelegt.

7.4 GEOMETRIE DER OLIGOMERE

Die Geometrie der einzelnen Oligomere wurde an die Polarisation des elektrischen Transversalfeldes im Fokus des Lasers angepasst. Die einzelnen Stäbchen sind entweder radial oder azimuthal ausgerichtet. Die Schemata in Abb. 7.2 zeigen den Aufbau eines achtzähligen radial angeordneten Oligomers (7.2a) und eines zehnzähligen azimuthalen Oligomers (Abb. 7.2b). l und w beschreiben dabei die Länge bzw. Breite eines einzelnen Nanostäbchens. Der Radius R wird vom Mittelpunkt des Oligomers zum Mittelpunkt eines einzelnen Stäbchens

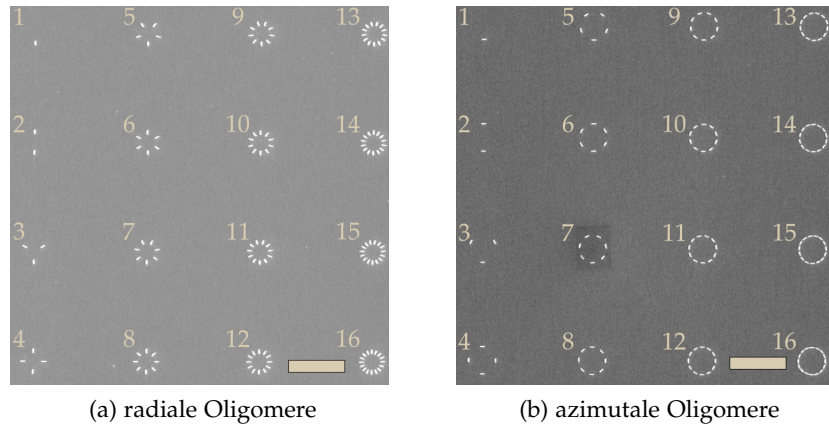


Abbildung 7.3: Übersichtsbilder zweier Felder mit radial und azimuthal angeordneten Stäbchen. Die Anzahl der Stäbchen in den Oligomeren, welche in einem 4×4 -Array angeordnet sind, steigt von 1 bis 16 an. Der Maßstab ist $2 \mu\text{m}$. Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

gemessen. Die Ausrichtung der einzelnen Stäbchen in einem radialen Oligomer liegt entlang des radialen Einheitsvektors. Bei einem azimuthalen Oligomer ist die Ausrichtung um 90° gedreht. Hergestellt und untersucht wurden jeweils einzelne Stäbchen sowie Oligomere mit bis zu 16 Stäbchen. Diese wurden in einem 4×4 -Array mit einem Abstand von $4 \mu\text{m}$ angeordnet. Der Abstand ist ausreichend groß, damit während des Rasterescanvorgangs nicht Stäbchen unterschiedlicher Oligomere angeregt wurden. In Abb. 7.3 sind Übersichtsbilder eines solchen Arrays für radial und azimuthal ausgerichtete Oligomere abgebildet.

7.5 NICHTLINEARE EIGENSCHAFTEN DER OLIGOMERE

Die einzelnen Stäbchen der untersuchten radialen und azimuthalen Oligomere wiesen eine Länge l von $(165 \pm 5) \text{ nm}$, eine Breite w von $(46 \pm 5) \text{ nm}$ und eine Höhe t von $(20 \pm 2) \text{ nm}$ auf. Der Radius eines Oligomers R betrug $(485 \pm 5) \text{ nm}$ und wurde an den Radius der Intensitätsverteilung des transversalen elektrischen Feldes des Laserspots angepasst. Gemessene Intensitätsverläufe für die beiden CVBs sind in Abb. 7.4 dargestellt. Es zeigte sich, dass der polarisationsabhängige Intensitätsverlauf im Strahlprofil sehr gut mit den theoretisch zur erwartenden Profilen übereinstimmte.

Auf Grund des Auftretens verschiedener nichtlinearer Effekte musste sichergestellt werden, dass das detektierte Signal aus der SHG der Oligomere entstammt. Dazu wurden verschiedene Oligomere mit jeweils passender Polarisation in unterschiedlichen Lasermodi und La-

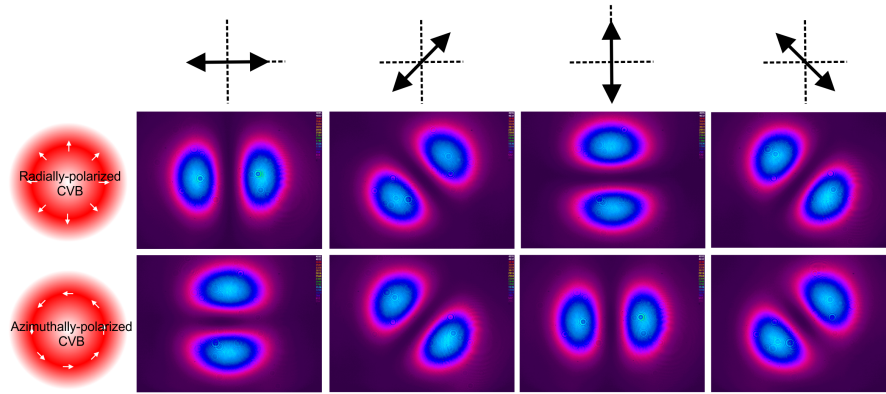


Abbildung 7.4: Gemessene polarisationsabhängige Intensitätsverläufe der verwendeten CVBs. In der linken Spalte sind die transversalen Intensitätsverteilungen und die Polarisation durch weiße Pfeile dargestellt. Für die Messung der Intensitätsverteilungen wurde eine Kamera verwendet und ein Polarisator vor dem Mikroskopobjektiv platziert. Zur Bestimmung der, von der Polarisation (dargestellt durch schwarze Pfeile in der obersten Zeile) abhängigen, Intensitätsverteilung wurden folgende Winkel in Bezug auf die x-Achse benutzt: 0° , 45° , 90° und 135° . Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

serintensitäten untersucht (Abb. 7.5). Des Weiteren wurden unterschiedliche Filter verwendet, um entweder Licht im Bereich der SH-Wellenlänge zu transmittieren oder zu blocken. Zuerst wurden 4 identische acht-zählige radiale Oligomere bei gepulsten (140 fs) und bei cw-Modi des Lasers untersucht und das Signal mittels eines Transmissionsfilters ((531 ± 11) nm) gefiltert. Es sollte damit nur das SHG-Signal bei 530 nm detektiert werden. Im gepulsten Betrieb wurden nichtlineare Signale detektiert. Im cw-Modus lag die Intensität des detektierten Signals der selben Oligomere im Bereich des Hintergrundsignals. Zusätzlich wurden nun radiale Oligomere im gepulsten Betrieb mit dem RPF untersucht und wie zuvor ein Transmissionsfilter oder ein Notchfilter ((530 ± 20) nm) vor dem Photomultiplier platziert. Bei Letzterem wird der Bereich, in dem die SHG liegt, ausgeschnitten und das detektierte Signal sinkt um drei Größenordnungen ab. Die verbliebene Intensität kann der nicht-linearen Lumineszenz zugeschrieben werden und ist in Gold ca. drei Größenordnungen niedriger als die SHG [206]. Einen weiteren Beleg für die SHG der Nanostrukturen liefert die Abhängigkeit der Intensität des detektierten Signals von der Laserintensität. Dazu wurden 4 identische acht-zählige azimutale Oligomere mit unterschiedlichen Laserintensitäten untersucht. Es zeigt sich, dass die Intensität des detektierten Signals quadratisch mit der Leistung des Lasers korreliert. Fasst man die-

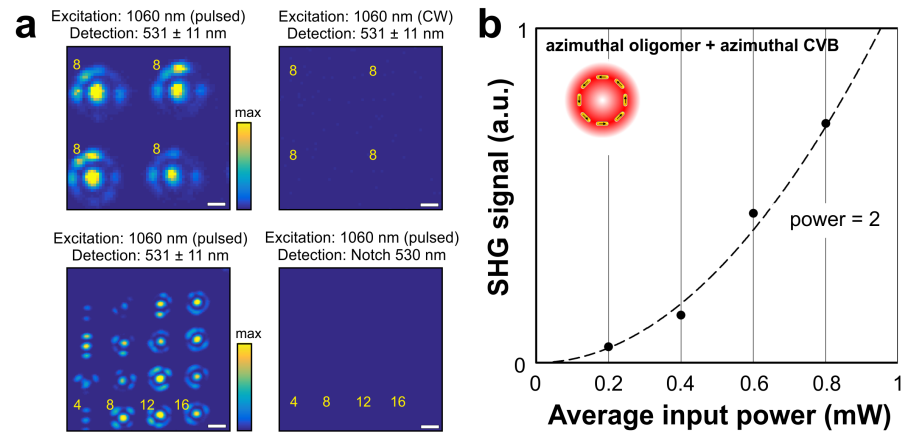


Abbildung 7.5: Nachweis des SHG-Signals der Oligomere. (a) Rasterscan-Bilder verschiedener Oligomere. Obere Reihe: Nicht-lineare Signale von vier identischen radialen acht-zähligen Oligomeren ($l = (145 \pm 5)$ nm, $w = (40 \pm 5)$ nm, $t = (20 \pm 2)$ und $R = (472 \pm 5)$ nm) im Bereich (531 ± 11) nm bei Laserbetrieb im gepulsten (links) und cw-Modus (rechts). Untere Reihe: Nicht-lineare Signale radialer Oligomere mit einer ansteigenden Stäbchenzahl ($l = (165 \pm 5)$ nm, $w = (46 \pm 5)$ nm, $t = (20 \pm 2)$ und $R = (485 \pm 5)$ nm) bei Anregung mit einem gepulsten Laser. Die Signale wurden mit dem zuvor erwähnten Transmissionsfilter (links) und einem Notchfilter (rechts, (530 ± 20) nm) gefiltert. Maßstab: $1 \mu\text{m}$ (obere Reihe) bzw. $2 \mu\text{m}$ (untere Reihe). (b) Quadratischer Verlauf der Leistungsabhängigkeit des detektierten SHG-Signals eines acht-zähligen azimuthalen Oligomers $l = (145 \pm 5)$ nm, $w = (40 \pm 5)$ nm, $t = (20 \pm 2)$ und $R = (472 \pm 5)$ nm). Das detektierte Signal wurde bei symmetrischer Beleuchtung gemessen und wurde über jeweils vier Oligomere gemittelt. Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

se Voruntersuchungen zusammen zeigte sich, dass die detektierten Signale von der SHG der Oligomere dominiert wurden, da nur Signale detektiert wurden, die bei gepulstem Laserbetrieb im Bereich von (531 ± 11) nm liegen. Diese steigen quadratisch mit der Leistung des Lasers an.

Experimentelle und simulierte Rasterscans für radiale Oligomere mittels APF und RPF sind in Abb. 7.6 gezeigt, für azimutale Oligomere in Abb. 7.8. Man spricht von einer symmetrischen Beleuchtung eines Oligomers, sobald der Mittelpunkt des Oligomers mit dem des Laserfokus übereinstimmt. Andernfalls wird von asymmetrischer Beleuchtung gesprochen.

Die experimentellen Ergebnisse und Simulationen der SHG-Bilder der radialen Oligomere bei Anregung durch radiale (passend) bzw. azimutale (nicht-passend) CVBs sind in Abb. 7.6 gezeigt. Zuvor wurde bereits gezeigt, dass das gemessene Signal der SHG der Oligomere entstammt.

Es zeigt sich, dass das SHG-Signal verstärkt wird, sobald das transversale elektrische Feld im Laserfokus parallel zu einzelnen Stäbchen ausgerichtet ist [207]. Dies ist nur gültig, solange die einzelnen Stäbchen einen ausreichend großen Abstand zueinander aufweisen, sie also als isolierte Nanostrukturen betrachtet werden können. Sobald zwei oder mehrere Nanopartikel in kleinen Abständen zueinander angeordnet sind, entstehen durch Plasmonhybridisierung neue kollektive Plasmonenmoden [119]. Das Auftreten dieser Moden beeinflusst das SHG-Signal. Ausführungen hierzu folgen in Abschnitt 7.6.

RADIALE OLIGOMERE MIT RADIALEN CVBS Das Raster-Scan-Bild (Abb. 7.6 (a)) und die dazugehörige Simulation (Abb. 7.6 (c)) zeigen für alle Oligomere jeweils ein zentrales Maximum der SHG-Verstärkung. Dieses ist von einem Ring mit unterschiedlicher Intensität umgeben. Das zentrale Maximum folgt aus der symmetrischen und passenden Beleuchtung der Oligomere, die die Plasmonenmoden in allen Nanostäbchen eines Oligomers anregen. Der umgebende Ring mit niedrigerer Intensität entsteht durch die asymmetrische Anregung einzelner Stäbchen. Mit zunehmender Zahl an Nanostäbchen in einem Oligomer, steigt auch die Anzahl der Bereiche im Ring, in denen das SHG-Signal verstärkt wird, an. Diese Bereiche haben eine gewisse lokale Ausdehnung, da die transversale Feldverteilung und die Nanostrukturen auch eine gewisse Ausdehnung aufweisen. Die n -fache Symmetrie der Oligomere zeigt sich auch in der Intensitätsverteilung. Dies ist sehr gut für das zwei-zählige Oligomer zu erkennen. Das zentrale Maximum tritt dadurch auf, dass gleichzeitig die zwei Stäbchen angeregt werden. Die anderen beiden Bereiche mit einem verstärkten SHG-Signal sind die Positionen, in denen das transversale elektrische Feld des CVBs parallel zur Längsachse eines Stäbchens ausgerichtet ist. Für das sechs-zählige Oligomer sind jeweils sechs

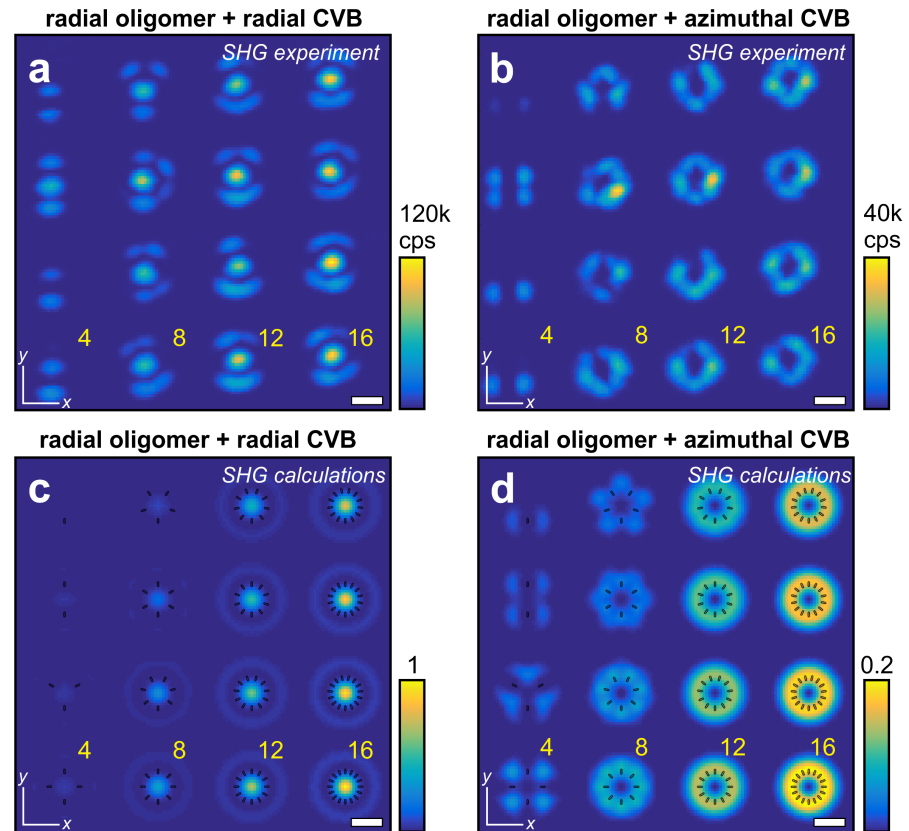


Abbildung 7.6: (a,b) Experimentelle SHG-Rastermikroskopieaufnahmen radialer Oligomere mit zunehmender Anzahl an Stäbchen ($l = (165 \pm 5) \text{ nm}$, $w = (46 \pm 5) \text{ nm}$, $t = (20 \pm 2) \text{ nm}$ und $R = (485 \pm 5) \text{ nm}$) mit radialen (a) und azimuthalen (b) CVBs. (c,d) Simulierte SHG-Rastermikroskopieaufnahmen radialer Oligomere mit zunehmender Zahl an Stäbchen ($l = 165 \text{ nm}$, $w = 46 \text{ nm}$, $t = 20 \text{ nm}$ und $R = 485 \text{ nm}$) mit radialen (c) und azimuthalen (d) CVBs. Die Anordnung der Oligomere ist identisch wie in Abb. 7.3 gezeigt. Der Maßstab ist $1 \mu\text{m}$. Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

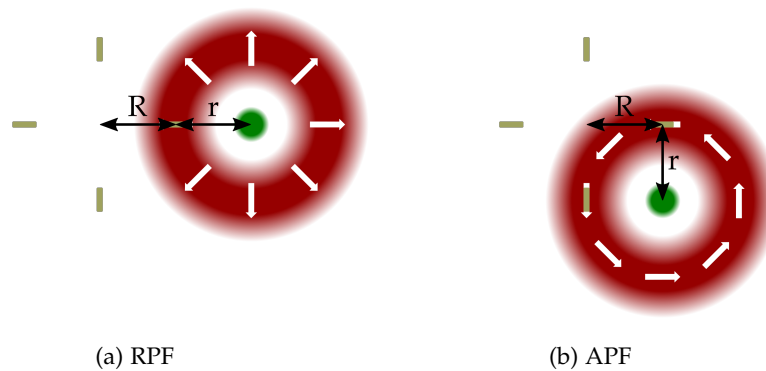


Abbildung 7.7: Herleitung der Radien der Kreise, die den Mittelpunkt des Oligomers konzentrisch umgeben, am Beispiel eines 4-zähligen radialen Oligomers bei Untersuchung mit einem RPF (a) bzw. APF (b). Der Radius des Oligomers ist R und r bezeichnet den Radius der transversalen elektrischen Feldverteilung im Fokus des Lasers.

Bereiche, welche konzentrisch um das zentrale Maximum angeordnet sind, zu erkennen. Mit zunehmender Anzahl verschmelzen diese Bereiche zu einem Ring. Der Radius dieses Rings ergibt sich aus der Addition der Radien der Oligomere und dem des transversalen elektrischen Feldes im Laserspot (Abb. 7.7a). In den Experimenten zeigt sich, dass der Ring nie geschlossen ist. Auf diesen Sachverhalt wird später eingegangen.

RADIALE OLIGOMERE MIT AZIMUTALEN CVBS Ein anderes Bild zeigt sich bei den Messungen mit einem azimuthalen CVB (Abb. 7.6 (b)) und der entsprechenden Simulation (Abb. 7.6 (d)). Hier wird ein zentrales Minimum von einem Ring umgeben. Bei symmetrischer Beleuchtung der Oligomere ist die Intensität des SHG-Signals im Bereich des Hintergrunds. In dieser Situation ist das transversale Feld des azimuthalen CVBs senkrecht zur Längsachse ausgerichtet. Somit kann ein Plasmon nicht effektiv angeregt werden und das SHG-Signal verstärken. Werden die Oligomere jeweils asymmetrisch beleuchtet wird das SHG-Signal an den Positionen verstärkt, an welchen das transversale elektrische Feld des azimuthalen CVBs entlang der Längsachse einzelner Stäbchen eines Oligomers ausgerichtet ist. Für ein einzelnes Stäbchen treten zwei solcher Bereiche auf. Jeweils links und rechts des einzelnen Stäbchens tritt im Abstand, der dem Radius des Laserspots entspricht, eine Verstärkung des SHG-Signals auf. Hier stimmt die Polarisation des transversalen elektrischen Feldes mit der Ausrichtung der Längsachse des Stäbchens überein. Für ein zwei-zähliges Oligomer treten entsprechend vier Bereiche mit verstärktem

SHG-Signal auf. Bei einem vierzähligen Oligomer treten vier Bereiche mit einem verstärktem SHG-Signal auf. Hier werden pro Bereich jeweils zwei Stäbchen angeregt. Dies ist auf die Geometrie der Oligomere zurückzuführen, da deren Radius so gewählt wurde, dass er nahezu identisch mit dem Radius des Laserspots ist. Wächst die Anzahl der Stäbchen in einem Oligomer, dann nehmen auch die Bereiche zu, in denen mehrere Stäbchen angeregt werden. Dies führt dazu, dass ein Ring entsteht. Der Radius des Rings beträgt $\sqrt{R^2 + r^2}$, wobei R der Radius des Oligomers und r den Radius der transversalen elektrischen Feldverteilung im Fokus des Lasers beschreibt (Abb. 7.7b). Da bei der Herstellung die Radien, R und r , auf einander abgestimmt wurden und gleich sind, ist der Radius des Ringes $\sqrt{2}R$.

AZIMUTALE OLIGOMERE MIT AZIMUTALEN CVBS Werden die azimutalen Oligomere symmetrisch und passend angeregt, wird das SHG-Signal verstärkt (Abb. 7.8 (a) und (c)). Dies zeigt sich in einem zentralen Maximum. Das transversale elektrische Feld ist dabei immer entlang der Längsachse der Nanostäbchen orientiert und die angeregten Plasmonen verstärken das SHG-Signal. Eine asymmetrische Beleuchtung wiederum führt zu einem konzentrisch, um das zentrale Maximum, angeordneten Ring. Die Intensität im Verlauf des Rings variiert dabei. Betrachtet man zum Beispiel das fünfzählige Oligomer, treten auf dem Ring fünf Bereiche mit einer Verstärkung des SHG-Signals auf. In eben jenen Bereichen ist das transversale Feld entlang der Längsachse eines einzelnen Stäbchens ausgerichtet. Der Radius des Rings ergibt sich auch hier aus der Addition der Radien der transversalen Feldverteilung im AFP und des Oligomers (Abb. 7.9a). Die Intensität des Maximums in der Mitte sowie des Rings nimmt bis zu dem sieben-zähligen Oligomer zu und dann ab. Für ein 16-zähliges Oligomer ist eine Verstärkung des SHG-Signals kaum messbar. Dieses Verhalten wird später in Abschnitt 7.6 genauer untersucht.

AZIMUTALE OLIGOMERE MIT RADIALEN CVBS Bei der symmetrischen Anregung der azimutalen Oligomere mit einem radialen CVB tritt ein zentrales Minimum auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das transversale elektrische Feld senkrecht zur Querachse polarisiert ist und damit, keine lokalisierten Oberflächenplasmonen anregt. Für die asymmetrische Anregung zeigt sich, dass wieder Bereiche auftreten, in denen das SHG-Signal verstärkt wird. Für ein zwei-zähliges Oligomer zum Beispiel ergeben sich dabei vier Bereiche, in denen das SHG-Signal verstärkt wird. Die Anzahl der Bereiche wächst mit zunehmender Anzahl an Stäbchen in einem Oligomer an, so dass sich ab 12 Stäbchen ein fast geschlossener Kreis ausbildet. Der Radius dieses Ringes berechnet sich analog wie bei den radialen Oligomeren, welche mit dem APF untersucht wurden, zu $\sqrt{2}R$ (Abb. 7.9b). Die

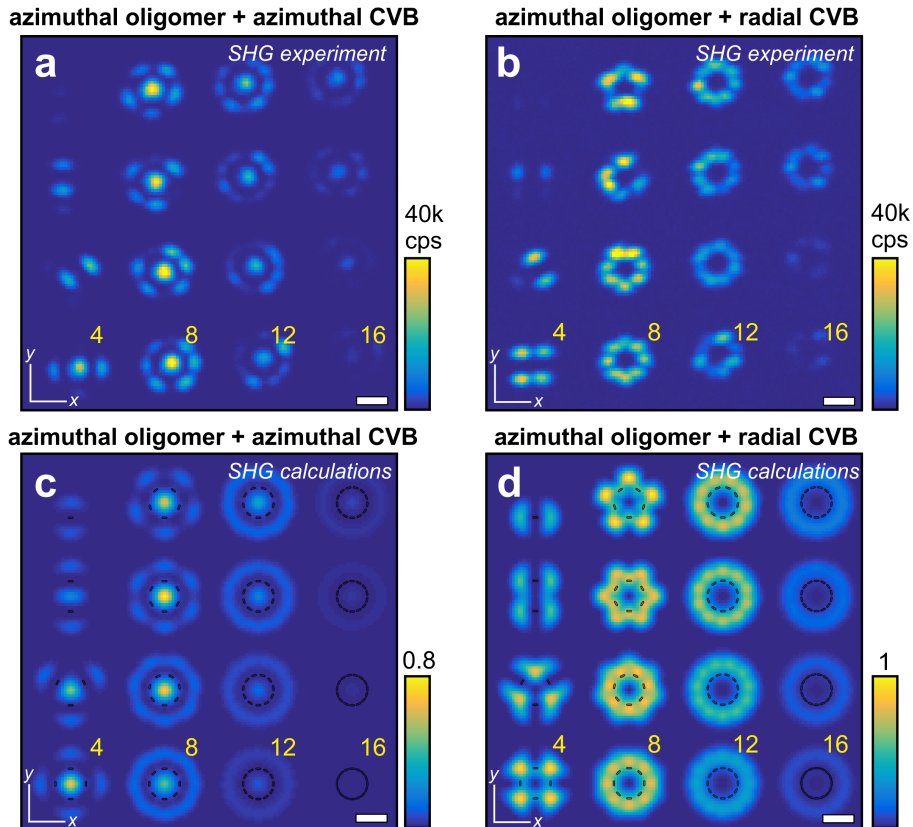


Abbildung 7.8: (a,b) Experimentelle SHG-Rastermikroskopieaufnahmen azimutaler Oligomere mit zunehmender Anzahl an Stäbchen ($l = (165 \pm 5)$ nm, $w = (46 \pm 5)$ nm, $t = (20 \pm 2)$ nm und $R = (485 \pm 5)$ nm) mit azimutalen (a) und radialen (b) CVBs. (c,d) Simulierte SHG-Rastermikroskopieaufnahmen azimutaler Oligomere mit zunehmender Zahl an Stäbchen ($l = 165$ nm, $w = 46$ nm, $t = 20$ nm und $R = 485$ nm) mit azimutalen (c) und radialen (d) CVBs. Die Anordnung der Oligomere ist identisch wie in Abb. 7.3 gezeigt. Der Maßstab ist 1 μ m. Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

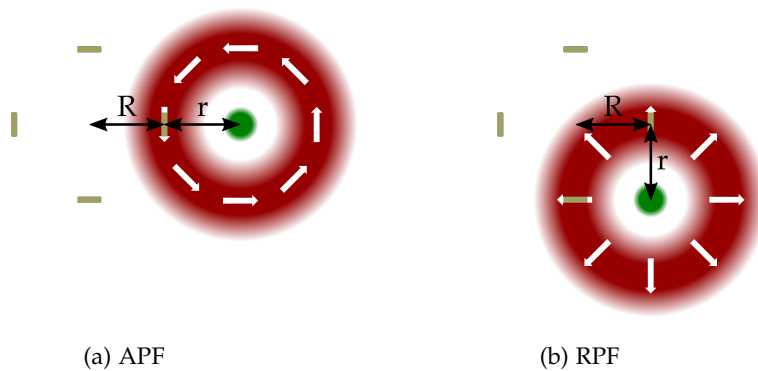


Abbildung 7.9: Herleitung der Radien der Kreise, die den Mittelpunkt des Oligomers konzentrisch umgeben, am Beispiel eines 4-zähligen azimutalen Oligomers bei Untersuchung mit einem APF (a) bzw. RPF (b). Der Radius des Oligomers ist R und r bezeichnet den Radius der transversalen elektrischen Feldverteilung im Fokus des Lasers.

Intensität des SHG-Signals in diesen Bereichen nimmt auch, wie im vorherigen Falle, immer weiter ab.

RADIALE OLIGOMERE MIT LINEAR POLARISIERTEM LASER Bei der Anregung der radialen Oligomere mit einem, entlang der y -Achse linear polarisierten, Laser (Abb. 7.10), treten jeweils zwei Bereiche mit verstärktem SHG-Signal auf. Das Signal wird verstärkt sobald die Stäbchen im Laserfokus parallel zur Polarisation ausgerichtet sind. Dies ist der Fall für den unteren, sowie den oberen Bereich in einem Oligomer. Mit zunehmender Anzahl an Stäbchen wird auch das Signal stärker und die Bereiche größer, da sich im Laserfokus mehrere Stäbchen befinden. Diese werden teilweise durch die nicht-parallele Orientierung weniger effektiv angeregt. An den Seiten der Oligomere wird das SHG-Signal nicht verstärkt, da die Stäbchen senkrecht zur Polarisation des Lasers ausgerichtet sind und somit keine Plasmonen angeregt werden.

AZIMUTALE OLIGOMERE MIT LINEAR POLARISIERTEM LASER Der Raster-Scan der azimutalen Oligomere mit einem linear polarisierten Laser (Abb. 7.10) zeigt jeweils zwei Bereiche mit verstärktem SHG-Signal. In seitlichen Bereichen der Oligomere ist die Laserpolarisation parallel zu der Längsachse der Stäbchen ausgerichtet. Die Intensität des SHG-Signals nimmt mit ansteigender Zahl an Stäbchen in einem Oligomer bis zu den acht-zähligen Oligomeren zu und anschließend ab. Ein 16-zähliges Oligomer weist nahezu keine Verstärkung mehr auf.

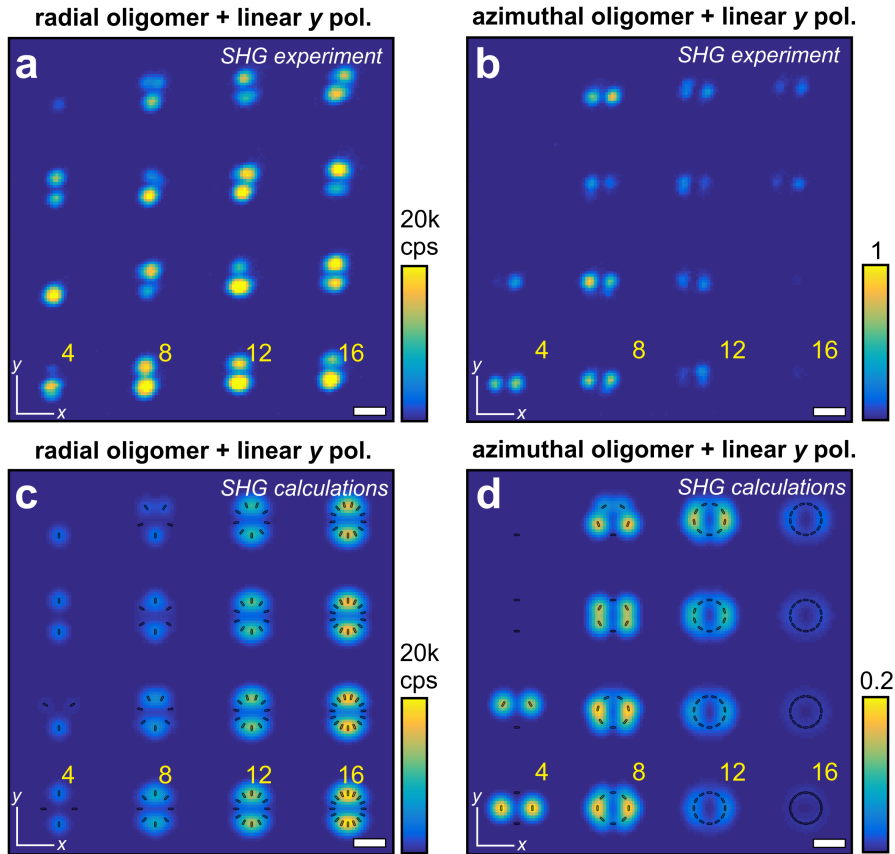


Abbildung 7.10: Experimentelle SHG-Rastermikroskopieaufnahmen radialer (a) und azimuthaler (b) Oligomere mit zunehmender Anzahl an Stäbchen ($l = (165 \pm 5) \text{ nm}$, $w = (46 \pm 5) \text{ nm}$, $t = (20 \pm 2) \text{ nm}$ und $R = (485 \pm 5) \text{ nm}$) unter Anregung eines in y-Richtung polarisierten Strahls. (c,d) Simulierte SHG-Rastermikroskopieaufnahmen radialer (c) und azimuthaler (d) Oligomere mit zunehmender Zahl an Stäbchen ($l = 165 \text{ nm}$, $w = 46 \text{ nm}$, $t = 20 \text{ nm}$ und $R = 485 \text{ nm}$) unter Anregung eines in y-Richtung polarisierten Lasers. Die Anordnung der Oligomere ist identisch wie in Abb. 7.3 gezeigt. Der Maßstab ist $1 \mu\text{m}$. Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

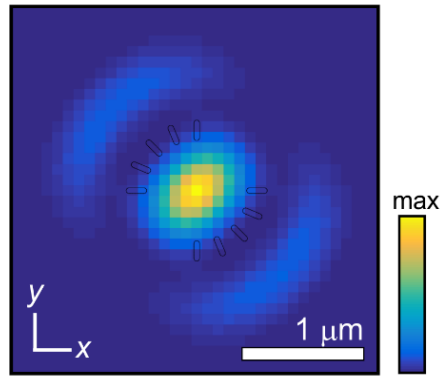


Abbildung 7.11: Simulierte SHG-Rastermikroskopieaufnahme eines defekten radialen Oligomers ($l = 165$ nm, $w = 46$ nm, $t = 20$ nm und $R = 485$ nm) unter Anregung eines radialen CVBs. Bei gleichbleibender Dichte wurden 6 Stäbchen entfernt. Die Position der verbliebenen Stäbchen ist eingezeichnet. Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

ERKLÄRUNG DER UNTERSCHIEDE ZWISCHEN MESSUNG UND SIMULATION Es zeigt sich, dass die Simulationen die experimentellen Messungen gut wiedergeben. Allerdings sind auch leichte Abweichungen zu erkennen. Für Messergebnisse der radialen Oligomere zeigt sich für beide CVB Polarisationen eine Asymmetrie entlang der y -Achse. Dafür kann es zwei Gründe geben: Einerseits können die Strahlprofile des Lasers, andererseits die Nanostrukturen lokale Unregelmäßigkeiten aufweisen. Zum Vergleich wurde von Xiaorun Zang ein SHG-Rasterscan eines defekten radialen Oligomers, das anstatt 16 nur 10 Nanostäbchen enthält, mit einem radialen CVB simuliert (7.11). Hier wird angenommen, dass das Strahlprofil perfekt und das Oligomer defekt ist. Aus der Simulation wird sofort ersichtlich, dass die Struktur Defekte aufweist. Das zentrale Maximum ist weiterhin vorhanden, aber der konzentrisch angeordnete Ring ist unterbrochen und das SHG-Signal wird nur in der Nähe der Stäbchen verstärkt. Aber nicht nur geometrische Defekte der Oligomere beeinflussen das SHG-Signal. Auch nanoskalige Variationen und Defekte einzelner Stäbchen können das SHG-Signal erheblich beeinflussen. Diese Defekte einzelner Stäbchen sind herstellungsbedingt und können nie ausgeschlossen werden. Der Einfluss solcher nanoskaliger Defekte einzelner Nanostrukturen wurde in [196] untersucht. Die REM-Bilder in Abb. 7.3 zeigen jedoch, dass alle Strukturen intakt sind. Dies in Kombination mit der Systematik der Asymmetrie in den Messergebnissen, lassen auf den Laserstrahl als Ursache schließen.

UNTERSCHIEDE BEI PASSENDER UND SYMMETRISCHER BELEUCHTUNG Auf den ersten Blick fällt sofort auf, dass sich die Intensität

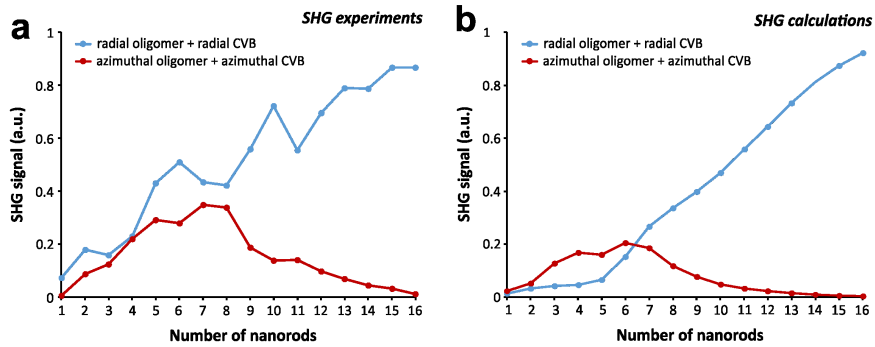


Abbildung 7.12: (a) Experimentelle und (b) simulierte SHG-Signale für die radialen und azimutalen Oligomere unter symmetrischer Beleuchtung und übereinstimmenden CVBs. Die Signale wurden jeweils in der Mitte jedes SHG-Bildes extrahiert. Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

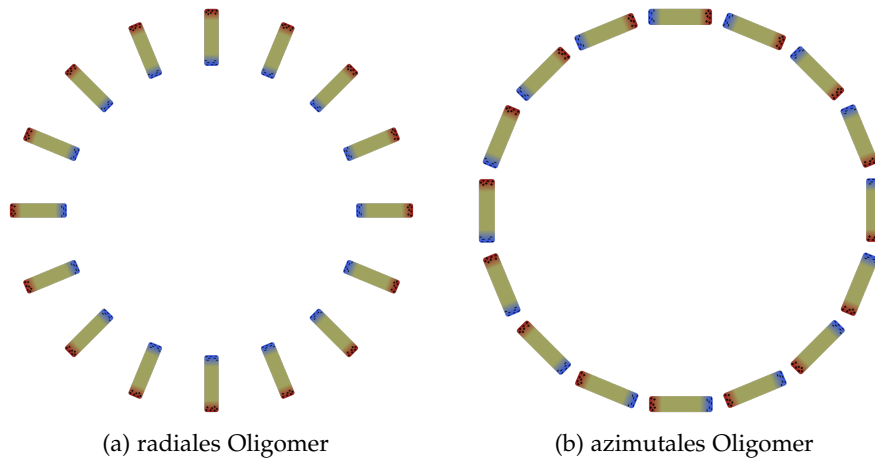


Abbildung 7.13: Skizze zur Oberflächenladungsverteilung in 16-zähligen radialen (a) und azimutalen (b) Oligomeren.

des zentralen Maximums bei passender und symmetrischer Beleuchtung für die radialen und azimutalen Oligomere mit zunehmender Stäbchenzahl unterschiedlich entwickelt. In Abb. 7.12 sind die jeweiligen SHG-Intensitäten des Maximums bei symmetrischer und passender Beleuchtung dargestellt. Für die radialen Oligomere zeigen die Messergebnisse und die Simulationen einen linearen Anstieg der Intensität mit zunehmender Anzahl an Stäbchen in einem Oligomer. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Abstände zwischen den einzelnen Stäbchen groß genug sind, damit mögliche Wechselwirkungen keinen Einfluss auf die SHG haben. Die azimutalen Oligomere zeigen bei einer niedrigen Stäbchenzahl eine Zunahme des SHG-Signals. Ab einer Anzahl von 7 Stäbchen in einem Oligomer nimmt das SHG-Signal mit zunehmender Zahl immer weiter ab. Dieses Verhalten zeigt, dass die Wechselwirkung benachbarter Stäbchen die SHG des gesamten Oligomers beeinflusst. Dieses Ergebnis ist konsistent mit dem Verhalten von plasmonischen Dimeren, deren Abstände zwischen 15 bis 90 nm betragen. Hier wurde mit linear polarisiertem Licht eine Dämpfung der SHG für abnehmende Abstände festgestellt und gezeigt, dass die Kopplungseffekte zwischen den Partikeln die Effizienz der SHG der gesamten Nanostruktur beeinflussen [208]. In Abb. 7.13 ist die Oberflächenladungsverteilung auf 16-zähligen radialen und azimutalen Oligomeren skizziert. Die Ladungsverteilung im radialen Oligomer ist vergleichbar mit der π^* -Mode in Dimeren (Abb. 2.3), während die Ladungsverteilung im azimutalen Oligomer der σ -Mode ähnlich ist. Aus der Skizze ist auch ersichtlich, dass die Bereiche der Ladungsakkumulation an den Enden der Stäbchen bei den azimutalen Oligomeren näher beieinander liegen und somit die Kopplung nochmal stärker ist als bei den radialen Oligomeren. Bei den radialen Oligomeren sind die Ladungen an den Enden benachbarter Stäbchen gleichnamig und bei azimutalen Oligomeren gegenphasig.

7.6 URSPRUNG DER SHG DER OLIGOMERE

Zur genaueren Untersuchung der Ursprünge der SHG-Verstärkung in den Oligomeren wurden von Xiaorun Zang die Extinktionsquerschnitte und Nahfelder bei der Fundamental- sowie SHG-Wellenlänge simuliert. Dabei wird von einer symmetrischen Beleuchtung der Oligomere ausgegangen. Dabei liegt das Augenmerk auf den Nahfeldverteilungen der 16-zähligen Oligomere, da hier aufgrund der geringsten Abstände die stärksten Kopplungseffekte beobachtet werden können.

EXTINKTIONSQWERSCHNITTE RADIALER OLIGOMERE Die Ergebnisse der radialen Oligomere sind in Abb. 7.14 dargestellt. Bei passender Beleuchtung werden LSPs entlang der Längsachse angeregt (Abb. 7.14(a)). Die Resonanzwellenlänge wird mit zunehmender Anzahl an

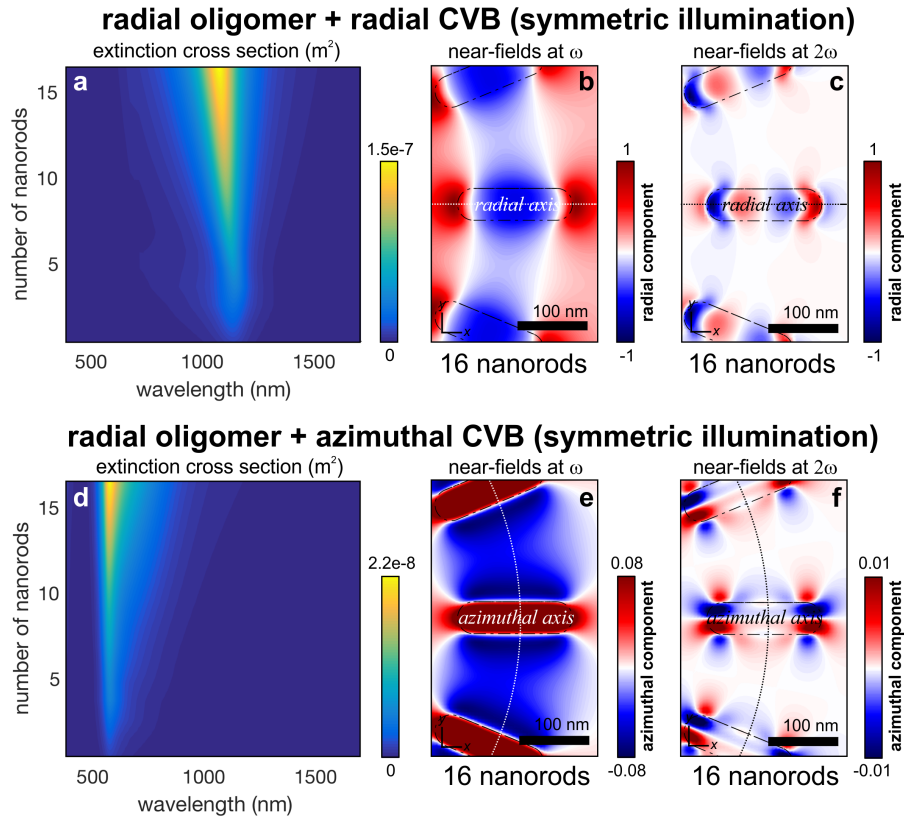


Abbildung 7.14: Simulierte Extinktionsspektren der radialen Oligomere mit ansteigender Zahl an Stäbchen unter Verwendung radialer (a,b,c) und azimuthaler (d,e,f) CVBs und symmetrischer Beleuchtung. (b,c,e,f) Elektrische Nahfeldverteilung in der transversalen Ebene 20 nm über der Substratoberfläche in einem ausgewählten Ausschnitt eines 16-zähligen Oligomers bei der Fundamentalwellenlänge von 1060 nm (b,e) und der SHG-Wellenlänge von 530 nm (c,f) und symmetrischer Anregung mittels radialen (b,c) und azimuthalen (e,f) CVBs. Es sind der Realteil der radialen (b,c) bzw. azimuthalen (e,f) Komponenten des elektrischen Nahfeldes dargestellt. Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

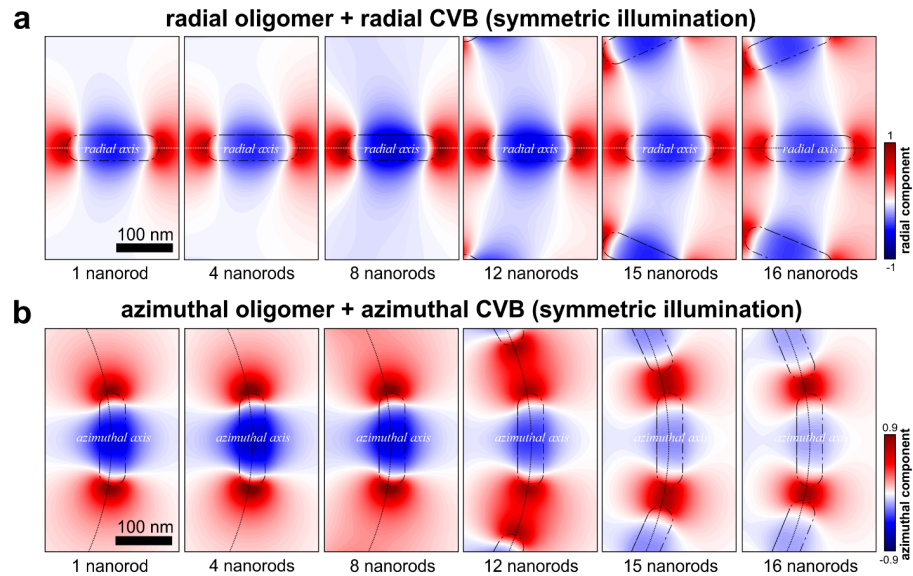


Abbildung 7.15: Elektrische Nahfeldverteilung radialer (a) und azimuthaler (b) Oligomere mit wachsender Zahl an Stäbchen in der transversalen Ebene 20 nm über der Substratoberfläche bei der Fundamentalwellenlänge von 1060 nm. Die Anregung erfolgt symmetrisch mittels radialer (a) und azimuthaler (b) CVBs. Es sind der Realteil der radialen (a) bzw. azimuthalen (b) Komponenten des elektrischen Nahfeldes dargestellt. Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

Stäbchen zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Diese Blauverschiebung rührt aus einer erhöhten abstoßenden Kraft der Ladungen zwischen den einzelnen Stäbchen des Oligomers her. Diese Situation ist vergleichbar mit dem Resonanzverhalten zweier Dimere, die senkrecht zur Dimerachse (parallel zur Längsachse der Stäbchen), welche die Mittelpunkte der beiden einzelnen Stäbchen verbindet, angeregt werden [209–211]. Diese Hybridisierung ist anschaulich in Abb. 2.3 dargestellt und die radialen Oligomere sind in diesem Fall vergleichbar mit der π^* -Mode. Das Spektrum des Extinktionsquerschnitts für eine nicht-passende Anregung zeigt, dass nur eine LSP entlang der kurzen Achse angeregt werden kann (Abb. 7.14(d)). Deren Extinktionsquerschnitt ist um fast eine Größenordnung kleiner, als bei der passenden Beleuchtung. Des Weiteren zeigt sich, dass sie mit dem azimuthalen CVB nicht resonant angeregt werden kann.

NAHFELDER DER RADIALEN OLIGOMERE BEI DER FUNDAMENTALWELLENLÄNGE Das Nahfeld des Oligomers unter passender Anregung zeigt, dass die LSP eine Dipoleigenschaft aufweisen und in Phase schwingen (Abb. 7.14(b)). Die höchsten Nahfelder treten an den Enden der Stäbchen auf und führen nur zu einer schwa-

chen Wechselwirkung mit den benachbarten Stäbchen. Eine senkrechte Anregung (Abb. 7.14(d)) führt auch zu einer dipolartigen Anregung, aber nun entlang des Azimutvektors. Die LSPs in den einzelnen Stäbchen werden in Phase angeregt. Die Nahfelderhöhung ist an den Längsseiten der Nanostäbchen lokalisiert. Auch dies führt nur zu einer schwachen Wechselwirkung zwischen benachbarten Stäbchen.

Das elektrische Nahfeld bei der Fundamentalwellenlänge in den Nanostäbchen in einem radialen Oligomer (Abb. 7.15(a)) bei symmetrischer Beleuchtung nimmt bis zu einer Anzahl von acht Stäbchen zu und nimmt dann mit weiter wachsender Stäbchenzahl kontinuierlich ab. Dies ist auf die schwach ausgeprägte Kopplung der Plasmonenmoden zurückzuführen.

EXTINKTIONSQUERSCHNITTE AZIMUTALER OLIGOMERE Im Gegensatz zu radialen Oligomeren zeigen azimutale Oligomere unter symmetrischer Beleuchtung und mit steigender Zahl an Nanostäbchen eine Rotverschiebung des Maximums des Extinktionsquerschnitts (Abb. 7.16(a)). Die Abnahme der Resonanzfrequenz hängt mit einer Zunahme der Anziehung entgegengesetzter Ladungen in benachbarten Stäbchen zusammen. Dies ist vergleichbar mit dem Verhalten zweier Nanostäbchen, bei denen sich die entgegengesetzten Ladungen anziehen und damit die Resonanzwellenlänge zu längeren Wellenlängen verschieben [209–211]. Hierzu wird auf den Abschnitt zur Plasmonenhybridisierung 2.8.3 verwiesen. Die Intensität des Extinktionsquerschnitts ist um ca. 25 Prozent geringer und breiter als bei radialen Oligomeren unter passender Beleuchtung. Bei nicht passender Beleuchtung zeigt sich wieder, dass nur das LSP entlang der Querachse angeregt wird (Abb. 7.16(d)). Die Lage des Peaks verändert sich dabei nur minimal. Dies zeigt, dass das LSP nur unwesentlich mit denen der benachbarten Stäbchen wechselwirkt.

NAHFELDER AZIMUTALER OLIGOMERE BEI DER FUNDAMENTALWELLENLÄNGE Bei passender Anregung bei der Fundamentalwellenlänge zeigt das Nahfeld, dass die LSPR dipolartig ist (Abb. 7.16(b)). Das Dipolmoment ist entlang des Azimutvektors ausgerichtet. Die höchsten Nahfelder befinden sich dabei immer zwischen den Stäbchen. Dies deutet auf eine starke Wechselwirkung benachbarter Stäbchen hin. Unter nicht-passender Anregung mit einem RPF zeigt die Nahfeldverteilung die Ausbildung einer Dipolschwingung entlang des Radialvektors (Abb. 7.16(e)). Die Dipolmoden schwingen dabei phasengleich in den einzelnen Stäbchen. Die höchste Nahfeldverstärkung tritt an den Seiten der Nanostäbchen auf. Dies führt wiederum nur zu einer schwachen Wechselwirkung benachbarter Stäbchen. Die Nahfeldverstärkung an den Enden der Nanostäbchen ist bei symmetrischer Beleuchtung unabhängig von der Stäbchenanzahl nahezu

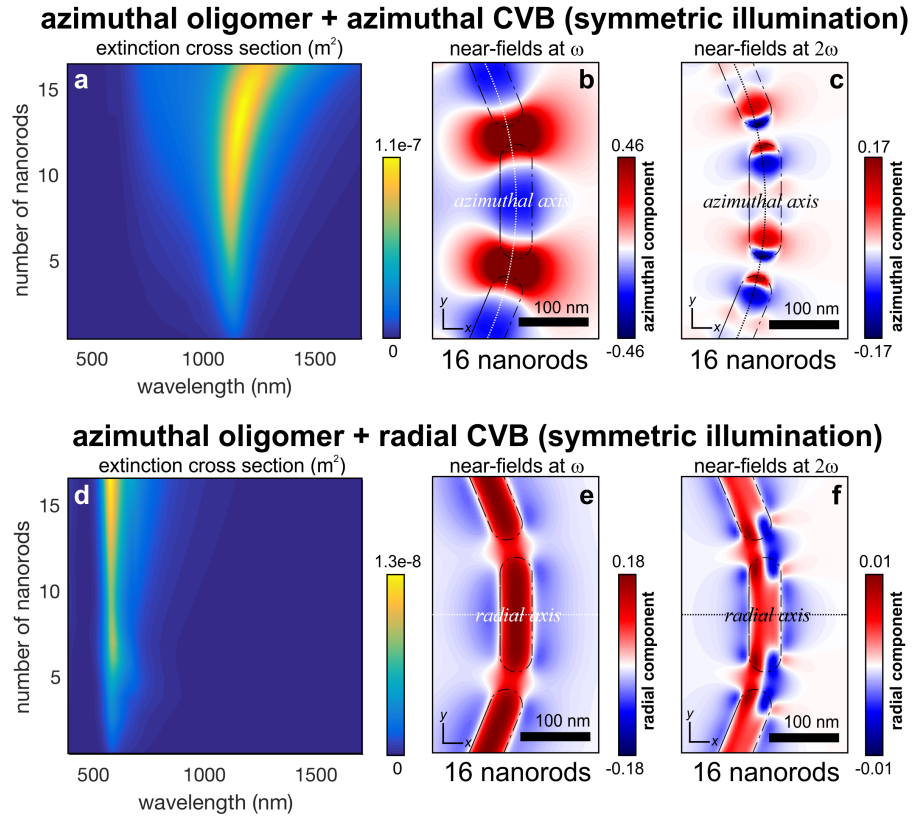


Abbildung 7.16: Simulierte Extinktionsspektren der azimuthalen Oligomere mit steigender Zahl an Stäbchen unter Verwendung azimuthaler (a) und radialer (d) CVBs und symmetrischer Beleuchtung. (b,c,e,f) Elektrische Nahfeldverteilung in der transversalen Ebene 20 nm über der Substratoberfläche in einem ausgewählten Ausschnitt eines 16 zähligen Oligomers bei der Fundamentalwellenlänge von 1060 nm (b,e) und der SHG-Wellenlänge von 530 nm (c,f) und symmetrischer Anregung mittels azimuthaler (b,c) und radialer (e,f) CVBs. Es sind der Realteil der azimuthalen (b,c) bzw. radialen (e,f) Komponenten des elektrischen Nahfeldes dargestellt. Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

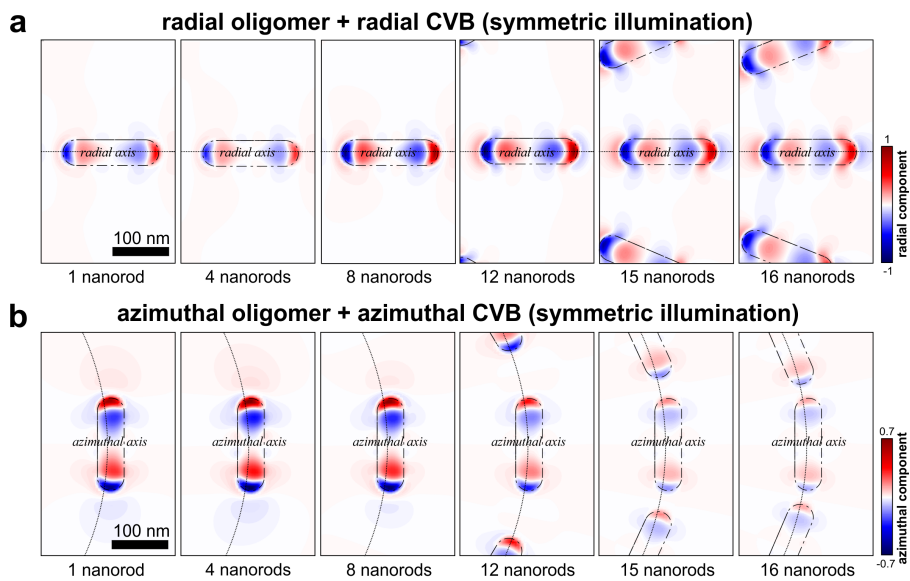


Abbildung 7.17: Elektrische Nahfeldverteilung radialer (a) und azimuthaler (b) Oligomere in der transversalen Ebene 20 nm über der Substratoberfläche bei der SH-Wellenlänge von 530 nm. Die Anregung erfolgt symmetrisch mittels radialer (a) und azimuthaler (b) CVBs. Es ist der Realteil der radialen (a) bzw. azimuthalen (b) Komponenten des elektrischen Nahfeldes dargestellt. Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

konstant (Abb. 7.15(b)). Die Verstärkung des Nahfeldes in der Mitte der Stäbchen nimmt hingegen mit ansteigender Stäbchenzahl ab.

Die Spektren der Extinktionsquerschnitte und die Nahfelder zeigen, dass die optischen Eigenschaften der radialen und azimuthalen Oligomere sehr unterschiedlich sind. Diese Unterschiede haben ihren Ursprung in den unterschiedlichen kollektiven Wechselwirkungen zwischen benachbarten Stäbchen und wurden in früheren Untersuchungen von Oligomeren mit CVBs beobachtet [198, 199, 204]. Aber auch die SHG wird durch diese kollektiven Effekte beeinflusst [187–189, 212]. Zum besseren Verständnis wurden von Xiaorun Zang die Nahfeldverteilungen bei der SH-Wellenlänge berechnet.

NAHFELDER RADIALER OLIGOMERE BEI DER SH-WELLENLÄNGE

Das Nahfeld zeigt das Auftreten einer Plasmonenmode höherer Ordnung für beide CVBs (Abb. 7.14(c,f)). Dieses Ergebnis unterscheidet sich von der Dipolmode bei der Fundamentalwellenlänge. Der Vergleich der Nahfelder eines einzelnen Nanostäbchens und eines 16-zähligen radialen Oligomers (Abb. 7.17) zeigt das Vorhandensein einer Quadrupolmode. Dies ist charakteristisch für die SHG in punktsymmetrischen Nanostrukturen, da die SHG in der Dipolannäherung verboten ist und die SH-Abstrahlung Beiträge von Moden höherer Ordnung benötigt [213]. Des Weiteren sind auch hier die höchsten Nahfeldverstärkungen an den Enden bzw. Seiten der Nanostäbchen für passende und nicht-passende Anregung vorzufinden, wobei bei nicht-passender Anregung der Beitrag zum Fernfeld durch die SHG vernachlässigbar klein ist. Die Änderungen in den Nahfeldern sind mit zunehmender Stäbchenzahl in einem radialen Oligomer nur unwesentlich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Resonanzwellenlänge der Oligomere nur leicht verschiebt. Hier zeigt sich wieder, dass die Kopplung benachbarter Stäbchen nur unwesentlich ausgeprägt ist. Die SHG ist somit nicht wesentlich beeinflusst durch die kollektive Anregung der Stäbchen in den Oligomeren.

NAHFELDER AZIMUTALER OLIGOMERE BEI DER SH-WELLENLÄNGE

Auch für die azimuthalen Oligomere treten bei der SH-Wellenlänge Plasmonenmoden höherer Ordnung auf (Abb. 7.16(c,f)). Die Nahfeldverstärkung ist jeweils an den Enden bzw. Seiten maximal bei passender bzw. nicht-passender Anregung, wobei im ersteren Fall keine Nahfeldverstärkung zwischen benachbarten Nanostäbchen auftritt (Abb. 7.16(c)). Dieser Effekt wird noch deutlicher sichtbar, wenn man die Nahfeldverteilung für eine unterschiedliche Anzahl an Nanostäbchen in einem Oligomer betrachtet (Abb. 7.17). Hier zeigt sich, dass ab einer Anzahl von sieben Nanostäbchen in einem Oligomer die Stärke des Nahfeldes bei der SH-Wellenlänge abnimmt. Bis zu dieser Anzahl bleibt das Nahfeld nahezu unverändert. Dies zeigt, dass das kollektive Verhalten benachbarter Stäbchen in Oligomeren

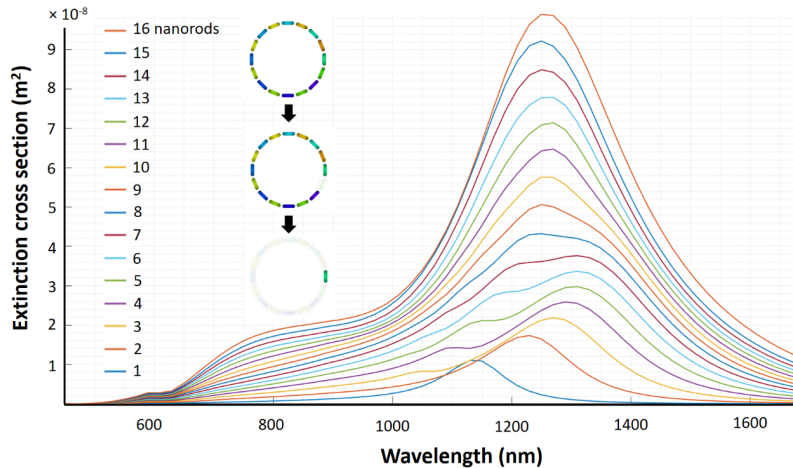


Abbildung 7.18: Simulierte Extinktionsspektren der azimuthalen Oligomere mit abnehmender Zahl an Stäbchen unter Verwendung azimuthaler CVBs und symmetrischer Beleuchtung. Ausgehend von einem 16-zähligen Oligomer wird die Anzahl der Stäbchen reduziert und die Position der verbleibenden Stäbchen fixiert. Diese Abbildung wurde mit Genehmigung aus [205] entnommen, Anfragen für eine Weiterverwendung durch andere Nutzer müssen an ACS gerichtet werden.

die SHG des gesamten Oligomers beeinflusst. Die Fernfeldeffekte (Abb. 7.8) der azimuthalen Oligomere sind somit auf eine Kombination von einerseits der Verschiebung des Resonanzpeaks der Oligomere und andererseits auf ein Verschwinden der SHG in den Zwischenräumen zwischen benachbarten Stäbchen zurückzuführen. Letzteres zeigt sich vor allem in den Simulationen des Nahfeldes. Dieses Erkenntnis ist kongruent mit dem SHG-Verhalten von Dimeren, welche mit linear polarisiertem Licht angeregt werden. Für die nichtpassende Anregung sind die Beiträge der SHG zum Fernfeld vernachlässigbar klein.

EXTINKTIONSQUERSCHNITTE AZIMUTALER OLIGOMERE MIT FESTEM ABSTAND Zur weiteren Aufklärung der kollektiven Resonanzen wurde ausgehend von dem 16-zähligen azimuthalen Oligomer die Zahl der Stäbchen im Oligomer reduziert und die Position bzw. der Abstand benachbarter Stäbchen fixiert. Das Spektrum des Extinktionsquerschnitts (Abb. 7.18) zeigt den starken Einfluss der Anzahl der Stäbchen auf eben diesen. Bis zu einer Reduktion der Stäbchen auf 11 ist keine merkliche Änderung im Verlauf des Spektrums zu erkennen. Ab einer Anzahl von 10 Stäbchen bildet sich bei 1300 nm eine Schulter aus, die mit weiter abnehmender Stäbchenzahl dominanter wird. Die Position dieses Peaks bleibt bis zu einer Anzahl von 5 Stäbchen fixiert, während der vormalige Hauptpeak nun zu

kürzeren Wellenlänge wandert und an Intensität einbüßt. Mit einer weiteren Reduktion der Stäbchenzahl wandert der Peak von 1300 nm zu 1125 nm, während der zuvor blauverschobene Peak nicht mehr erkennbar ist. Diese Simulation zeigt, dass sich die optischen Eigenschaften des 16-zähligen azimutalen Oligomers deutlich von denen der kürzerkettiger Oligomere (z.B. 8) unterscheiden. Ein deutlicher Unterschied zu den optischen Eigenschaften einer linearen Kette aus Nanokugeln und Nanostäbchen, welche ähnliche Dimensionen sowie Abstände aufweisen und mit einer planaren Welle angeregt werden [208] ist auszumachen. Der dominante Peak verschiebt sich im Falle von Nanokugeln [214] bzw. Nanostäbchen [215] für eine zunehmende Anzahl an Gliedern zu längeren Wellenlängen hin.

7.7 ZUSAMMENFASSUNG

Die SHG-Mikroskopie unter Verwendung von CVBs erweist sich als mächtiges Werkzeug zur Untersuchung von Materie und Nanostrukturen. Durch die Anpassung der Geometrie der Nanostrukturen an die Polarisation im Fokus des Lasers, wurde ein weiterer Baustein hinzugefügt.

Zuerst wurde mittels Simulationen die Geometrie der einzelnen Stäbchen eines Oligomers festgelegt. Die linearen Simulationen konnten, auf Grund des Fehlens eines passenden Detektors, nicht experimentell bestätigt werden. Die Anregung einzelner Nanostäbchen führt bereits zu einer Verstärkung des SHG-Signals. Das Signal wird mittels eines Photomultipliers detektiert. Deswegen musste zu Beginn verifiziert werden, dass die gemessenen Signale tatsächlich der SHG durch die Nanostrukturen entstammen. Zuerst wurden die detektierten Signale durch einen Transmissionsfilter auf das Spektrum von (531 ± 11) nm begrenzt. Da die SHG bei (530 nm) auftritt, sollte sie auch detektierbar sein. Die Anregung der Oligomere mittels Lasers im cw-Modus führte zu keinem Signal, während im gepulsten Betrieb eine Verstärkung des Signals gemessen wurde. Darauf folgend wurden mittels Notchfilters ((530 ± 20) nm) der Bereich um die SHG-Wellenlänge herausgefiltert. Im gepulsten Betrieb des Lasers sank die Intensität des detektierten Signals um drei Größenordnungen. Diese verbleibenden Signale können auf die nichtlineare Lumineszenz zurückgeführt werden. Die quadratische Abhängigkeit des detektierten Signals von der Eingangsleistung des Lasers ist ein weiterer Hinweis, der die SHG in den Oligomeren als Ursprung des detektierten Signals ausmacht. All diese Messungen zeigen, dass das detektierte Signal von der SHG dominiert wird.

Das Design der Oligomere wurde durch die transversale Feldverteilung im Fokus der CVBs fest vorgegeben. Die Stäbchen der radialen Oligomere sind dementsprechend entlang des Radialvektors und die der azimutalen Oligomere entlang des Azimutvektors ausgerichtet.

Der Radius der Oligomere wurde auf den Radius des transversalen Feldes im Fokus der CVBs angepasst. Die Anzahl der einzelnen Stäbchen ergab sich aus der maximalen Zahl von Stäbchen in einem Oligomer, ohne dass diese sich berührten.

Die SHG-Mikroskopieaufnahmen mit den CVBs zeigen, dass die Ausrichtung einzelner Nanostäbchen bestimmt werden kann. Sobald die Polarisation des transversalen elektrischen Feldes mit der Längsachse eines Stäbchens übereinstimmt, wird das SHG-Signal durch die Anregung eines LSP verstärkt. Bei symmetrischer Anregung der radialen Oligomere korreliert die SHG-Verstärkung mit der Anzahl der Stäbchen in einem Oligomer. Für die azimuthalen Oligomere ist ein gegensätzliches Verhalten nachweisbar. Ab einer Anzahl von acht Stäbchen in einem Oligomer beginnt das SHG-Signal mit steigender Stäbchenzahl zu sinken. Auch bei einer asymmetrischen Anregung verschwindet das SHG-Signal nahezu vollständig.

Für die genauere Untersuchung dieses Verhaltens wurden von der Arbeitsgruppe um Martti Kauranen Simulationen der Extinktionsquerschnitte und der Nahfeldverteilungen bei symmetrischer sowie passender Anregung in Oligomeren herangezogen. Die Extinktionsquerschnitte zeigen für die radialen Oligomere mit zunehmender Stäbchenzahl eine Blauverschiebung. Diese Verschiebung der Resonanz zu höheren Frequenzen wird der Abstoßung der Ladungen benachbarter Stäbchen zugeschrieben. Dieses Verhalten ist kongruent mit dem von parallelen Dimeren, deren Anregung senkrecht zur Dimerachse (parallel zur Längsachse der Stäbchen) stattfindet. Die Resonanzwellenlänge azimuthaler Oligomere hingegen verschiebt sich mit zunehmender Stäbchenzahl zu längeren Wellenlängen hin. Die Abnahme der Resonanzfrequenz entstammt einer zunehmenden Anziehung entgegengesetzter Ladungen benachbarter Stäbchen in den Oligomeren. Dieses Verhalten wird sehr gut mit der Plasmonenhybridisierung beschrieben.

Die Nahfeldverteilungen bei der Fundamentalwellenlänge in den Oligomeren bei symmetrischer und passender Anregung zeigen, dass das LSP in den jeweiligen Stäbchen eine Dipolmode bildet. Bei nichtpassender Anregung sind Moden höherer Ordnung zu erkennen. Die Anzahl der Stäbchen in einem Oligomer hat kaum einen Einfluss auf die lokalen Verstärkungen des Nahfeldes. Betrachtet man die Nahfelder bei der selben Beleuchtungsanordnung, aber bei der SH-Wellenlänge zeigt sich, dass die LSPs Quadrupoleigenschaften aufweisen. Auch hier hat bei den radialen Oligomeren die Anzahl der Stäbchen keinen Einfluss auf die lokale Nahfeldverstärkung. Für die azimuthalen Oligomere dagegen verschwindet das Nahfeld bei der SH-Wellenlänge mit zunehmender Stäbchenanzahl zwischen benachbarter Stäbchen. Das Verstummen des SHG-Signals wird somit mit einer Verschiebung der Resonanzwellenlänge, mit dem Abklingen der

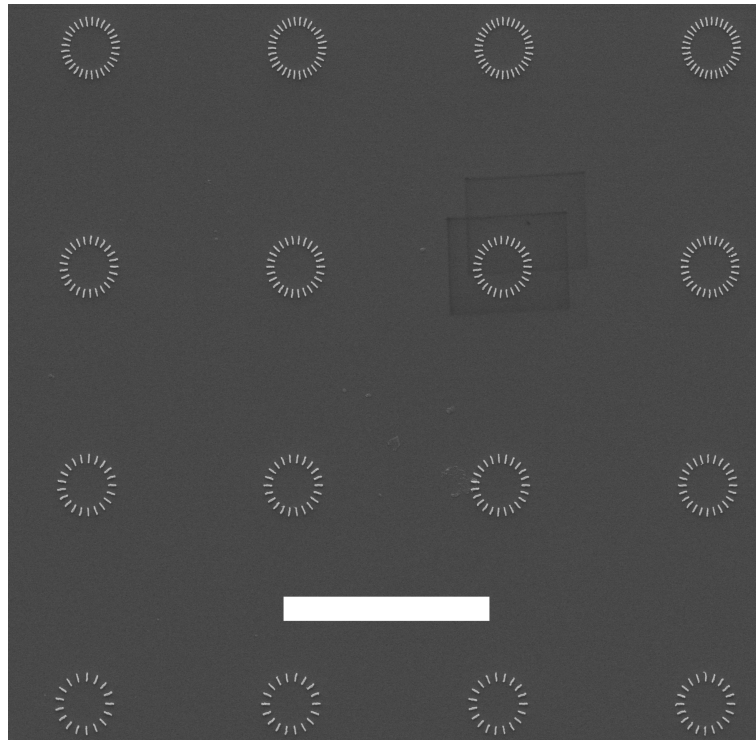


Abbildung 7.19: REM-Bild radialer Oligomere. Die Anzahl der Nanostäbchen in einem Oligomer steigt von 17 bis 32 an. Der Maßstab ist $4\ \mu\text{m}$.

SHG in den Bereichen zwischen benachbarten azimuthalen Stäbchen und der destruktiven Interferenz im Fernfeld begründet.

7.8 AUSBLICK

Die Ergebnisse zeigen, dass Mikrokopietechniken auf Basis der SHG machtvolle Instrumente sind. Im Rahmen dieses Projektes wurde ein weiterer Baustein hinzugefügt.

Die verwendete Geometrie der Oligomere offeriert ein großes Potential für weitere Untersuchungen. Im Folgenden werden weiterführende Geometrien, welche gerade untersucht werden, vorgestellt.

Die Kopplung der Stäbchen in den radialen Oligomeren ist sehr schwach ausgeprägt. Dies ist auf die vergleichsweise großen Abstände zurückzuführen. Für weitergehende Untersuchungen der kollektiven Effekte der SHG bei radialen Oligomeren muss deren Kopplung verstärkt werden. Dafür werden die Abstände weiter verkleinert, was durch die Erhöhung der Stäbchenanzahl geschieht. Es wurden radiale Oligomere mit bis zu 48 Stäbchen hergestellt. In Abb. 7.19 sind Oligomere mit 17 bis 32 Stäbchen dargestellt. Die optischen Eigenschaften dieser Nanostrukturen werden untersucht und mit den in diesem Kapitel gewonnen Ergebnissen verglichen werden.

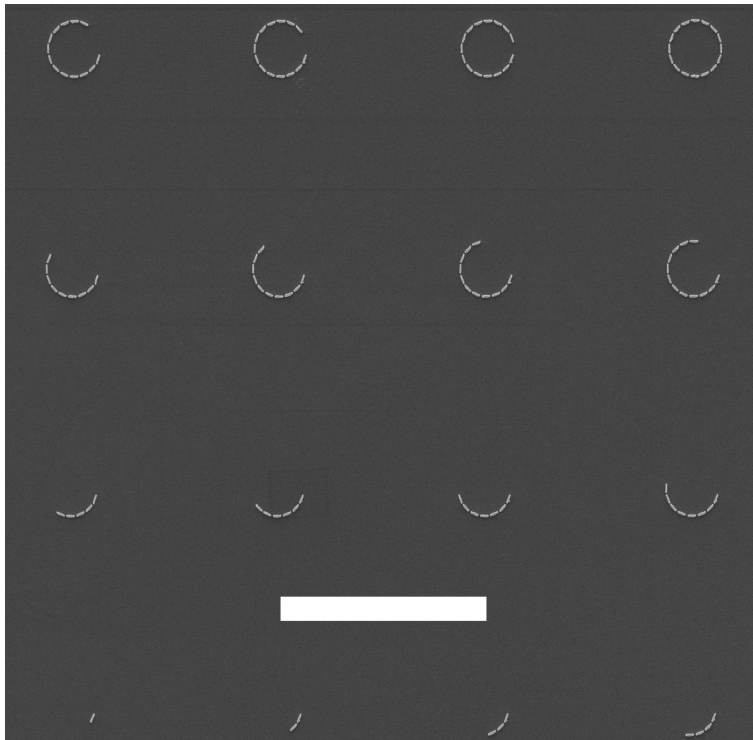
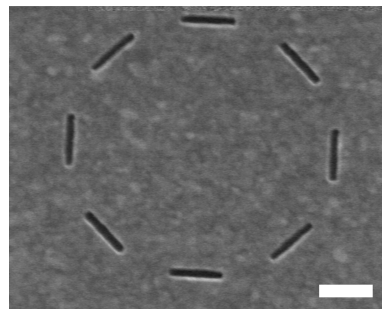


Abbildung 7.20: REM-Bild azimutaler Oligomere mit festem Abstand. Die Anzahl der Nanostäbchen in einem Oligomer steigt von 1 bis 16 an. Der Maßstab ist 4 μm .

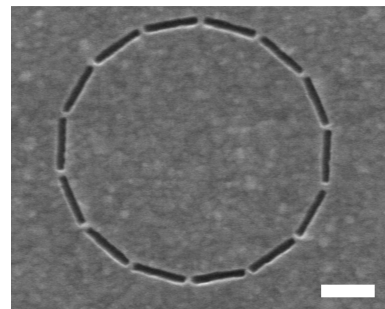
Zuvor wurden die simulierten Extinktionsquerschnitte von azimutalen Oligomeren mit festem Abstand (Abb. 7.18) gezeigt. Die dazugehörigen Nanostrukturen sind in Abb. 7.20 dargestellt.

Das Babinetsches Prinzip kann auch auf die Plasmonik übertragen werden [216–218]. Inverse Nanostrukturen weisen ähnliche optische Eigenschaften auf wie die Ausgangsstrukturen [219, 220]. Durch das gezielte Abtragen von Gold mit einem fokussierten Heliumionenstrahl ist es möglich, die Geometrie der Oligomere zu invertieren. Beispiele sind in Abb. 7.21 dargestellt. Die abgebildeten Nanostrukturen zeigen, dass diese Herstellungsmethode sehr gut geeignet ist, um hochauflösende Nanostrukturen in eine Metallschicht zu übertragen.

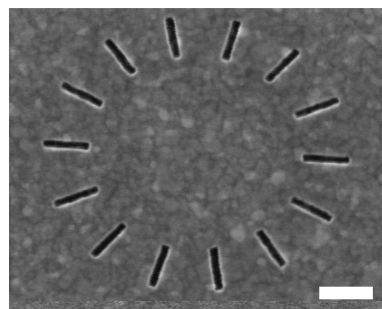
Die drei hier aufgeführten Oligomergeometrien bauen direkt auf die Ergebnisse, die während des Projektes erzielt wurden, auf. Die Resultate der optischen Untersuchung dieser Geometrien sollten das Verständnis der plasmonischen Eigenschaften der Oligomere weiter vervollständigen.



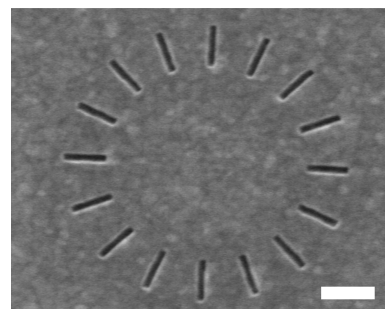
(a) 8-zähliges azimutales Oligomer



(b) 14-zähliges azimutales Oligomer



(c) 14-zähliges radiales Oligomer



(d) 16-zähliges radiales Oligomer

Abbildung 7.21: REM-Bilder verschieden angeordneter inverser Oligomere. Die Stäbchenform wurde mit dem Heliumionenmikroskop in eine 20 nm dicke Goldschicht übertragen. Der Maßstab ist 200 nm.

BEARBEITUNG VON NANOSTRUKTUREN DURCH HELIUMIONEN-INDUZIERTES SPUTTERN

Die hochauflösende Manipulation von Nanostrukturen mittels fokussiertem Heliumionenstrahl ermöglicht die Herstellung von Geometrien, die mit standardisierten Fabrikationsprozessen unerreichbar schienen. Die Elektronenstrahlolithographie stößt auch hier an ihre Grenzen [221, 222]. In diesem Kapitel sollen erste Ergebnisse zur nanoskaligen Manipulation von Nanokegeln präsentiert werden. Dazu wird zuerst auf das Heliumionenmikroskop eingegangen und anschließend die Ergebnisse gezeigt.

8.1 DAS HELIUMIONENMIKROSKOP

Für die hochauflösende Mikroskopie ist es nicht nur wichtig, einen möglichst kleinen Durchmesser des Elektronenstrahls im Fokus zu erreichen, sondern auch vor allem und - das ist viel wichtiger - das Interaktionsvolumen zu begrenzen [223, 224]. Das Interaktionsvolumen bezeichnet dabei den Bereich, in dem die Elektronen mit der Probe wechselwirken. Aus diesem entstammen auch die Sekundärelektronen und die zurückgestreuten Elektronen, die für die Bildgebung detektiert werden [223]. Die Größe des Fokusspots ist immer ein Mittelweg aus Beugung und der chromatischen Aberration. Durch Erhöhung der Strahlenergie können diese Effekte minimiert werden. Allerdings steigt hierdurch das Interaktionsvolumen. Eine höhere Masse der geladenen Teilchen verringert die Beugungseffekte, führt aber zu einer höheren chromatischen Aberration und Sputtereffekten.

Dies führte zur Entwicklung des Heliumionenmikroskops. Das über Jahrzehnte bestehende Problem war, eine Quelle zu finden, die eine hohe Strahlungsdichte sowie monochromatische Ionen liefert [225]. Dies ist nötig, um einen möglichst kleinen Fokusspot zu erhalten. Die Ionen sollten aus der Reihe der Edelgase entstammen, damit keine chemischen Veränderungen auftreten. Helium gilt dabei als die beste Wahl, da der Sputtereffekt, auf Grund der kleinen Masse am geringsten ist und es aus der Probe vergleichsweise schnell hinaus diffundiert.

Die Technologie des Heliumionenmikroskops basiert auf dem Feldionenmikroskop. Dieses wurde von Erwin Müller 1951 entwickelt [226]. Eine Spitze mit einem Radius von ca. 100 nm wird auf tiefe Temperaturen gekühlt und eine positive Spannung angelegt. Im Bereich der Spitze entstehen nun elektrische Feldstärken von 40 V/nm. Wird ein Gas in die Umgebung der Spitze gelassen, werden durch das

elektrische Feld Atome polarisiert und zur Spitze hin beschleunigt. Unmittelbar auf der Oberfläche sind die elektrischen Feldstärken genügend hoch, damit die Elektronen der Atome zu dieser hin tunneln können. Die positiv geladenen Ionen werden nun von der Spitze weg beschleunigt. Mittels eines phosphorbeschichteten Bildschirms kann nun die kristalline Oberfläche der Nadel abgebildet werden.

Die Technologie der Quelle des Heliumionenmikroskops baut auf diesem Effekt auf. Die Spitze besteht dabei aus einer dreiseitigen Pyramide, auf deren Spitze drei Atome sitzen, an diesen findet die Feldionisation vorzugsweise statt. Dieser sogenannte „Trimer“ ist auch die stabilste Anordnung. Die Energieverteilung der Ionen ist kleiner als 1 eV und die Helligkeit $4 \cdot 10^9 \text{ A}/(\text{cm}^2 \text{ sr})$ [100]. Die Optik zum Fokussieren des Ionenstrahls ähnelt der eines Elektronenmikroskops. Die Tiefenschärfe ist im Heliummikroskop fünf Mal größer, da der Konvergenzwinkel des Strahls fünf Mal kleiner ist. Für die Größe des Fokusspots ergibt sich ein theoretischer Wert von bestenfalls 0,25 nm.

8.2 BEARBEITUNG VON NANOSTRUKTUREN

Wie zuvor erwähnt, wird in dieser Arbeit das Heliumionenmikroskop nicht für Abbildungszwecke genutzt, sondern zur nanoskaligen Bearbeitung von plasmonischen Nanostrukturen. Mittels Simulationen wurde gezeigt, dass die geringere Masse der Ionen im Vergleich zu Gallium sowie deren höhere Geschwindigkeit dazu führen, dass das Interaktionsvolumen der Heliumionen im Bereich der Substratoberfläche sehr klein ist. Daraus folgt, dass während des Sputterprozesses eine höhere Auflösung und kleinere Strukturgrößen erreicht werden können [227]. Auch Nahbereichseffekte werden vernachlässigbar klein. Nachteilig ist dagegen die geringe Masse, welche zu einer niedrigeren Sputterausbeute führt. Nur jedes 14. Heliumion sputtert ein Goldatom [67]. Die Beschädigungen des Substrats durch die Heliumionen und die Kavitäten, die durch Ansammlung von Helium entstehen, sind nicht zu vernachlässigen [100]. Nichts desto trotz, hat sich gezeigt, dass ein fokussierter Heliumionenstrahl zur Bearbeitung von Nanostrukturen verwendet werden kann.

Erste Arbeiten zur Manipulation von Materie mittels fokussiertem Heliumionenstrahl wurden an Graphen durchgeführt [227]. Die Eigenschaften von metallischen Kohlenstoffnanoröhrchen wurden durch einen Schnitt verändert [228]. Für Anwendungen in Bezug auf plasmonische Nanostrukturen ist vor allem die Möglichkeit, feinste Schnitte zu setzen, interessant. So waren das Einfügen eines Spalts in ein Goldnanostäbchen - hierdurch änderten sich die Eigenschaften drastisch - [229] und die Herstellung sowie Untersuchung koaxialer optischer Antennen [102] die ersten Anwendungen. Es ist nachträglich auch möglich, die Lücke in einer Dipolantenne [101] oder einer Bowtie-Antenne [230] beliebig anzupassen. Mit der „Sketch and Peel“-Metho-

de ist es möglich, Nanostrukturen unterschiedlicher Geometrie zeitsparend herzustellen [231]. Dazu wird das Substrat ohne Haftschrift mit Gold beschichtet und anschließend die Umriss der gewünschten Geometrie mittels eines Heliumionenstrahls in die Goldschicht übertragen. Durch Aufkleben und Abziehen mit einem Tape wird die großflächige Goldschicht, nicht aber die definierten Nanostrukturen, vom Substrat entfernt. Durch die Kombination mit der Elektronenstrahlolithographie sind auch weitere zeitsparende Methoden möglich [67]. In der Literatur wurden bis jetzt vor allem optische Antennen, die sich durch ihre einfache Geometrie und transversale Symmetrie auszeichnen, behandelt. Eine dreidimensionale Strukturierung wurde bis jetzt nicht erwähnt. Diese würde Geometrien ermöglichen, welche mit der klassischen Elektronenstrahlolithographie nicht herstellbar sind. Ein Nanokegel mit einem konzentrisch um die Spitze angeordneten Graben zum Beispiel [232]. Bei dieser Nanostruktur wird das Volumen des Kegels und die Lokalisierung sowie die Kopplung der Ladungsträger genutzt, um das elektrische Nahfeld an der Spitze um nahezu drei Größenordnungen zu erhöhen. Mit bisherigen Nanofabrikationsmethoden ist diese Geometrie nur eine Theorie.

8.3 ERSTE ERGEBNISSE

In diesem Abschnitt sollen nun erste Ergebnisse der dreidimensionalen Substrukturierung von Goldnanokegeln gezeigt werden. Diese wurden mittels des in Abschnitt 6.7.1 eingeführten Ätzprozesses hergestellt. Der Ätzwinkel betrug dabei 0° . Die so hergestellten Kegel wurden dann elektronenmikroskopisch und optisch charakterisiert bevor sie mit dem fokussierten Heliumionenstrahl strukturiert wurden. Für die Strukturierung wurde die Software NVPE verwendet, die mit dem Heliumionenmikroskop geliefert wurde.

Ausgangspunkt für alle Substrukturierungen war ein Kegel (Abb. 8.1a). Dieser wurde durch entsprechende zweidimensionale Dosisverteilungen während des fokussierten Ionenstrahlätzens strukturiert. Aus dem Zusammenspiel von Dosisverteilung und -geometrie wurde die entsprechende Substrukturierung erreicht. Diese wurde entweder in einem oder in mehreren Schritten vollzogen. Zwischen den einzelnen Schritten wurde immer wieder eine Abbildung des Kegels aufgenommen, um so den Fabrikationsfortschritt feststellen und die Geometrie, der abzutragenden Flächen, bestimmen zu können. Durch ein langgezogenes Rechteck konnte so ein angeschlitzter Kegel (8.1b) erreicht werden. Über das Einzeichnen eines halbkreisförmigen Polygons auf einer Hälfte des Kegels und dessen Verkleinerung während der Kegelbearbeitung wurde ein halber Kegel erschaffen (8.1c). Auch das Anspitzen ist möglich, indem ein Kreisring mit einem Außendurchmesser des Kegeldurchmessers und einen Innendurchmesser von 30 nm geätzt wurde (8.1d). Für den konzentrisch eingekerbten

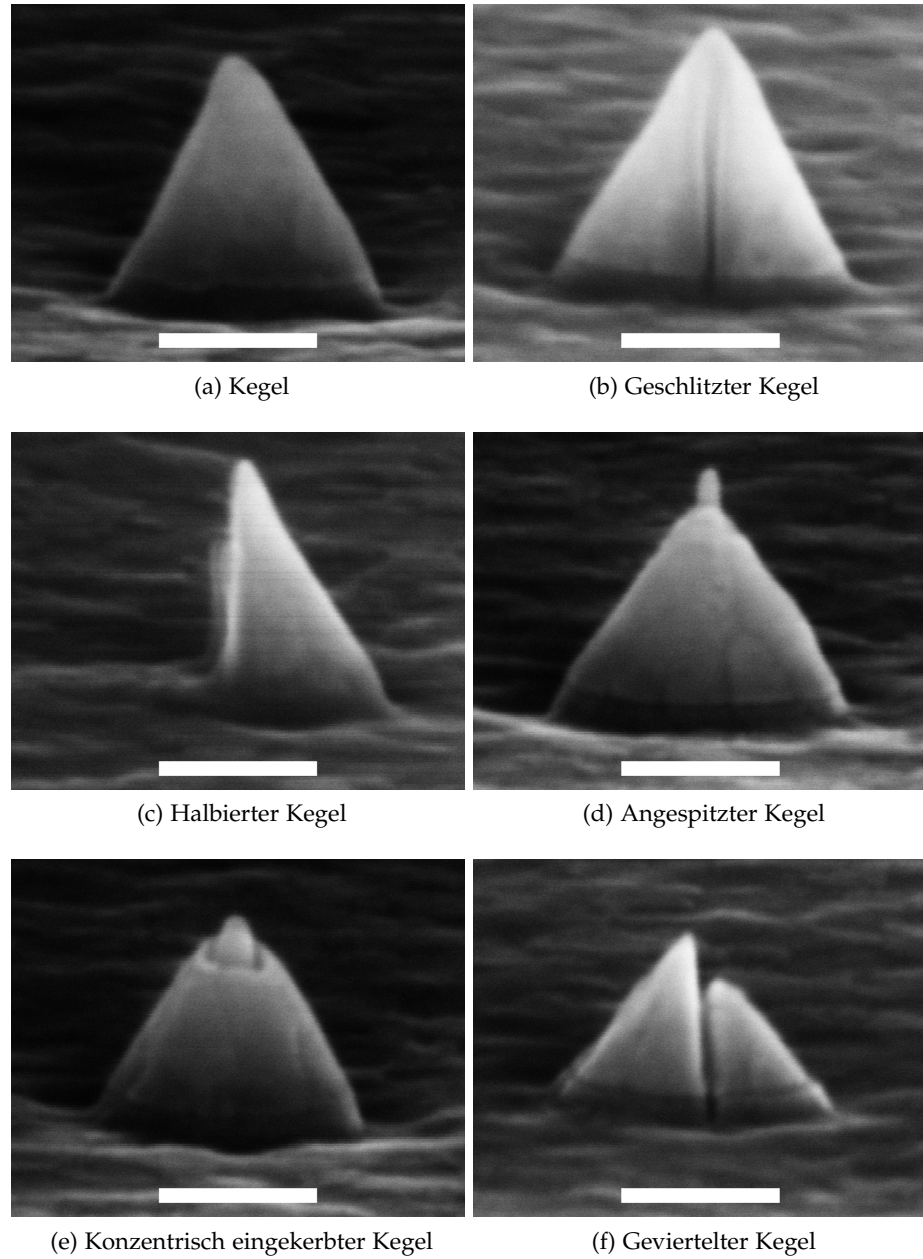


Abbildung 8.1: Verschiedene bearbeitete Kegelgeometrien. Der Maßstab beträgt 100 nm.

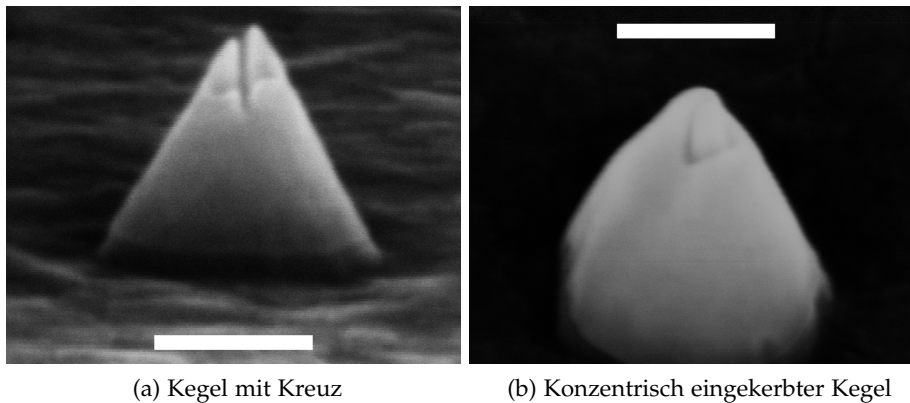


Abbildung 8.2: Zwei fehlgeschlagene bearbeitete Nanokegel. Der Maßstab beträgt 100 nm.

Kegel wurde ein Kreisring mit 35 nm Durchmesser und einer Breite von 0,5 nm verwendet (8.1e). Um einen Kegel zu vierteln wurden die Schnittlinien eingezeichnet und im Verlauf der Bearbeitung in ihrer Länge angepasst (8.1f).

In den Abbildungen 8.2 zeigt sich auch eines der Hauptprobleme: Durch die Draufsicht ist das Anordnen bzw. Zentrieren auf die Kegelspitze nur schwer möglich. Die Spitze selbst kann in einem Bild während der Bearbeitung nur schwer identifiziert werden. Dies wird auch in den folgenden zwei Beispielen deutlich, bei denen versucht wurde den Kegel mit einem Kreuz (8.2a) bzw. mit einer konzentrischen Kerbe um die Spitze (8.2b) zu modifizieren. Die Ausrichtung einer Modifikation an der Spitze stellt sich als ausgesprochen schwierig dar. Die Erfolgsquote liegt dabei bei unter einem Drittel.

8.4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die gezeigten Ergebnisse sind erste Schritte zur dreidimensionalen Strukturierung und zeigen das Potential des Heliumionenmikroskops. Am Anfang ist es wichtig, die Grenzen des Mikroskops auszuloten und daraufhin ein Konzept für Geometrien für plasmonische Nanostrukturen zu erstellen. Es zeigt sich, dass Schnitte im Bereich von weniger als 5 nm Breite und das Abtragen großer Bereiche der Kegel möglich sind. Das Nachjustieren der Parameter und der Geometrien, indem man den Prozess in mehrere Schritte unterteilt, eröffnet die Möglichkeit, nahezu in-situ einzugreifen und auf unvorhersehbare Probleme zu reagieren. Die geringe Sputterausbeute ist dabei der große Vorteil von Helium im Vergleich zu Gallium.

In Zukunft ist es also möglich die Geometrie der Nanostruktur auf die jeweiligen Bedürfnisse exakt anzupassen. Die Geometrie der Nanostruktur kann somit auf eine maximale Verstärkung des elektrischen Nahfeldes oder auf eine gerichtete Abstrahlungscharakteris-

tik des Fernfeldes optimiert werden. Durch die entsprechende Abbildung der Fourierebene des Objektivs ist die Messung der Abstrahlcharakteristik möglich.

FAZIT

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene plasmonische Nanostrukturen untersucht. Während mit den schrägen Kegeln eine neue Geometrie eingeführt wurde, um die Verstärkung des Nahfeldes an der Spitze einfacher zu gestalten, spielten bei den Oligomeren nicht-lineare kollektive Effekte eine Hauptrolle. Den Abschluss der Arbeit bildeten die mit dem Heliumionenmikroskop nanostrukturierten Kegel. Trotz der auf den ersten Blick doch ziemlich großen Unterschiede bildete die Basis all dieser Untersuchungen die Plasmonik und das elektrische Nahfeld.

Die Grundlage der Nanostrukturierung bildet vor allem die EBL, deswegen wurde vom Anbeginn dieses Projekts versucht, diese immer weiter zu optimieren. Diese Optimierungen umfassten die Zusammensetzung des Lackes, das Schichtsystem, die Nahbereichskorrektur und die Entwicklung der belichteten Substrate. Letztere bietet wiederum durch die Wahl eines geeigneten Entwicklers sowie dessen Temperatur und die Zeitdauer viel Potential für Optimierungen. Im Verlauf des Projekts wurden beständig Änderungen der Parameter vorgenommen und an die Nanostrukturgeometrie angepasst.

Die plasmonischen Eigenschaften schräger Nanokegel wurden inzwischen von verschiedenen Forschungsgruppen untersucht [152, 168, 172, 173]. Im Rahmen dieses Projektes stand vor allem die Verstärkung des elektrischen Nahfeldes an der Kegelspitze bei senkrechter Beleuchtung im Vordergrund, während Verre u. a. [168] und Yang u. a. [172] die optischen Eigenschaften einer Metaoberfläche auf Basis der schrägen Kegel untersuchten. Deren Fokus lag in der richtungsabhängigen Extinktion sowie Transmission durch diese Oberfläche. In ersterer Veröffentlichung wurden die linearen optischen Eigenschaften untersucht und in letzterer die nichtlinearen optischen Eigenschaften. Für Yuan u.a. [173] dagegen bildeten die schrägen Kegel die Basis für eine konkrete Anwendung. Dabei bestehen diese aus Palladium und dienen zur Hydrierung von Graphen. Diese Untersuchungen und Anwendungen gehen weit über die potentiellen Möglichkeiten hinaus, die ich mir zu Beginn meines Projektes erhofft hatte. Die große Schwäche der in den vorgestellten Veröffentlichungen verwendeten Fabrikationsmethode bleibt die eingeschränkte Kontrolle über die Positionierung sowie der Geometrie der Nanokegel.

Im Rahmen dieses Projektes wurden zwei Herstellungsprozesse entwickelt, die eine genau Kontrolle der Position sowie Geometrie der Nanokegel ermöglichen. Die beiden Prozesse sind im Vergleich zu den in Abschnitt 6.4 beschriebenen Fabrikationsprozessen in Hin-

blick auf Komplexität, Einfluss auf die Geometrie und Positionierung klar überlegen. Die Auswahl des passenden Prozesses geschieht immer auch in Hinblick auf das Anwendungsgebiet.

Die plasmonischen Eigenschaften schräger Nanokegel wurden anhand von aufgedampften Kegeln untersucht. Die linearen sowie nicht-linearen optischen Messungen zeigten klar, dass die Spitzenmode mit einem transversalen elektrischen Feld angeregt werden kann. Des Weiteren zeigen die Extinktionsspektren, dass die geraden sowie schrägen Nanokegel unter gleichem relativen Einfallswinkel ähnliche optische Eigenschaften aufweisen. Dies wurde anhand des Verhältnisses der Intensität der Spitzen- zur Basismode festgestellt. Die Situation der senkrechten Beleuchtung eines schrägen Kegels entspricht der schrägen Beleuchtung eines geraden Kegels. Die Simulationen der phasenabhängigen Dipolmomente der Plasmonenmoden zeigen, dass das Dipolmoment der Spitzenmode geneigt ist. Es weist also transversale Komponenten auf und kann somit mit einem transversalen elektrischen Feld angeregt werden. Dies wird durch die Messergebnisse bestätigt.

Fokussierte CVBs eignen sich hervorragend zur Untersuchung der nichtlinearen optischen Eigenschaften plasmonischer Nanostrukturen. In Abhängigkeit zur Position der Nanostruktur im Fokus der radialen oder azimuthalen CVBs tritt in der Nanostruktur alleinig ein transversales oder ein longitudinales externes elektrisches Feld auf. Mit dem APF, der nur transversale elektrische Felder aufweist, konnte sehr gut die Anregung sowie die Ausrichtung der Spitzenmode in einem schrägen Kegel gemessen werden. Dies konnte so bisher nicht in der Literatur gezeigt werden.

Auf Basis der schrägen Kegel ist es sogar möglich, die plasmonischen Kopplung longitudinaler bzw. schräger Dipole zu untersuchen. Die Basis hierfür bildet auch wieder die EBL. Es können beliebig angeordnete Oligomere hergestellt und untersucht werden. Der Neigungswinkel kann variiert werden und damit die Kopplung der Plasmonenmoden beeinträchtigt werden. Dies eröffnet neue Einblicke, da in der Literatur bisher nur das Kopplungsverhalten transversaler Plasmonenmoden untersucht wurde.

Parallel zu den Untersuchungen der schrägen Kegel wurde das Kopplungsverhalten in radial und azimuthal angeordneten Oligomeren auf Basis von Nanostäbchen untersucht. Die maximale Anzahl der Stäbchen wurde auf 16 beschränkt und deren Größe so angepasst, dass die Plasmonenresonanz mit der Fundamentalwellenlänge des Lasers übereinstimmt. Der Durchmesser der Oligomere wurde an den Intensitätsverlauf der transversalen elektrischen Felder im RPF und APF angepasst. In den Untersuchungen standen vor allem die nichtlinearen optischen Eigenschaften im Vordergrund. Als Untersuchungsmethode diente die SHG-Mikroskopie unter Verwendung von radialen und azimuthalen CVBs.

Die Ergebnisse der nichtlinearen Messungen zeigen, dass die Position und die Ausrichtung einzelner Nanostäbchen sehr gut festgestellt werden kann. Mit zunehmender Anzahl an Stäbchen zeigen die radial angeordnete Oligomere bei passender und symmetrischer Beleuchtung eine lineare Zunahme der SHG. Passend bedeutet hierbei, dass die Polarisation des CVBs der Anordnung der Nanostäbchen in den Oligomeren entspricht und symmetrisch die mittige Platzierung des Oligomers im Fokus des CVBs. Die azimuthal angeordneten Oligomere hingegen verstärkten die SHG bei der passenden und symmetrischen Beleuchtung nur bis zu einer Stäbchenzahl von 7 und mit weiter zunehmender Anzahl an Stäbchen verstummt diese. Die Abnahme der SHG tritt unabhängig von der Position des Fokus relativ zum Oligomer und der Polarisation auf.

Die Ursachen für dieses Verhalten wurden anhand von Simulationen der Extinktionsquerschnitte der Oligomere und anhand von elektrischen Nahfeldverteilungen untersucht. Erstere zeigen deutlich die Verschiebung der Resonanz der Gesamtstruktur zu höheren Wellenlängen. Dies ist auf die kollektive Kopplung der Nanostäbchen zurückzuführen. Letztere zeigen, dass das Nahfeld zwischen den einzelnen Stäbchen mit steigender Anzahl an Stäbchen in azimuthalen Oligomeren abnimmt. Zusätzlich zu diesen Effekten sorgt das gegenphasige Nahfeld an den Enden benachbarter Nanostäbchen für eine destruktive Interferenz im Fernfeld.

Diese Ergebnisse zeigen, dass CVBs ein mächtiges Werkzeug zur Untersuchung von Nanostrukturen darstellen. Sie ermöglicht nicht nur die Abbildung der Ausrichtung einer plasmonischen Schwingung, sondern auch Untersuchungen zum Kopplungsverhalten von Oligomeren.

In einer ersten Vorarbeit wurden die Möglichkeiten aufgezeigt, welche das Heliumionenmikroskop zur Manipulation von Nanostrukturen bietet. Bis jetzt wurden mit dem Heliumionenmikroskop vor allem zweidimensionale Geometrien in Nanostrukturen oder gar in ganze Goldflächen übertragen. Es wurde gezeigt, dass dies auf die dritte Dimension erweitert werden kann. Dazu wurden mit dem Ätzprozess Kegel hergestellt und mit dem Heliumionenstrahl weiter strukturiert. Es wurde gezeigt, dass die konischen Nanostruktur nahezu beliebig substrukturiert werden kann. So ist es möglich 5 nm breite Gräben in die Nanostruktur zu übertragen oder große Bereiche des Kegels abzutragen und die Spitze weiter herauszuarbeiten.

Die Geometrien von Nanostrukturen waren bisher immer von den Fabrikationsmethoden begrenzt. Diese Grenze wird nun weiter verschoben. Anhand dieser Ergebnisse werden die Möglichkeiten der Nanostrukturierung massiv erweitert und damit auch die Geometrien der untersuchbaren plasmonischen Nanostrukturen. Dies ermöglicht die Anpassung der Geometrie der Nanostruktur auf die Anwendungsbedürfnisse. So kann die Nanostruktur auf eine maximale Ver-

stärkung des elektrischen Nahfeldes optimiert werden oder die Abstrahlungscharakteristik des Fernfeldes beeinflusst werden. Des Weiteren können Nanostrukturen aus monokristallinen Materialien herausgearbeitet und somit die plasmonischen Eigenschaften weiter optimiert werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Plasmonik ihr Potential bei Weitem noch nicht ausgeschöpft hat. Sie nimmt zwar in den letzten Jahren immer weiter an Fahrt auf, aber der Sprung vom Labor zur Anwendung ist trotzdem noch ein großer.

ERGÄNZUNGEN ZUR ELEKTRONENSTRAHLLITHOGRAPHIE

Dieser Abschnitt dient zur Erläuterung der Theorie hinter der Punktbelichtungsverteilungsfunktion sowie der Wertigkeit der PVF-Fits im Kapitel ??.

A.1 HERLEITUNG DER PUNKTBELICHTUNGSVERTEILUNGSFUNKTION

Im folgenden soll die Theorie, hinter der von Rishton u.a. abgeleiteten Methode zur Bestimmung der PVF aufgezeigt werden [233].

Die Dosisverteilung $E(r)$ einer einzelnen Punktbelichtung kann durch die Summe einzelner Gaußfunktionen angenähert werden, diese ist äquivalent zu der Energie pro Fläche A , welche vom Lack dissipiert wird. Die Dosisverteilung berechnet sich durch die Faltung, der, durch den Elektronenstrahl zugeführten, Ladungsverteilung $D(r)$, welche die Einheit $\frac{q}{A}$ aufweist, mit der Punktverteilungsfunktion $f(r)$:

$$E(r) = k \int D(r') f(r - r') d^2 r' \quad (\text{A.1})$$

k ist dabei ein Umrechnungsfaktor, der die Ladung in die Dosis umrechnet. Für einen einzelnen Belichtungspunkt mit der zugeführten Ladung $Q_i [q]$ lässt sich die Ladungsverteilung mit

$$D_i(r) = Q_i \delta(r) \quad (\text{A.2})$$

beschreiben und die Dosisverteilung berechnet sich entsprechend zu

$$E_i(r) = k Q_i f(r). \quad (\text{A.3})$$

Wie in Gleichung A.2 ersichtlich, wird für den Elektronenstrahl ein infinitesimal kleiner Durchmesser angenommen. Dies stellt eine gute Näherung dar, da moderne Elektronenstrahlbelichter einen Strahldurchmesser von weniger als einen Nanometer haben und die belichteten Strukturen im Bereich von ungefähr 100 nm sind. Für großflächige Belichtungen, wird jedem Punkt eine konstante Punktladung zugeführt. Die Ladungsverteilung $D(r)$ ist damit ortsunabhängig

$$D(r) = D_0 \quad (\text{A.4})$$

und die Dosisverteilung beträgt

$$E(r) = k D_0. \quad (\text{A.5})$$

Die Punktverteilungsfunktion wird beispielsweise in der Optik verwendet, um die Abbildung eines idealisierten Punktes durch ein System zu beschreiben.

Zur Bestimmung der Punktverteilungsfunktion wird eine größere Anzahl an einzelnen Punkten mit einer aufsteigenden Ladung Q_i belichtet. Nach dem Entwicklungsschritt erhält man Kreise mit Radien r_i , in welchen der Lack entwickelt wurde. An den Rändern ebenjener Kreise ist die Dosis bzw. die vom Lack absorbierte Energie $E_i(r_i)$, und da der Lack bis zu dieser Grenze entwickelt wurde, entspricht diese Ladungsverteilung D_0 auch der Sensitivität des Lacks. Die Sensitivität ist bekannt oder kann durch die Belichtung großflächiger Bereiche mit aufsteigender Flächendosis bestimmt werden. Zur Bestimmung der Punktverteilungsfunktion wird nun Gleichung A.3 umgeschrieben und nun die experimentell bestimmten Größen Q_i und D_0 bzw. E_0 eingesetzt:

$$f(r_i) = \frac{D_0}{Q_i} \quad (\text{A.6})$$

A.2 WERTIGKEIT DER FITS

Im folgenden werden die Residuen der Fits aus Abschnitt ?? untersucht, um die Wertigkeit der Fits zu unterstreichen. Das Residuum wird wie folgt bestimmt:

$$R(x_i) = \frac{|D(x_i) - F(x_i)|}{F(x_i)} \quad (\text{A.7})$$

Für das relative Residuum $R(x_i)$ für den Messwert x_i , welcher in diesem Fall der Radius ist, wird der Betrag der Differenz aus normierter Dosis $D(x_i)$ und dem Fit $F(x_i)$ auf den Fit normiert. Normalerweise beschreibt das Residuum die Differenz von Messwerten und Fitfunktion, aber in diesem Fall ist es komplizierter, da die Darstellung logarithmisch ist. Deshalb wird der Betrag betrachtet, da es in einer logarithmischen Darstellung keine negativen Werte gibt. Die Normierung mit der Fitfunktion findet statt, da für hohe Punktdosen die Dosis um mehrere Größenordnungen niedrigere Werte als für kleinere Punktdosen annimmt. Die Abweichungen sind bei großen Radien sehr klein und damit hätten diese fast keinen Einfluss auf den Fit.

Die Werte der relativen Residuen aus Abb. A.1 liegen alle in einer Bandbreite von $1 \cdot 10^{-2}$ bis 1. In Relation zur Bandbreite der Dosisvariation, welche sieben Größenordnungen umfasst, sind diese Abweichungen zu vernachlässigen, vor allem im Hinblick auf die Tatsache, dass die Messwerte qualitativ gut wiedergeben werden. Es muss des Weiteren bedacht werden, dass die Anwendung des Logarithmus erst das Anfitzen über eine so große Bandbreite ermöglicht, aber dieser auch dazu führt, dass Abweichungen von 1 nur einen kleinen Einfluss haben und damit vorkommen.

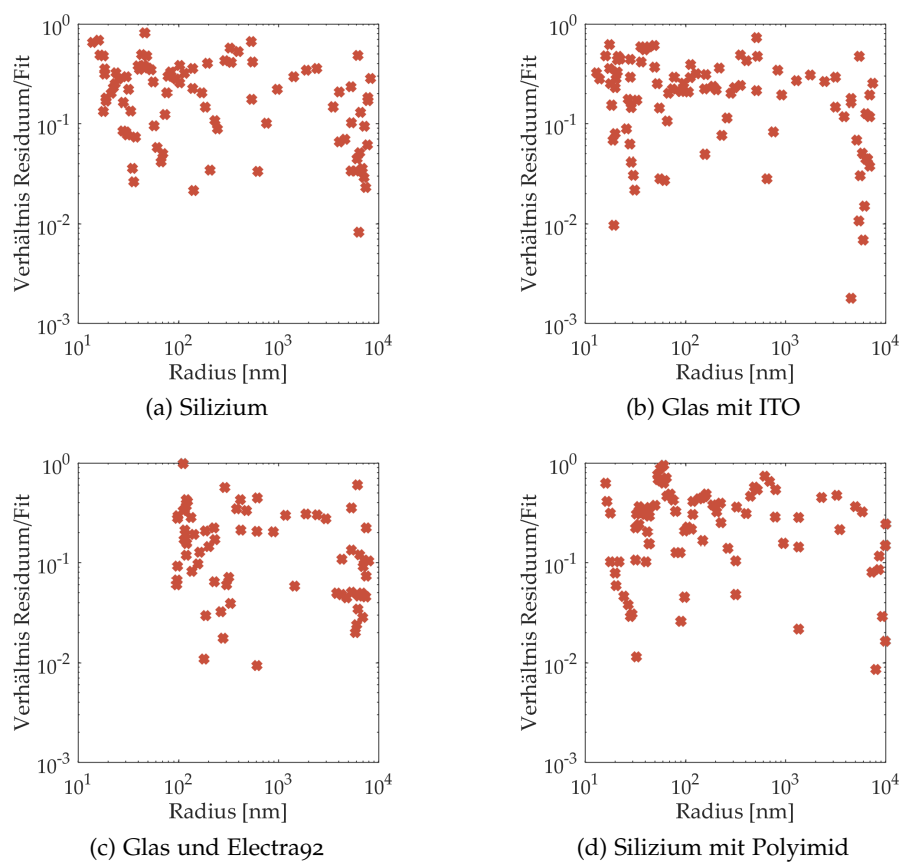


Abbildung A.1: Relatives Residuum der Fits aus Abschnitt ??

ANFITTEN DER EXTINKTIONSSPEKTREN

Für die Auswertung der experimentellen und simulierten Extinktionsspektren wurde ein umfangreiches MATLAB-Skript erstellt. Dieses basierte ursprünglich auf einem Skript von Annika Bräuer, wurde aber im Lauf der Zeit stark abgeändert. Jeder Peak, welcher einer Plasmonenmode zugeordnet ist, wurde mit einer Lorentzfunktion angefitet. Die Fitfunktion

$$F(\lambda) = a \cdot \frac{b}{b^2 + (\lambda - c)^2} + d \cdot \frac{e}{e^2 + (\lambda - f)^2} + g \cdot \frac{h}{h^2 + (\lambda - k)^2} + l \quad (\text{B.1})$$

besteht aus der Summe von drei Lorentzfunktionen. Diese beschreiben jeweils den Beitrag der drei plasmonischen Moden (Basis- und Spitzenmode, sowie die Quadrupolmode) im Kegel. c , f und k beschreiben die Position des Peaks. Die FWHM für der einzelnen Peaks berechnet sich jeweils durch $2 \cdot b$, $2 \cdot e$ und $2 \cdot h$. Die Höhe ergibt sich jeweils aus $\frac{a}{b}$, $\frac{d}{e}$ und $\frac{g}{h}$.

Beispiele für Fits der simulierten Spektren und deren Residuen sind in Abb. B.1 bis B.4 dargestellt. In den Abbildungen sind jeweils die Simulationsergebnisse und die dazugehörigen Fits sowie die drei einzelnen Lorentzfunktionen abgebildet. Die Residuen berechnen sich zu

$$R(\lambda) = F(\lambda) - E(\lambda) \quad (\text{B.2})$$

wobei $F(\lambda)$ den Fit bezeichnet und $E(\lambda)$ das jeweilige Extinktionsspektrum.

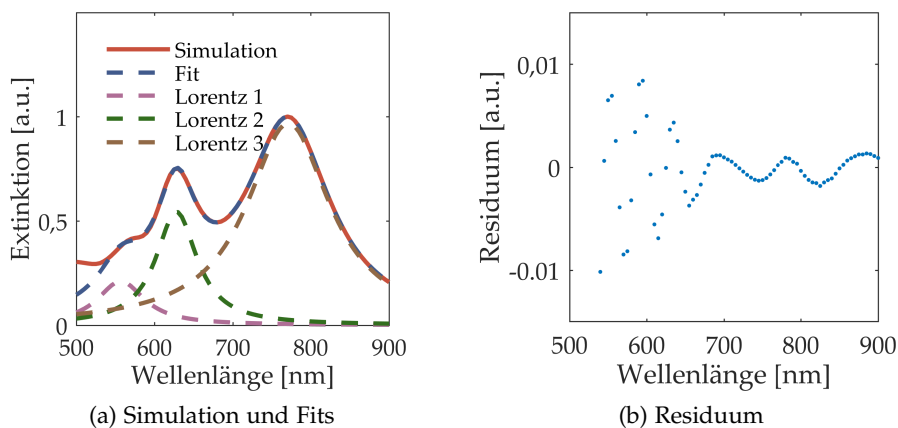


Abbildung B.1: 0°-Kegel unter 30° Beleuchtung

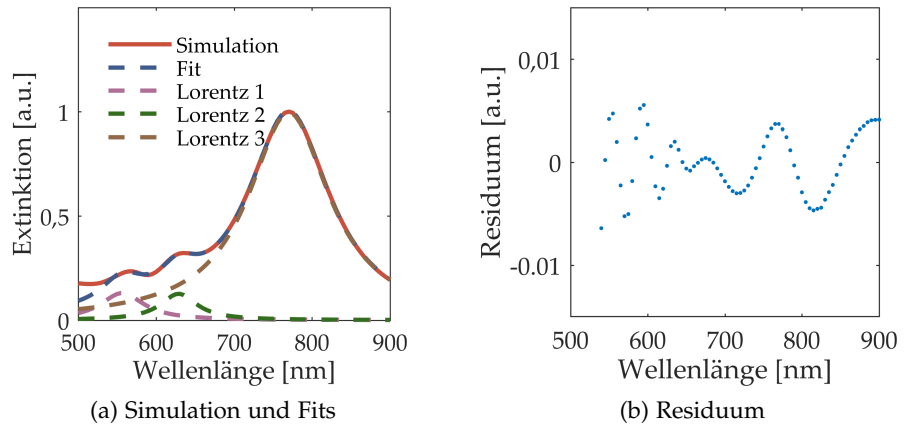


Abbildung B.2: 0°-Kegel unter 60° Beleuchtung

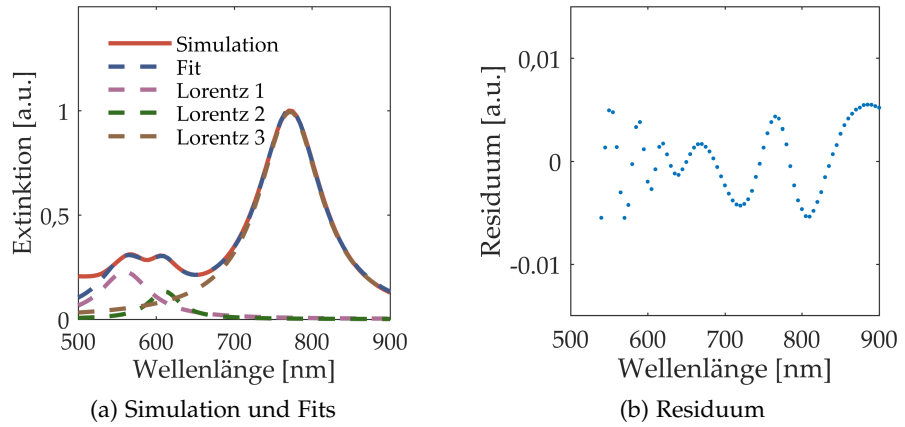


Abbildung B.3: 15°-Kegel unter 60° Beleuchtung

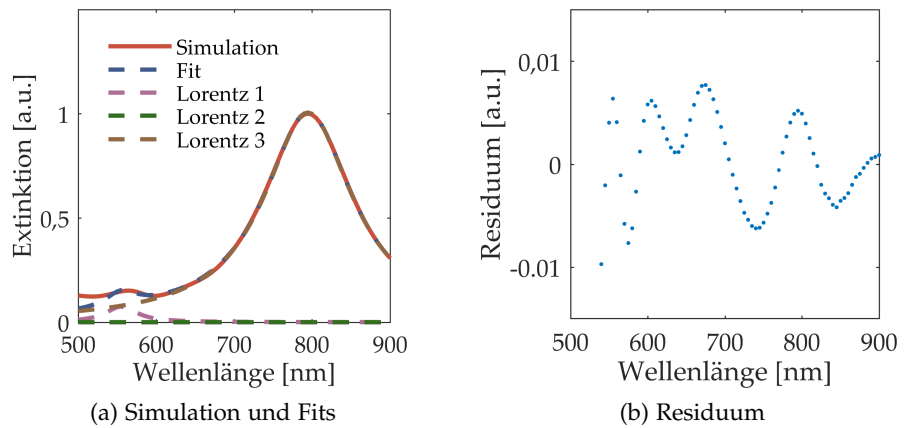


Abbildung B.4: 30°-Kegel unter -60° Beleuchtung

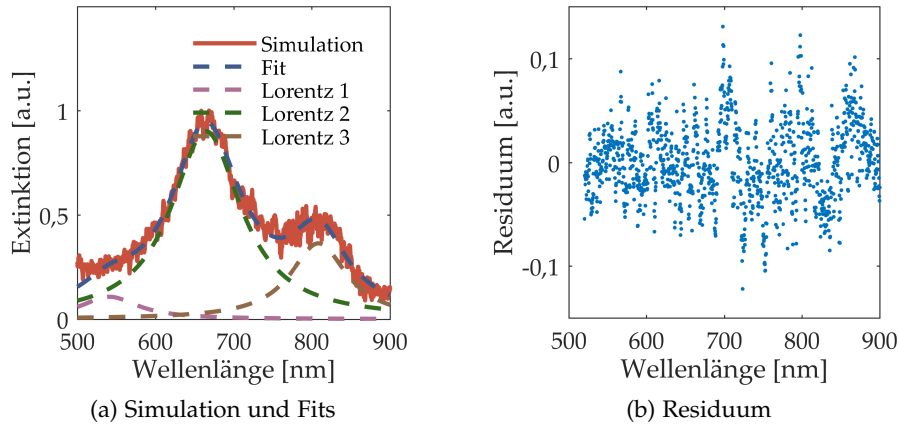
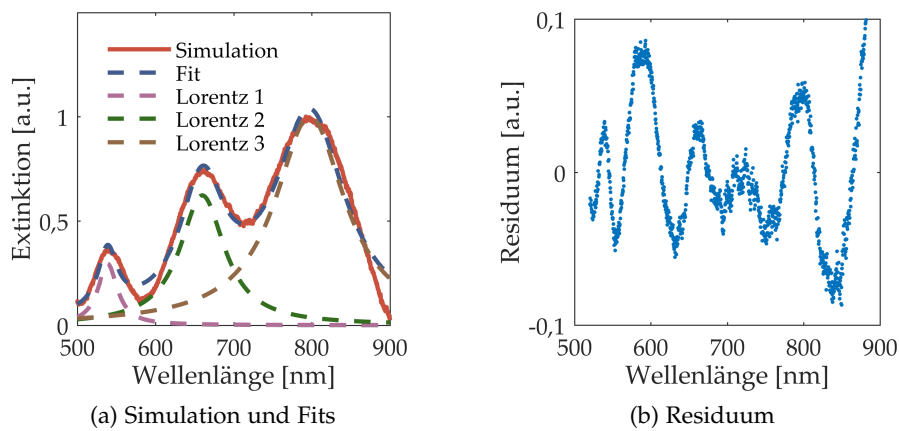


Abbildung B.5: 0°-Kegel unter 15° Beleuchtung

Abbildung B.6: 0°-Kegel unter -60° Beleuchtung

Es zeigt sich, dass die Fits die Simulationsspektren sehr gut nachzeichnen. Die drei auftretenden Peaks, welche den einzelnen Plasmonenmoden zugerechnet werden, werden exakt angefitet. Das Maximum der Simulation ist jeweils auf 1 normiert und die Residuen bewegen sich für alle Fits im Bereich von $-0,01$ und $0,01$. Diese Relationen zeigen sehr deutlich die Qualität der Fits.

In den Abb. B.5 bis B.8 sind Beispiele für Fits der experimentell ermittelten Extinktionsspektren und die dazugehörigen Residuen dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass trotz Rauschen die Fits die Simulationsspektren sehr gut nachzeichnen. Die drei auftretenden Peaks, welche den einzelnen Plasmonenmoden zugerechnet werden, werden exakt angefitet. Das Maximum der Simulation ist jeweils auf 1 normiert und die Residuen bewegen sich für alle Fits im Bereich von $-0,1$ und $0,1$. Diese Relationen zeigen sehr deutlich die Qualität der Fits.

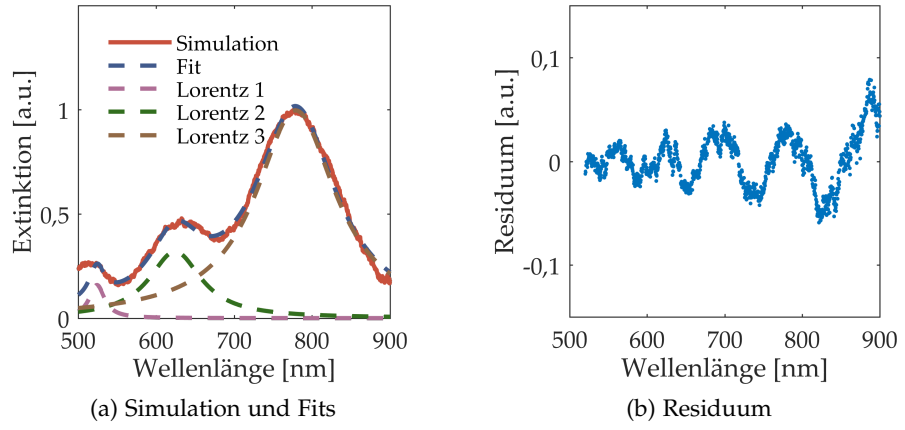


Abbildung B.7: 15°-Kegel unter -60° Beleuchtung

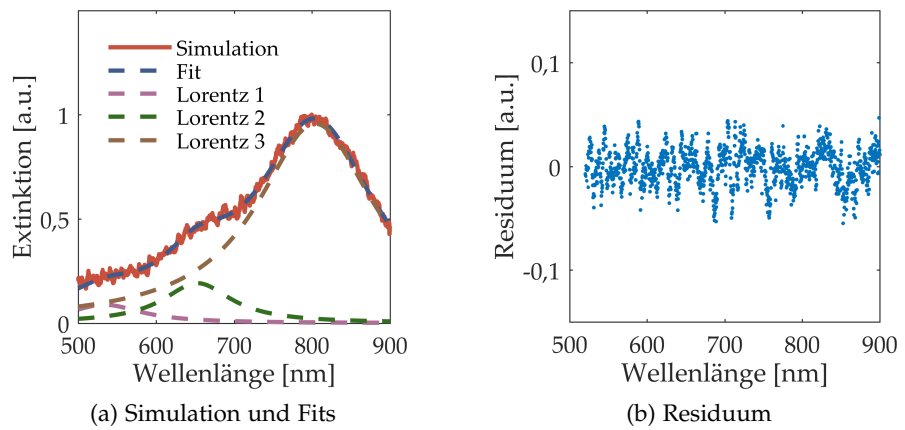


Abbildung B.8: 30°-Kegel unter -30° Beleuchtung



PROZESSPARAMETER UND HERSTELLUNGSVERFAHREN

In diesem Abschnitt werden die Prozessparameter festgehalten.

C.1 SUBSTRATREINIGUNG

Das Säubern der Substrate findet unter ständiger Ultraschallbehandlung in einem Becherglas statt. Dabei wird stets nach Augenmaß vorgegangen.

1. Ein Becherglas (20 ml) wird zur Hälfte mit Wasser befüllt und 2 bis 3 Plätzchen Natrium-/Kaliumhydroxid hinzugegeben.
2. Das Becherglas wird im Ultraschallbad platziert und unter Ultraschallanwendung werden die Plätzchen gelöst.
3. Nachdem die Plätzchen gelöst sind, werden die Substrate zugegeben.
4. Nach 5 min wird das Becherglas bis zu zwei Drittel mit Wasserstoffperoxid aufgefüllt.
5. Unter Ultraschalleinwirkung findet nun eine Bläschenbildung statt (Wasserstoffperoxid).
6. Nach 5 min wird das Substrat entnommen und unter fließendem Wasser abgespült.
7. Darauffolgend wird das Substrat mittels Stickstoff trocken geblasen. Dazu wird das Substrat auf einem Reinraumbuch platziert, von oben abgeblasen und dann leicht schräg angehoben, um seitlich die Unterseite trocken zu blasen. Das Trockenblasen stellt dabei den wichtigsten Schritt dar. Geringe Mengen Wasser führen sofort zu Wasserflecken auf der Probe.
8. Zum Platzieren in der Probenbox wird eine zweite trockene Pinzette verwendet.
9. Das Trocknen und Aufbewahren sollte in einem Abstand von mindestens 20 cm zum Becherglas stattfinden, da durch das leichte Sprudeln (Wasserstoffperoxid) kleine Wasserflecken auf dem Substrat entstehen können.
10. Zum Abschluss werden alle Substrate unter dem Mikroskop kontrolliert.

C.2 SCHRÄGE NANOKEGEL

C.2.1 Ätzprozess

1. Die gereinigten Substrate werden mit 50 nm Indiumzinnoxid und mit der gewünschten Schichtdicke Gold besputtert.
2. Belacken des Substrats mit PMMA (Elvacite 2041). Dazu wird die Probe mit einer 5% PMMA-Lösung (Lösungsmittel: MIBK) vollständig benetzt. Diese wurde bei 2500/min, 0 s Beschleunigung, 60 s Dauer abgeschleudert. Die resultierende Lackdicke ist ca. 110 nm.
3. Ausbacken der Probe bei 150 °C und einer Dauer von ca. 60 min im Ofen.
4. Für die Elektronenstrahlbelichtung wird ein Strahlstrom von 20 bis 30 pA verwendet. Der Arbeitsabstand beträgt ca. 6 mm.
5. Entwicklung der Probe in einer Lösung aus 3 Teilen Isopropanol (IPA) und 1 Teil Methylisobutylketon (MIBK) für 60 s bei Raumtemperatur.
6. Abspülen der Probe mit IPA.
7. Sauerstoffplasma-Behandlung für 5 s bei 20 W RF-Leistung, einem Druck von 133 hPa und einen Gasfluss von 100 cm³/min.
8. Abscheiden der „Hardmask“ aus Aluminiumoxid durch Elektronenstrahlverdampfen. Die Dicke beträgt dabei ca. 40% der Dicke der Goldschicht.
9. Lift-off in Aceton für 60 min.
10. Argonionenstrahlätzen unter einem zuvor definierten Winkel. Der Abtrag der Ätzmaske wurde mehrmals mittels Betrachtung der Probe mit einem Elektronenmikroskop kontrolliert. Die Zeitdauer variiert dabei sehr stark. Dies ist auf die Kathode zurückzuführen. Deswegen kann diese nicht genau angegeben werden. Es ist daher empfehlenswert in kleineren Zeitintervallen zu ätzen und das Substrat mehrmals zu kontrollieren.

c.2.2 *Aufdampfprozess*

1. Die gereinigten Substrate werden mit 50 nm Indiumzinnoxid besputtert.
2. Aufbringen einer ersten Schicht PMMA (Elvacite 2009). Dazu wird die Probe mit einer 5% PMMA-Lösung (Lösungsmittel: Xylol) benetzt und diese bei 2500/min, 0 s Beschleunigung, 60 s Dauer abgeschleudert.
3. Ausbacken der Probe bei 150 °C und einer Dauer von ca. 10 min im Ofen.
4. Aufbringen einer zweiten Schicht PMMA (Elvacite 2009). Die Parameter sind identisch wie beim ersten Schritt.
5. Ausbacken der Probe bei 150 °C und einer Dauer von ca. 10 min im Ofen.
6. Aufbringen einer dritten Schicht PMMA (Elvacite 2041). Dazu wird die Probe mit einer 2,5% PMMA-Lösung (Lösungsmittel: Xylol) benetzt und diese bei 2500/min, 0 s Beschleunigung, 60 s Dauer abgeschleudert.
7. Für die Elektronenstrahlbelichtung wird ein Strahlstrom von 20 bis 30 pA verwendet. Der Arbeitsabstand beträgt ca. 6 mm.
8. Entwicklung der Probe in einer Lösung aus 3 Teilen Isopropanol (IPA) und 1 Teil Methylisobutylketon (MIBK) für 60 s.
9. Unmittelbar nach dem Entwickeln wird die Probe mittels Stickstoff trocken geblasen.
10. Aufbringen der gewünschten Schichtdicke Gold durch thermisches Verdampfen. Dabei wird die Probe mit dem gleichen Neigungswinkel, wie bei der Elektronenstrahlbelichtung gegenüber der Aufdampfrichtung eingebaut. Die Depositionsrate bestimmt dabei das Aspektverhältnis der Kegel. Normalerweise wird eine Rate von 2,5 Å/s bis 3 Å/s verwendet.
11. Lift-off in Aceton für mindestens 60 min.
12. Abspülen der Probe mit IPA.

C.3 OLIGOMERE

1. Die gereinigten Substrate werden mit 50 nm Indiumzinnoxid besputtert.
2. Aufbringen einer ersten Schicht PMMA (Elvacite 2009). Dazu wird die Probe mit einer 2,5% PMMA-Lösung (Lösungsmittel: Xylol) benetzt und diese bei 2500/min, 0 s Beschleunigung, 60 s Dauer abgeschleudert.
3. Ausbacken der Probe bei 150 °C und einer Dauer von ca. 10 min im Ofen.
4. Aufbringen einer zweiten Schicht PMMA (Elvacite 2041). Dazu wird die Probe mit einer 2,5% PMMA-Lösung (Lösungsmittel: Xylol) benetzt und diese bei 2500/min, 0 s Beschleunigung, 60 s Dauer abgeschleudert.
5. Für die Elektronenstrahlbelichtung wird ein Strahlstrom von 20 bis 30 pA verwendet. Der Arbeitsabstand beträgt ca. 6 mm und der Kippwinkel wird wie gewünscht eingestellt.
6. Entwicklung der Probe in einer Lösung aus 3 Teilen Isopropanol (IPA) und 1 Teil Methylisobutylketon (MIBK) für 40 s.
7. Unmittelbar nach dem Entwickeln wird die Probe mittels Stickstoff trocken geblasen.
8. Aufbringen von 20 nm Gold durch thermisches Verdampfen. Hierbei wird eine Rate von 2,5 Å/s bis 3 Å/s verwendet.
9. Lift-off in Aceton für mindestens 60 min.
10. Abspülen der Probe mit IPA.

C.4 ENTWICKLERTEMPERATUR

Im Rahmen der Arbeit wurde versucht auch die Entwicklertemperatur zu optimieren. Deshalb wurde diese mehrfach abgeändert. In den meisten Fällen wurde vor der endgültigen Herstellung ein Testlauf gefahren, um die optimale Dosis festzulegen. Dazu wurden immer von den gewünschten Strukturen verschiedene geometrische Variationen bei aufsteigender Dosis belichtet und bei einer festgelegten Temperatur entwickelt. Nach der Metallisierung und dem Lift-Off wurden die Nanostrukturen mittels Elektronenmikroskopie begutachtet. Durch den Vergleich der, mit den unterschiedlichen Dosen hergestellten, Nanostrukturen wurde die optimale Dosis festgelegt. Für die finale Fabrikation wurden alle Parameter, wie sie beim Testlauf auftraten, übernommen. Dieses Vorgehen ist nötig, da sich gezeigt hat, dass der einschränkende Faktor bei der Fabrikation das Elektronenmikroskop ist. Hier spielt vor allem der Strahlstrom eine Rolle.

C.5 HELIUMIONENÄTZEN

Goldnanokegel, welche mittels Ätzprozess (C.2.1) hergestellt wurden, werden bei einem Strahlstrom von ca. 250 fA bearbeitet. Bei flächigem Ätzen wird eine Flächendosis von $30 \mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ verwendet. Durch die nahezu zeitgleiche Beobachtung des Materialabtrags ist es möglich, die Parameter für jeden Durchlauf erneut anzupassen.

LITERATUR

1. Marks, R. *Stained Glass in England During the Middle Ages* doi:10.4324/9780203991541 (Routledge, 2006) (siehe S. 1).
2. Colombari, P. The Use of Metal Nanoparticles to Produce Yellow, Red and Iridescent Colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre Pottery and Glass: Solid State Chemistry, Spectroscopy and Nanostructure. *Journal of Nano Research* **8**, 109–132. doi:10.4028/www.scientific.net/jnanor.8.109 (Sep. 2009) (siehe S. 1).
3. Lafait, J. u. a. Physical colors in cultural heritage: Surface plasmons in glass. *Comptes Rendus Physique* **10**, 649–659. doi:10.1016/j.crhy.2009.08.004 (2009) (siehe S. 1).
4. Leonhardt, U. Invisibility cup. *Nature Photonics* **1**, 207–208. doi:10.1038/nphoton.2007.38 (2007) (siehe S. 1).
5. Freestone, I. u. a. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bulletin* **40**, 270–277. doi:10.1007/bf03215599 (2007) (siehe S. 1).
6. Ritchie, R. H. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Physical Review* **106**, 874–881. doi:10.1103/physrev.106.874 (1957) (siehe S. 1).
7. Economou, E. N. Surface Plasmons in Thin Films. *Physical Review* **182**, 539–554. doi:10.1103/physrev.182.539 (1969) (siehe S. 1).
8. Feibelman, P. J. Simple Microscopic Theory of Surface Plasmons. *Physical Review* **176**, 551–555. doi:10.1103/physrev.176.551 (1968) (siehe S. 1).
9. Kretschmann, E. u. a. Notizen: Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light. *Zeitschrift für Naturforschung A* **23**. doi:10.1515/zna-1968-1247 (1968) (siehe S. 1).
10. Kretschmann, E. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* **241**, 313–324. doi:10.1007/bf01395428 (1971) (siehe S. 1).
11. Pockrand, I. u. a. Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies. *Surface Science* **74**, 237–244. doi:10.1016/0039-6028(78)90283-2 (1978) (siehe S. 1).
12. Homola, J. u. a. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B: Chemical* **54**, 3–15. doi:10.1016/s0925-4005(98)00321-9 (1999) (siehe S. 1).

13. Masson, J.-F. Surface Plasmon Resonance Clinical Biosensors for Medical Diagnostics. *ACS Sensors* **2**, 16–30. doi:[10.1021/acssensors.6b00763](https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00763) (2017) (siehe S. 1).
14. Olaru, A. u. a. Surface Plasmon Resonance (SPR) Biosensors in Pharmaceutical Analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **45**, 97–105. doi:[10.1080/10408347.2014.881250](https://doi.org/10.1080/10408347.2014.881250) (2015) (siehe S. 1).
15. Li, S. u. a. Dextran hydrogel coated surface plasmon resonance imaging (SPRi) sensor for sensitive and label-free detection of small molecule drugs. *Applied Surface Science* **355**, 570–576. doi:[10.1016/j.apsusc.2015.05.020](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.020) (2015) (siehe S. 1).
16. Ritchie, R. H. u. a. The surface plasmon dispersion relation for an electron gas. *Surface Science* **4**, 234–240. doi:[10.1016/0039-6028\(66\)90003-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(66)90003-3) (1966) (siehe S. 1).
17. Barnes, W. L. u. a. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **424**, 824–830. doi:[10.1038/nature01937](https://doi.org/10.1038/nature01937) (2003) (siehe S. 1).
18. Naik, G. V. u. a. Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver. *Advanced Materials* **25**, 3264–3294. doi:[10.1002/adma.201205076](https://doi.org/10.1002/adma.201205076) (2013) (siehe S. 1).
19. Tominaga, J. u. a. Local plasmon photonic transistor. *Applied Physics Letters* **78**, 2417–2419. doi:[10.1063/1.1367905](https://doi.org/10.1063/1.1367905) (2001) (siehe S. 1).
20. Zia, R. u. a. Plasmonics: the next chip-scale technology. *Materials Today* **9**, 20–27. doi:[10.1016/s1369-7021\(06\)71572-3](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(06)71572-3) (Juli 2006) (siehe S. 1).
21. Chang, D. E. u. a. A single-photon transistor using nanoscale surface plasmons. *Nature Physics* **3**, 807–812. doi:[10.1038/nphys708](https://doi.org/10.1038/nphys708) (2007) (siehe S. 1).
22. Kojori, H. S. u. a. Plasmon Field Effect Transistor for Plasmon to Electric Conversion and Amplification. *Nano Letters* **16**, 250–254. doi:[10.1021/acs.nanolett.5b03625](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03625) (2015) (siehe S. 1).
23. Link, S. u. a. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 4212–4217. doi:[10.1021/jp984796o](https://doi.org/10.1021/jp984796o) (1999) (siehe S. 1).
24. Zuloaga, J. u. a. On the Energy Shift between Near-Field and Far-Field Peak Intensities in Localized Plasmon Systems. *Nano Letters* **11**, 1280–1283. doi:[10.1021/nl1043242](https://doi.org/10.1021/nl1043242) (2011) (siehe S. 1).
25. Agio, M. u. a. *Optical antennas* (Cambridge University Press, 2013) (siehe S. 2, 7, 21).
26. Bharadwaj, P. u. a. Optical Antennas. *Advances in Optics and Photonics* **1**, 438. doi:[10.1364/aop.1.000438](https://doi.org/10.1364/aop.1.000438) (2009) (siehe S. 2, 21).

27. Mühlischlegel, P. *u. a.* Resonant Optical Antennas. *Science* **308**, 1607–1609. doi:[10.1126/science.1111886](https://doi.org/10.1126/science.1111886) (2005) (siehe S. 2).
28. Curto, A. G. *u. a.* Unidirectional Emission of a Quantum Dot Coupled to a Nanoantenna. *Science* **329**, 930–933. doi:[10.1126/science.1191922](https://doi.org/10.1126/science.1191922) (2010) (siehe S. 2).
29. Krenn, J. R. *u. a.* Squeezing the Optical Near-Field Zone by Plasmon Coupling of Metallic Nanoparticles. *Physical Review Letters* **82**, 2590–2593. doi:[10.1103/physrevlett.82.2590](https://doi.org/10.1103/physrevlett.82.2590) (1999) (siehe S. 2).
30. Zayats, A. V. *u. a.* Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **5**, S16–S50. doi:[10.1088/1464-4258/5/4/353](https://doi.org/10.1088/1464-4258/5/4/353) (2003) (siehe S. 2).
31. Novotny, L. *u. a.* Theory of Nanometric Optical Tweezers. *Physical Review Letters* **79**, 645–648. doi:[10.1103/physrevlett.79.645](https://doi.org/10.1103/physrevlett.79.645) (1997) (siehe S. 2).
32. Vasconcelos, T. L. *u. a.* Tuning Localized Surface Plasmon Resonance in Scanning Near-Field Optical Microscopy Probes. *ACS Nano* **9**, 6297–6304. doi:[10.1021/acs.nano.5b01794](https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01794) (2015) (siehe S. 2).
33. Coyle, S. *u. a.* Confined Plasmons in Metallic Nanocavities. *Physical Review Letters* **87**. doi:[10.1103/physrevlett.87.176801](https://doi.org/10.1103/physrevlett.87.176801) (2001) (siehe S. 2).
34. Chikkaraddy, R. *u. a.* Single-molecule strong coupling at room temperature in plasmonic nanocavities. *Nature* **535**, 127–130. doi:[10.1038/nature17974](https://doi.org/10.1038/nature17974) (2016) (siehe S. 2, 3).
35. Eustis, S. *u. a.* Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 209–217. doi:[10.1039/b514191e](https://doi.org/10.1039/b514191e) (2006) (siehe S. 2).
36. Zijlstra, P. *u. a.* Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod. *Nature Nanotechnology* **7**, 379–382. doi:[10.1038/nnano.2012.51](https://doi.org/10.1038/nnano.2012.51) (Apr. 2012) (siehe S. 2).
37. Amendola, V. *u. a.* Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 203002. doi:[10.1088/1361-648x/aa60f3](https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa60f3) (Apr. 2017) (siehe S. 2).
38. Jensen, T. R. *u. a.* Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 10549–10556. doi:[10.1021/jp002435e](https://doi.org/10.1021/jp002435e) (2000) (siehe S. 2, 43).

39. Mock, J. J. *u. a.* Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics* **116**, 6755–6759. doi:[10.1063/1.1462610](https://doi.org/10.1063/1.1462610) (2002) (siehe S. 2).
40. Sherry, L. J. *u. a.* Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes. *Nano Letters* **5**, 2034–2038. doi:[10.1021/nl0515753](https://doi.org/10.1021/nl0515753) (Okt. 2005) (siehe S. 2).
41. Langhammer, C. *u. a.* Localized Surface Plasmon Resonances in Aluminum Nanodisks. *Nano Letters* **8**, 1461–1471. doi:[10.1021/nl080453i](https://doi.org/10.1021/nl080453i) (2008) (siehe S. 2).
42. Knight, M. W. *u. a.* Aluminum Plasmonic Nanoantennas. *Nano Letters* **12**, 6000–6004. doi:[10.1021/nl303517v](https://doi.org/10.1021/nl303517v) (2012) (siehe S. 2).
43. Knight, M. W. *u. a.* Aluminum for Plasmonics. *ACS Nano* **8**, 834–840. doi:[10.1021/nn405495q](https://doi.org/10.1021/nn405495q) (2013) (siehe S. 2).
44. Gao, H. *u. a.* Rayleigh anomaly-surface plasmon polariton resonances in palladium and gold subwavelength hole arrays. *Optics Express* **17**, 2334. doi:[10.1364/oe.17.002334](https://doi.org/10.1364/oe.17.002334) (2009) (siehe S. 2).
45. Huang, X. *u. a.* Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties. *Nature Nanotechnology* **6**, 28–32. doi:[10.1038/nnano.2010.235](https://doi.org/10.1038/nnano.2010.235) (2010) (siehe S. 2).
46. Pedersen, D. B. *u. a.* Surface Plasmon Resonance Spectra of 2.8 ± 0.5 nm Diameter Copper Nanoparticles in Both Near and Far Fields. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 17493–17499. doi:[10.1021/jp075076x](https://doi.org/10.1021/jp075076x) (Nov. 2007) (siehe S. 2).
47. Kravets, V. G. *u. a.* Graphene-protected copper and silver plasmonics. *Scientific Reports* **4**. doi:[10.1038/srep05517](https://doi.org/10.1038/srep05517) (Juli 2014) (siehe S. 2).
48. Shen, P. *u. a.* High-Performance Polymer Solar Cells Enabled by Copper Nanoparticles-Induced Plasmon Resonance Enhancement. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 8900–8906. doi:[10.1021/acs.jpcc.6b02802](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02802) (Apr. 2016) (siehe S. 2).
49. Link, S. *u. a.* Alloy Formation of Gold-Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 3529–3533. doi:[10.1021/jp990387w](https://doi.org/10.1021/jp990387w) (1999) (siehe S. 2).
50. Lee, K.-S. *u. a.* Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 19220–19225. doi:[10.1021/jp062536y](https://doi.org/10.1021/jp062536y) (2006) (siehe S. 2).
51. Maier, S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications* (Springer Science & Business Media, 2007) (siehe S. 2, 7, 18).

52. Langhammer, C. *u. a.* Absorption and scattering of light by Pt, Pd, Ag, and Au nanodisks: Absolute cross sections and branching ratios. *The Journal of Chemical Physics* **126**, 194702. doi:[10.1063/1.2734550](https://doi.org/10.1063/1.2734550) (2007) (siehe S. 2).
53. Bennett, J. M. *u. a.* Optical Constants of Silver Sulfide Tarnish Films. *Journal of the Optical Society of America* **60**, 224. doi:[10.1364/josa.60.000224](https://doi.org/10.1364/josa.60.000224) (1970) (siehe S. 2).
54. Franey, J. *u. a.* The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases. *Corrosion Science* **25**, 133–143. doi:[10.1016/0010-938x\(85\)90104-0](https://doi.org/10.1016/0010-938x(85)90104-0) (1985) (siehe S. 2).
55. Guay, J.-M. *u. a.* Passivation of Plasmonic Colors on Bulk Silver by Atomic Layer Deposition of Aluminum Oxide. *Langmuir* **34**, 4998–5010. doi:[10.1021/acs.langmuir.8b00210](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00210) (2018) (siehe S. 2).
56. Reed, J. C. *u. a.* Graphene-Enabled Silver Nanoantenna Sensors. *Nano Letters* **12**, 4090–4094. doi:[10.1021/nl301555t](https://doi.org/10.1021/nl301555t) (2012) (siehe S. 2).
57. Sharma, B. *u. a.* SERS: Materials, applications, and the future. *Materials Today* **15**, 16–25. doi:[10.1016/s1369-7021\(12\)70017-2](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(12)70017-2) (2012) (siehe S. 2).
58. Stiles, P. L. *u. a.* Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry* **1**, 601–626. doi:[10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814](https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814) (2008) (siehe S. 2).
59. Fleischmann, M. *u. a.* Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters* **26**, 163–166. doi:[10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1) (Mai 1974) (siehe S. 3).
60. Jeanmaire, D. L. *u. a.* Surface Raman spectroelectrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **84**, 1–20. doi:[10.1016/s0022-0728\(77\)80224-6](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(77)80224-6) (Nov. 1977) (siehe S. 3).
61. Albrecht, M. G. *u. a.* Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *Journal of the American Chemical Society* **99**, 5215–5217. doi:[10.1021/ja00457a071](https://doi.org/10.1021/ja00457a071) (Juni 1977) (siehe S. 3).
62. Kneipp, K. *u. a.* Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Physical Review Letters* **78**, 1667–1670. doi:[10.1103/physrevlett.78.1667](https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.1667) (1997) (siehe S. 3).
63. Nie, S. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science* **275**, 1102–1106. doi:[10.1126/science.275.5303.1102](https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102) (1997) (siehe S. 3).

64. Hirsch, L. R. *u. a.* Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **100**, 13549–13554. doi:[10.1073/pnas.2232479100](https://doi.org/10.1073/pnas.2232479100) (2003) (siehe S. 3).
65. Huang, X. *u. a.* Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles. *Lasers in Medical Science* **23**, 217–228. doi:[10.1007/s10103-007-0470-x](https://doi.org/10.1007/s10103-007-0470-x) (2007) (siehe S. 3).
66. Boltasseva, A. *u. a.* Low-Loss Plasmonic Metamaterials. *Science* **331**, 290–291. doi:[10.1126/science.1198258](https://doi.org/10.1126/science.1198258) (2011) (siehe S. 3).
67. Laible, F. *u. a.* Time-effective strategies for the fabrication of poly- and single-crystalline gold nano-structures by focused helium ion beam milling. *Nanotechnology* **30**, 235302. doi:[10.1088/1361-6528/ab0506](https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab0506) (2019) (siehe S. 3, 5, 116, 117).
68. Jana, N. R. *u. a.* Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 4065–4067. doi:[10.1021/jp0107964](https://doi.org/10.1021/jp0107964) (2001) (siehe S. 3).
69. Wiley, B. J. *u. a.* Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 15666–15675. doi:[10.1021/jp0608628](https://doi.org/10.1021/jp0608628) (2006) (siehe S. 3).
70. Mertens, J. *u. a.* How Light Is Emitted by Plasmonic Metals. *Nano Letters* **17**, 2568–2574. doi:[10.1021/acs.nanolett.7b00332](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00332) (2017) (siehe S. 3, 18).
71. Cai, Y.-Y. *u. a.* Photoluminescence of Gold Nanorods: Purcell Effect Enhanced Emission from Hot Carriers. *ACS Nano* **12**, 976–985. doi:[10.1021/acsnano.7b07402](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07402) (2018) (siehe S. 3, 18).
72. Schäfer, C. *u. a.* A single particle plasmon resonance study of 3D conical nanoantennas. *Nanoscale* **5**, 7861. doi:[10.1039/c3nr01292a](https://doi.org/10.1039/c3nr01292a) (2013) (siehe S. 3, 4, 44, 51, 52, 79).
73. Schäfer, C. *u. a.* Capturing molecules with plasmonic nanotips in microfluidic channels by dielectrophoresis. *Lab on a Chip* **15**, 1066–1071. doi:[10.1039/c4lc01018c](https://doi.org/10.1039/c4lc01018c) (2015) (siehe S. 3, 46).
74. Meixner, A. J. *u. a.* Coupling single quantum dots to plasmonic nanocones: optical properties. *Faraday Discussions* **184**, 321–337. doi:[10.1039/c5fd00074b](https://doi.org/10.1039/c5fd00074b) (2015) (siehe S. 3, 87).
75. Srinivasan, V. *u. a.* An integrated digital microfluidic lab-on-a-chip for clinical diagnostics on human physiological fluids. *Lab on a Chip* **4**, 310. doi:[10.1039/b403341h](https://doi.org/10.1039/b403341h) (2004) (siehe S. 3).
76. Abgrall, P. *u. a.* Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **17**, R15–R49. doi:[10.1088/0960-1317/17/5/r01](https://doi.org/10.1088/0960-1317/17/5/r01) (2007) (siehe S. 3).

77. Lopez, G. A. *u. a.* Recent advances in nanoplasmonic biosensors: applications and lab-on-a-chip integration. *Nanophotonics* **6**, 123–136. doi:[10.1515/nanoph-2016-0101](https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0101) (2016) (siehe S. 3).
78. Reichenbach, P. *u. a.* Nonlinear optical point light sources through field enhancement at metallic nanocones. *Optics Express* **22**, 15484. doi:[10.1364/oe.22.015484](https://doi.org/10.1364/oe.22.015484) (2014) (siehe S. 4, 5, 43, 52, 87).
79. Huttunen, M. J. *u. a.* Polarization-controllable winged nanocone tip antenna. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* **20**, 415–425. doi:[10.1142/s0218863511006212](https://doi.org/10.1142/s0218863511006212) (2011) (siehe S. 4, 46).
80. Huttunen, M. J. *u. a.* Three-dimensional winged nanocone optical antennas. *Optics Letters* **39**, 3686. doi:[10.1364/ol.39.003686](https://doi.org/10.1364/ol.39.003686) (2014) (siehe S. 4, 46, 87).
81. Helmchen, F. *u. a.* Deep tissue two-photon microscopy. *Nature Methods* **2**, 932–940. doi:[10.1038/nmeth818](https://doi.org/10.1038/nmeth818) (2005) (siehe S. 4, 27).
82. Campagnola, P. J. *u. a.* Second-harmonic imaging microscopy for visualizing biomolecular arrays in cells, tissues and organisms. *Nature Biotechnology* **21**, 1356–1360. doi:[10.1038/nbt894](https://doi.org/10.1038/nbt894) (2003) (siehe S. 4).
83. Kauranen, M. *u. a.* Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics* **6**, 737–748. doi:[10.1038/nphoton.2012.244](https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.244) (2012) (siehe S. 4, 27).
84. Chen, C. K. *u. a.* Surface-Enhanced Second-Harmonic Generation. *Physical Review Letters* **46**, 145–148. doi:[10.1103/physrevlett.46.145](https://doi.org/10.1103/physrevlett.46.145) (1981) (siehe S. 4, 29).
85. Bouhelier, A. *u. a.* Near-Field Second-Harmonic Generation Induced by Local Field Enhancement. *Physical Review Letters* **90**. doi:[10.1103/physrevlett.90.013903](https://doi.org/10.1103/physrevlett.90.013903) (2003) (siehe S. 4).
86. Butet, J. *u. a.* Optical Second Harmonic Generation of Single Metallic Nanoparticles Embedded in a Homogeneous Medium. *Nano Letters* **10**, 1717–1721. doi:[10.1021/nl1000949](https://doi.org/10.1021/nl1000949) (2010) (siehe S. 4).
87. Zhang, Y. *u. a.* Three-Dimensional Nanostructures as Highly Efficient Generators of Second Harmonic Light. *Nano Letters* **11**, 5519–5523. doi:[10.1021/nl2033602](https://doi.org/10.1021/nl2033602) (2011) (siehe S. 4).
88. Husu, H. *u. a.* Metamaterials with Tailored Nonlinear Optical Response. *Nano Letters* **12**, 673–677. doi:[10.1021/nl203524k](https://doi.org/10.1021/nl203524k) (2012) (siehe S. 4).
89. Lippitz, M. *u. a.* Third-Harmonic Generation from Single Gold Nanoparticles. *Nano Letters* **5**, 799–802. doi:[10.1021/nl0502571](https://doi.org/10.1021/nl0502571) (2005) (siehe S. 4).

90. Hanke, T. *u. a.* Tailoring Spatiotemporal Light Confinement in Single Plasmonic Nanoantennas. *Nano Letters* **12**, 992–996. doi:[10.1021/nl2041047](https://doi.org/10.1021/nl2041047) (2012) (siehe S. 4).
91. Danckwerts, M. *u. a.* Optical Frequency Mixing at Coupled Gold Nanoparticles. *Physical Review Letters* **98**. doi:[10.1103/physrevlett.98.026104](https://doi.org/10.1103/physrevlett.98.026104) (2007) (siehe S. 4).
92. Schuck, P. J. *u. a.* Improving the Mismatch between Light and Nanoscale Objects with Gold Bowtie Nanoantennas. *Physical Review Letters* **94**. doi:[10.1103/physrevlett.94.017402](https://doi.org/10.1103/physrevlett.94.017402) (2005) (siehe S. 4).
93. Czaplicki, R. *u. a.* Less Is More: Enhancement of Second-Harmonic Generation from Metasurfaces by Reduced Nanoparticle Density. *Nano Letters* **18**, 7709–7714. doi:[10.1021/acs.nanolett.8b03378](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03378) (2018) (siehe S. 4).
94. McMahon, M. D. *u. a.* Second-harmonic generation from arrays of symmetric gold nanoparticles. *Physical Review B* **73**. doi:[10.1103/physrevb.73.041401](https://doi.org/10.1103/physrevb.73.041401) (2006) (siehe S. 4).
95. Hentschel, M. *u. a.* Transition from Isolated to Collective Modes in Plasmonic Oligomers. *Nano Letters* **10**, 2721–2726. doi:[10.1021/nl101938p](https://doi.org/10.1021/nl101938p) (2010) (siehe S. 4, 62, 86, 87).
96. Hentschel, M. *u. a.* Three-Dimensional Chiral Plasmonic Oligomers. *Nano Letters* **12**, 2542–2547. doi:[10.1021/nl300769x](https://doi.org/10.1021/nl300769x) (2012) (siehe S. 4, 86, 87).
97. Notte, J. *u. a.* An Introduction to Helium Ion Microscopy. *Microscopy and Microanalysis* **12**, 126–127. doi:[10.1017/s1431927606069820](https://doi.org/10.1017/s1431927606069820) (2006) (siehe S. 5).
98. Economou, N. P. *u. a.* The history and development of the helium ion microscope. *Scanning* **34**, 83–89. doi:[10.1002/sca.20239](https://doi.org/10.1002/sca.20239) (2011) (siehe S. 5).
99. Scipioni, L. *u. a.* Applications of the Helium Ion Microscope. *Microscopy Today* **15**, 12–15. doi:[10.1017/s1551929500061897](https://doi.org/10.1017/s1551929500061897) (2007) (siehe S. 5).
100. Livengood, R. *u. a.* Subsurface damage from helium ions as a function of dose, beam energy, and dose rate. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **27**, 3244. doi:[10.1116/1.3237101](https://doi.org/10.1116/1.3237101) (2009) (siehe S. 5, 116).
101. Scholder, O. *u. a.* Helium focused ion beam fabricated plasmonic antennas with sub-5 nm gaps. *Nanotechnology* **24**, 395301. doi:[10.1088/0957-4484/24/39/395301](https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/39/395301) (2013) (siehe S. 5, 116).
102. Melli, M. *u. a.* Reaching the Theoretical Resonance Quality Factor Limit in Coaxial Plasmonic Nanoresonators Fabricated by Helium Ion Lithography. *Nano Letters* **13**, 2687–2691. doi:[10.1021/nl400844a](https://doi.org/10.1021/nl400844a) (2013) (siehe S. 5, 116).

103. Jackson, J. D. *Klassische Elektrodynamik* (Walter de Gruyter, 2006) (siehe S. 7).
104. Novotny, L. u. a. *Principles of nano-optics* (Cambridge University Press, 2012) (siehe S. 7, 9, 21).
105. Shahbazyan, T. V. u. a. *Plasmonics: theory and applications* (Springer, 2013) (siehe S. 7).
106. West, P. R. u. a. Searching for better plasmonic materials. *Laser & Photonics Reviews* **4**, 795–808. doi:[10.1002/lpor.200900055](https://doi.org/10.1002/lpor.200900055) (2010) (siehe S. 11).
107. Johnson, P. B. u. a. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B* **6**, 4370–4379. doi:[10.1103/physrevb.6.4370](https://doi.org/10.1103/physrevb.6.4370) (1972) (siehe S. 12, 20, 40, 42).
108. Ginzburg, P. u. a. Nonlocal ponderomotive nonlinearity in plasmonics. *Optics Letters* **35**, 1551. doi:[10.1364/ol.35.001551](https://doi.org/10.1364/ol.35.001551) (2010) (siehe S. 13).
109. Stockman, M. I. Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future. *Optics Express* **19**, 22029. doi:[10.1364/oe.19.022029](https://doi.org/10.1364/oe.19.022029) (2011) (siehe S. 17).
110. Link, S. u. a. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry* **19**, 409–453. doi:[10.1080/01442350050034180](https://doi.org/10.1080/01442350050034180) (Juli 2000) (siehe S. 18).
111. Sönnichsen, C. u. a. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Physical Review Letters* **88**. doi:[10.1103/physrevlett.88.077402](https://doi.org/10.1103/physrevlett.88.077402) (2002) (siehe S. 18, 43).
112. Brongersma, M. L. u. a. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature Nanotechnology* **10**, 25–34. doi:[10.1038/nnano.2014.311](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.311) (2015) (siehe S. 18).
113. Cai, Y.-Y. u. a. Anti-Stokes Emission from Hot Carriers in Gold Nanorods. *Nano Letters* **19**, 1067–1073. doi:[10.1021/acs.nanolett.8b04359](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04359) (Jan. 2019) (siehe S. 18).
114. Jain, P. K. u. a. Plasmon Coupling in Nanorod Assemblies: Optical Absorption, Discrete Dipole Approximation Simulation, and Exciton-Coupling Model. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 18243–18253. doi:[10.1021/jp063879z](https://doi.org/10.1021/jp063879z) (Sep. 2006) (siehe S. 18, 19).
115. Krenn, J. R. u. a. Direct observation of localized surface plasmon coupling. *Physical Review B* **60**, 5029–5033. doi:[10.1103/physrevb.60.5029](https://doi.org/10.1103/physrevb.60.5029) (Aug. 1999) (siehe S. 18).
116. Su, K.-H. u. a. Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles. *Nano Letters* **3**, 1087–1090. doi:[10.1021/nl034197f](https://doi.org/10.1021/nl034197f) (Aug. 2003) (siehe S. 18).

117. Nordlander, P. *u. a.* Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. *Nano Letters* **4**, 899–903. doi:[10.1021/nl049681c](https://doi.org/10.1021/nl049681c) (2004) (siehe S. 18).
118. Willingham, B. *u. a.* Plasmon hybridization in nanorod dimers. *Applied Physics B* **93**, 209–216. doi:[10.1007/s00340-008-3157-5](https://doi.org/10.1007/s00340-008-3157-5) (Aug. 2008) (siehe S. 18).
119. Prodan, E. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science* **302**, 419–422. doi:[10.1126/science.1089171](https://doi.org/10.1126/science.1089171) (2003) (siehe S. 18, 93).
120. Hohenester, U. *u. a.* MNPBEM – A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications* **183**, 370–381. doi:[10.1016/j.cpc.2011.09.009](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.09.009) (2012) (siehe S. 23, 26, 39).
121. Trügler, A. *Optical Properties of Metallic Nanoparticles* doi:[10.1007/978-3-319-25074-8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-25074-8) (Springer International Publishing, 2016) (siehe S. 23, 39).
122. Shahbazyan, T. V. Local Density of States for Nanoplasmonics. *Physical Review Letters* **117**. doi:[10.1103/physrevlett.117.207401](https://doi.org/10.1103/physrevlett.117.207401) (2016) (siehe S. 26).
123. Guo, Y. *u. a.* Second-harmonic tomography of tissues. *Optics Letters* **22**, 1323. doi:[10.1364/ol.22.001323](https://doi.org/10.1364/ol.22.001323) (1997) (siehe S. 27).
124. Boyd, R. W. *Nonlinear optics* (Academic press, 2003) (siehe S. 27, 29).
125. Butet, J. *u. a.* Optical Second Harmonic Generation in Plasmonic Nanostructures: From Fundamental Principles to Advanced Applications. *ACS Nano* **9**, 10545–10562. doi:[10.1021/acsnano.5b04373](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04373) (2015) (siehe S. 27).
126. Bautista, G. *u. a.* Vector-Field Nonlinear Microscopy of Nanostructures. *ACS Photonics* **3**, 1351–1370. doi:[10.1021/acsp Photonics.6b00052](https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00052) (2016) (siehe S. 27, 87).
127. Wokaun, A. *u. a.* Surface second-harmonic generation from metal island films and microlithographic structures. *Physical Review B* **24**, 849–856. doi:[10.1103/physrevb.24.849](https://doi.org/10.1103/physrevb.24.849) (1981) (siehe S. 29).
128. Wang, F. X. *u. a.* Surface and bulk contributions to the second-order nonlinear optical response of a gold film. *Physical Review B* **80**. doi:[10.1103/physrevb.80.233402](https://doi.org/10.1103/physrevb.80.233402) (2009) (siehe S. 29, 30).
129. Bachelier, G. *u. a.* Origin of optical second-harmonic generation in spherical gold nanoparticles: Local surface and nonlocal bulk contributions. *Physical Review B* **82**. doi:[10.1103/physrevb.82.235403](https://doi.org/10.1103/physrevb.82.235403) (2010) (siehe S. 30).

130. Zhan, Q. *u. a.* Focus shaping using cylindrical vector beams. *Optics Express* **10**, 324. doi:10.1364/oe.10.000324 (2002) (siehe S. 31, 32).
131. Zhan, Q. Cylindrical vector beams: from mathematical concepts to applications. *Advances in Optics and Photonics* **1**, 1. doi:10.1364/aop.1.000001 (2009) (siehe S. 32).
132. Dickreuter, S. *Herstellung von Oligomeren aus Nano-Kugeln und deren Charakterisierung* Dissertation (Universität Tübingen, 2019) (siehe S. 35).
133. Gray, L. J. *u. a.* *Symmetric Galerkin Boundary Element Method* (Springer-Verlag GmbH, 26. Sep. 2008) (siehe S. 39).
134. De Abajo, F. J. G. *u. a.* Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Physical Review B* **65**. doi:10.1103/physrevb.65.115418 (2002) (siehe S. 39).
135. Moerland, R. J. *u. a.* Subnanometer-accuracy optical distance ruler based on fluorescence quenching by transparent conductors. *Optica* **3**, 112. doi:10.1364/optica.3.000112 (Jan. 2016) (siehe S. 40).
136. Raziman, T. V. *u. a.* Does the real part contain all the physical information? *Journal of Optics* **18**, 095002. doi:10.1088/2040-8978/18/9/095002 (2016) (siehe S. 41, 76, 77).
137. Mäkitalo, J. *u. a.* Boundary element method for surface nonlinear optics of nanoparticles. *Optics Express* **19**, 23386. doi:10.1364/oe.19.023386 (Nov. 2011) (siehe S. 42).
138. Butet, J. *u. a.* Second-harmonic generation from periodic arrays of arbitrary shape plasmonic nanostructures: a surface integral approach. *Journal of the Optical Society of America B* **30**, 2970. doi:10.1364/josab.30.002970 (Okt. 2013) (siehe S. 42).
139. Stratton, J. A. *u. a.* Diffraction Theory of Electromagnetic Waves. *Physical Review* **56**, 99–107. doi:10.1103/physrev.56.99 (Juli 1939) (siehe S. 42).
140. Link, S. *u. a.* Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 8410–8426. doi:10.1021/jp9917648 (1999) (siehe S. 43).
141. Chen, C.-D. *u. a.* Sensing capability of the localized surface plasmon resonance of gold nanorods. *Biosensors and Bioelectronics* **22**, 926–932. doi:10.1016/j.bios.2006.03.021 (2007) (siehe S. 43).
142. Zorić, I. *u. a.* Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisk Plasmons: Material Independence, Subradiance, and Damping Mechanisms. *ACS Nano* **5**, 2535–2546. doi:10.1021/nn102166t (2011) (siehe S. 43).

143. Schmidt, F.-P. *u. a.* Dark Plasmonic Breathing Modes in Silver Nanodisks. *Nano Letters* **12**, 5780–5783. doi:[10.1021/nl3030938](https://doi.org/10.1021/nl3030938) (2012) (siehe S. 43, 44).
144. Awada, C. *u. a.* Selective Excitation of Plasmon Resonances of Single Au Triangles by Polarization-Dependent Light Excitation. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 14591–14598. doi:[10.1021/jp303475c](https://doi.org/10.1021/jp303475c) (2012) (siehe S. 43).
145. Park, J.-E. *u. a.* Highly Controlled Synthesis and Super-Radiant Photoluminescence of Plasmonic Cube-in-Cube Nanoparticles. *Nano Letters* **16**, 7962–7967. doi:[10.1021/acs.nanolett.6b04271](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04271) (2016) (siehe S. 43).
146. Hentschel, M. *u. a.* Chiral plasmonics. *Science Advances* **3**, e1602735. doi:[10.1126/sciadv.1602735](https://doi.org/10.1126/sciadv.1602735) (2017) (siehe S. 43).
147. Liu, N. *u. a.* Three-Dimensional Plasmon Rulers. *Science* **332**, 1407–1410. doi:[10.1126/science.1199958](https://doi.org/10.1126/science.1199958) (2011) (siehe S. 43).
148. Fleischer, M. *u. a.* Three-dimensional optical antennas: Nanoco-nes in an apertureless scanning near-field microscope. *Applied Physics Letters* **93**, 111114. doi:[10.1063/1.2987485](https://doi.org/10.1063/1.2987485) (2008) (siehe S. 43, 87).
149. Fleischer, M. *u. a.* Nanocones on transparent substrates for investigations in scanning probe microscopes. *Microelectronic Engineering* **86**, 1219–1221. doi:[10.1016/j.mee.2008.11.091](https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.11.091) (2009) (siehe S. 43).
150. Fleischer, M. *u. a.* Tailoring gold nanostructures for near-field optical applications. *Nanotechnology* **21**, 065301. doi:[10.1088/0957-4484/21/6/065301](https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/6/065301) (2010) (siehe S. 43, 87).
151. Fleischer, M. *u. a.* Gold Nanocone Near-Field Scanning Optical Microscopy Probes. *ACS Nano* **5**, 2570–2579. doi:[10.1021/nn102199u](https://doi.org/10.1021/nn102199u) (2011) (siehe S. 43, 45).
152. Dreser, C. *u. a.* Plasmonic mode conversion in individual tilted 3D nanostructures. *Nanoscale* **11**, 5429–5440. doi:[10.1039/c8nr10254f](https://doi.org/10.1039/c8nr10254f) (2019) (siehe S. 43, 52, 53, 63–65, 67, 79, 82, 121).
153. Fulmes, J. *u. a.* Self-aligned placement and detection of quantum dots on the tips of individual conical plasmonic nanostructures. *Nanoscale* **7**, 14691–14696. doi:[10.1039/c5nr03546e](https://doi.org/10.1039/c5nr03546e) (2015) (siehe S. 44, 46).
154. Fulmes, J. *u. a.* Relative spectral tuning of the vertical versus base modes in plasmonic nanocones. *Nanotechnology* **30**, 415201. doi:[10.1088/1361-6528/ab2d5c](https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab2d5c) (2019) (siehe S. 44).
155. Schmidt, F.-P. *u. a.* How Dark Are Radial Breathing Modes in Plasmonic Nanodisks? *ACS Photonics* **5**, 861–866. doi:[10.1021/acsp Photonics.7b01060](https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01060) (Dez. 2017) (siehe S. 44).

156. Anderson, M. S. Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters* **76**, 3130–3132. doi:[10.1063/1.126546](https://doi.org/10.1063/1.126546) (2000) (siehe S. 45).
157. Stöckle, R. M. *u. a.* Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **318**, 131–136. doi:[10.1016/s0009-2614\(99\)01451-7](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(99)01451-7) (2000) (siehe S. 45).
158. Hayazawa, N. *u. a.* Metallized tip amplification of near-field Raman scattering. *Optics Communications* **183**, 333–336. doi:[10.1016/s0030-4018\(00\)00894-4](https://doi.org/10.1016/s0030-4018(00)00894-4) (2000) (siehe S. 45).
159. Bailo, E. *u. a.* Tip-enhanced Raman scattering. *Chemical Society Reviews* **37**, 921. doi:[10.1039/b705967c](https://doi.org/10.1039/b705967c) (2008) (siehe S. 45).
160. Chiang, N. *u. a.* Conformational Contrast of Surface-Mediated Molecular Switches Yields Angstrom-Scale Spatial Resolution in Ultrahigh Vacuum Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nano Letters* **16**, 7774–7778. doi:[10.1021/acs.nanolett.6b03958](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03958) (2016) (siehe S. 45).
161. Liao, M. *u. a.* Tip-Enhanced Raman Spectroscopic Imaging of Individual Carbon Nanotubes with Subnanometer Resolution. *Nano Letters* **16**, 4040–4046. doi:[10.1021/acs.nanolett.6b00533](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00533) (Juni 2016) (siehe S. 45).
162. Richard-Lacroix, M. *u. a.* Mastering high resolution tip-enhanced Raman spectroscopy: towards a shift of perception. *Chemical Society Reviews* **46**, 3922–3944. doi:[10.1039/c7cs00203c](https://doi.org/10.1039/c7cs00203c) (2017) (siehe S. 45).
163. Kühn, S. *u. a.* Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna. *Physical Review Letters* **97**. doi:[10.1103/physrevlett.97.017402](https://doi.org/10.1103/physrevlett.97.017402) (2006) (siehe S. 46).
164. Matsuzaki, K. *u. a.* Strong plasmonic enhancement of biexciton emission: controlled coupling of a single quantum dot to a gold nanocone antenna. *Scientific Reports* **7**, 11. doi:[10.1038/srep42307](https://doi.org/10.1038/srep42307) (2017) (siehe S. 46).
165. Hulteen, J. C. *u. a.* Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **13**, 1553–1558. doi:[10.1116/1.579726](https://doi.org/10.1116/1.579726) (Mai 1995) (siehe S. 47).
166. Fredriksson, H. *u. a.* Hole–Mask Colloidal Lithography. *Advanced Materials* **19**, 4297–4302. doi:[10.1002/adma.200700680](https://doi.org/10.1002/adma.200700680) (2007) (siehe S. 47, 48).
167. Horrer, A. *u. a.* Parallel Fabrication of Plasmonic Nanocone Sensing Arrays. *Small* **9**, 3987–3992. doi:[10.1002/smll.201300449](https://doi.org/10.1002/smll.201300449) (2013) (siehe S. 47).

168. Verre, R. *u. a.* Directional Light Extinction and Emission in a Metasurface of Tilted Plasmonic Nanopillars. *Nano Letters* **16**, 98–104. doi:[10.1021/acs.nanolett.5b03026](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03026) (2015) (siehe S. [48–50](#), [121](#)).
169. Zhang, J. *u. a.* Tilted nanostructure fabrication by electron beam lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **30**, 06F302. doi:[10.1116/1.4754809](https://doi.org/10.1116/1.4754809) (2012) (siehe S. [48](#)).
170. Jeong, H. E. *u. a.* A nontransferring dry adhesive with hierarchical polymer nanohairs. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**, 5639–5644. doi:[10.1073/pnas.0900323106](https://doi.org/10.1073/pnas.0900323106) (2009) (siehe S. [48](#)).
171. Fu, Y. *u. a.* Fabrication and characterization of slanted nanopillars array. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **23**, 984. doi:[10.1116/1.1926291](https://doi.org/10.1116/1.1926291) (2005) (siehe S. [48](#)).
172. Yang, K.-Y. *u. a.* Wavevector-Selective Nonlinear Plasmonic Metasurfaces. *Nano Letters* **17**, 5258–5263. doi:[10.1021/acs.nanolett.7b01412](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01412) (2017) (siehe S. [48](#), [49](#), [121](#)).
173. Yuan, L. *u. a.* Photocatalytic Hydrogenation of Graphene Using Pd Nanocones. *Nano Letters* **19**, 4413–4419. doi:[10.1021/acs.nanolett.9b01121](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01121) (2019) (siehe S. [50](#), [121](#)).
174. Parajuli, P. *u. a.* The Evolution of Growth, Crystal Orientation, and Grain Boundaries Disorientation Distribution in Gold Thin Films. *Crystal Research and Technology* **53**, 1800038. doi:[10.1002/crat.201800038](https://doi.org/10.1002/crat.201800038) (Apr. 2018) (siehe S. [58](#), [61](#)).
175. Kruit, P. *u. a.* Shot noise in electron-beam lithography and linewidth measurements. *Scanning* **28**, 20–26. doi:[10.1002/sca.4950280104](https://doi.org/10.1002/sca.4950280104) (Dez. 2006) (siehe S. [65](#)).
176. Brandl, D. W. *u. a.* Plasmon Modes of Nanosphere Trimers and Quadrumers. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 12302–12310. doi:[10.1021/jp0613485](https://doi.org/10.1021/jp0613485) (2006) (siehe S. [86](#), [87](#)).
177. Hentschel, M. *u. a.* Plasmonic Oligomers: The Role of Individual Particles in Collective Behavior. *ACS Nano* **5**, 2042–2050. doi:[10.1021/nn103172t](https://doi.org/10.1021/nn103172t) (2011) (siehe S. [86](#), [87](#)).
178. Artar, A. *u. a.* Directional Double Fano Resonances in Plasmonic Hetero-Oligomers. *Nano Letters* **11**, 3694–3700. doi:[10.1021/nl201677h](https://doi.org/10.1021/nl201677h) (2011) (siehe S. [87](#)).
179. Hentschel, M. *u. a.* Optical Properties of Chiral Three-Dimensional Plasmonic Oligomers at the Onset of Charge-Transfer Plasmons. *ACS Nano* **6**, 10355–10365. doi:[10.1021/nn304283y](https://doi.org/10.1021/nn304283y) (2012) (siehe S. [87](#)).

180. Rahmani, M. *u. a.* Subgroup Decomposition of Plasmonic Resonances in Hybrid Oligomers: Modeling the Resonance Lineshape. *Nano Letters* **12**, 2101–2106. doi:[10.1021/nl3003683](https://doi.org/10.1021/nl3003683) (2012) (siehe S. 87).
181. Ögüt, B. *u. a.* Toroidal Plasmonic Eigenmodes in Oligomer Nanocavities for the Visible. *Nano Letters* **12**, 5239–5244. doi:[10.1021/nl302418n](https://doi.org/10.1021/nl302418n) (2012) (siehe S. 87).
182. Chuntunov, L. *u. a.* Trimeric Plasmonic Molecules: The Role of Symmetry. *Nano Letters* **11**, 2440–2445. doi:[10.1021/nl2008532](https://doi.org/10.1021/nl2008532) (2011) (siehe S. 87).
183. Luk'yanchuk, B. *u. a.* The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials. *Nature Materials* **9**, 707–715. doi:[10.1038/nmat2810](https://doi.org/10.1038/nmat2810) (2010) (siehe S. 87).
184. Eichmann, H. *u. a.* Polarization-dependent high-order two-color mixing. *Physical Review A* **51**, R3414–R3417. doi:[10.1103/physrev.51.r3414](https://doi.org/10.1103/physrev.51.r3414) (1995) (siehe S. 87).
185. Baykusheva, D. *u. a.* Bicircular High-Harmonic Spectroscopy Reveals Dynamical Symmetries of Atoms and Molecules. *Physical Review Letters* **116**. doi:[10.1103/physrevlett.116.123001](https://doi.org/10.1103/physrevlett.116.123001) (2016) (siehe S. 87).
186. Reich, D. M. *u. a.* Illuminating Molecular Symmetries with Bicircular High-Order-Harmonic Generation. *Physical Review Letters* **117**. doi:[10.1103/physrevlett.117.133902](https://doi.org/10.1103/physrevlett.117.133902) (2016) (siehe S. 87).
187. Deng, H.-D. *u. a.* Single protein sensing with asymmetric plasmonic hexamer via Fano resonance enhanced two-photon luminescence. *Nanoscale* **7**, 20405–20413. doi:[10.1039/c5nr04118j](https://doi.org/10.1039/c5nr04118j) (2015) (siehe S. 87, 108).
188. Thyagarajan, K. *u. a.* Augmenting Second Harmonic Generation Using Fano Resonances in Plasmonic Systems. *Nano Letters* **13**, 1847–1851. doi:[10.1021/nl400636z](https://doi.org/10.1021/nl400636z) (2013) (siehe S. 87, 108).
189. Grinblat, G. *u. a.* High-Efficiency Second Harmonic Generation from a Single Hybrid ZnO Nanowire/Au Plasmonic Nano-Oligomer. *Nano Letters* **14**, 6660–6665. doi:[10.1021/nl503332f](https://doi.org/10.1021/nl503332f) (2014) (siehe S. 87, 108).
190. Liu, S.-D. *u. a.* Polarization-Independent Multiple Fano Resonances in Plasmonic Nonamers for Multimode-Matching Enhanced Multiband Second-Harmonic Generation. *ACS Nano* **10**, 1442–1453. doi:[10.1021/acsnano.5b06956](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06956) (2016) (siehe S. 87).
191. Shcherbakov, M. R. *u. a.* Nonlinear Interference and Tailorable Third-Harmonic Generation from Dielectric Oligomers. *ACS Photonics* **2**, 578–582. doi:[10.1021/acsp Photonics.5b00065](https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.5b00065) (2015) (siehe S. 87).

192. Zhang, Y. *u. a.* Coherent Fano resonances in a plasmonic nanocluster enhance optical four-wave mixing. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **110**, 9215–9219. doi:[10.1073/pnas.1220304110](https://doi.org/10.1073/pnas.1220304110) (2013) (siehe S. 87).
193. Novotny, L. *u. a.* Longitudinal Field Modes Probed by Single Molecules. *Physical Review Letters* **86**, 5251–5254. doi:[10.1103/physrevlett.86.5251](https://doi.org/10.1103/physrevlett.86.5251) (2001) (siehe S. 87).
194. Failla, A. V. *u. a.* Orientational Imaging of Subwavelength Au Particles with Higher Order Laser Modes. *Nano Letters* **6**, 1374–1378. doi:[10.1021/nl0603404](https://doi.org/10.1021/nl0603404) (2006) (siehe S. 87).
195. Yoshiki, K. *u. a.* Second-Harmonic-Generation Microscopy Using Excitation Beam with Controlled Polarization Pattern to Determine Three-Dimensional Molecular Orientation. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, L1066–L1068. doi:[10.1143/jjap.44.L1066](https://doi.org/10.1143/jjap.44.L1066) (2005) (siehe S. 87).
196. Bautista, G. *u. a.* Second-Harmonic Generation Imaging of Metal Nano-Objects with Cylindrical Vector Beams. *Nano Letters* **12**, 3207–3212. doi:[10.1021/nl301190x](https://doi.org/10.1021/nl301190x) (2012) (siehe S. 87, 100).
197. Bautista, G. *u. a.* Second-Harmonic Generation Imaging of Semiconductor Nanowires with Focused Vector Beams. *Nano Letters* **15**, 1564–1569. doi:[10.1021/nl503984b](https://doi.org/10.1021/nl503984b) (2015) (siehe S. 87).
198. Sancho-Parramon, J. *u. a.* Dark Modes and Fano Resonances in Plasmonic Clusters Excited by Cylindrical Vector Beams. *ACS Nano* **6**, 8415–8423. doi:[10.1021/nn303243p](https://doi.org/10.1021/nn303243p) (2012) (siehe S. 87, 108).
199. Gómez, D. E. *u. a.* The Dark Side of Plasmonics. *Nano Letters* **13**, 3722–3728. doi:[10.1021/nl401656e](https://doi.org/10.1021/nl401656e) (2013) (siehe S. 87, 108).
200. Bao, Y. *u. a.* Magnetic Plasmonic Fano Resonance at Optical Frequency. *Small* **11**, 2177–2181. doi:[10.1002/smll.201402989](https://doi.org/10.1002/smll.201402989) (2015) (siehe S. 87).
201. Bao, Y. *u. a.* Plasmonic Toroidal Dipolar Response under Radially Polarized Excitation. *Scientific Reports* **5**. doi:[10.1038/srep11793](https://doi.org/10.1038/srep11793) (2015) (siehe S. 87).
202. Hentschel, M. *u. a.* Plasmonic oligomers in cylindrical vector light beams. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **4**, 57–65. doi:[10.3762/bjnano.4.6](https://doi.org/10.3762/bjnano.4.6) (2013) (siehe S. 88).
203. Jäger, S. *u. a.* Au Nanotip as Luminescent Near-Field Probe. *Nano Letters* **13**, 3566–3570. doi:[10.1021/nl401173g](https://doi.org/10.1021/nl401173g) (2013) (siehe S. 88).
204. Yanai, A. *u. a.* Near- and Far-Field Properties of Plasmonic Oligomers under Radially and Azimuthally Polarized Light Excitation. *ACS Nano* **8**, 4969–4974. doi:[10.1021/nn501031t](https://doi.org/10.1021/nn501031t) (2014) (siehe S. 88, 108).

205. Bautista, G. *u. a.* Collective Effects in Second-Harmonic Generation from Plasmonic Oligomers. *Nano Letters* **18**, 2571–2580. doi:[10.1021/acs.nanolett.8b00308](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00308) (2018) (siehe S. [88](#), [90–92](#), [94](#), [97](#), [99–101](#), [103](#), [104](#), [106](#), [107](#), [109](#)).
206. Ghenuche, P. *u. a.* Spectroscopic Mode Mapping of Resonant Plasmon Nanoantennas. *Physical Review Letters* **101**. doi:[10.1103/physrevlett.101.116805](https://doi.org/10.1103/physrevlett.101.116805) (2008) (siehe S. [91](#)).
207. Hubert, C. *u. a.* Role of surface plasmon in second harmonic generation from gold nanorods. *Applied Physics Letters* **90**, 181105. doi:[10.1063/1.2734503](https://doi.org/10.1063/1.2734503) (2007) (siehe S. [93](#)).
208. Berthelot, J. *u. a.* Silencing and enhancement of second-harmonic generation in optical gap antennas. *Optics Express* **20**, 10498. doi:[10.1364/oe.20.010498](https://doi.org/10.1364/oe.20.010498) (2012) (siehe S. [102](#), [110](#)).
209. Rechberger, W. *u. a.* Optical properties of two interacting gold nanoparticles. *Optics Communications* **220**, 137–141. doi:[10.1016/s0030-4018\(03\)01357-9](https://doi.org/10.1016/s0030-4018(03)01357-9) (2003) (siehe S. [104](#), [105](#)).
210. Aizpurua, J. *u. a.* Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy. *Physical Review B* **71**. doi:[10.1103/physrevb.71.235420](https://doi.org/10.1103/physrevb.71.235420) (2005) (siehe S. [104](#), [105](#)).
211. Tabor, C. *u. a.* Effect of Orientation on Plasmonic Coupling between Gold Nanorods. *ACS Nano* **3**, 3670–3678. doi:[10.1021/nn900779f](https://doi.org/10.1021/nn900779f) (2009) (siehe S. [104](#), [105](#)).
212. Rahmani, M. *u. a.* Nonlinear Symmetry Breaking in Symmetric Oligomers. *ACS Photonics* **4**, 454–461. doi:[10.1021/acsphotonics.6b00902](https://doi.org/10.1021/acsphotonics.6b00902) (2017) (siehe S. [108](#)).
213. Dadap, J. I. *u. a.* Second-Harmonic Rayleigh Scattering from a Sphere of Centrosymmetric Material. *Physical Review Letters* **83**, 4045–4048. doi:[10.1103/physrevlett.83.4045](https://doi.org/10.1103/physrevlett.83.4045) (1999) (siehe S. [108](#)).
214. Harris, N. *u. a.* Plasmonic Resonances of Closely Coupled Gold Nanosphere Chains. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 2784–2791. doi:[10.1021/jp8083869](https://doi.org/10.1021/jp8083869) (2009) (siehe S. [110](#)).
215. Jones, S. T. *u. a.* Gold Nanorods with Sub-Nanometer Separation using Cucurbit[n]uril for SERS Applications. *Small* **10**, 4298–4303. doi:[10.1002/smll.201401063](https://doi.org/10.1002/smll.201401063) (2014) (siehe S. [110](#)).
216. Falcone, F. *u. a.* Babinet Principle Applied to the Design of Metasurfaces and Metamaterials. *Physical Review Letters* **93**. doi:[10.1103/physrevlett.93.197401](https://doi.org/10.1103/physrevlett.93.197401) (Nov. 2004) (siehe S. [113](#)).
217. Zentgraf, T. *u. a.* Babinet's principle for optical frequency metamaterials and nanoantennas. *Physical Review B* **76**. doi:[10.1103/physrevb.76.033407](https://doi.org/10.1103/physrevb.76.033407) (Juli 2007) (siehe S. [113](#)).

218. Meinzer, N. *u. a.* Plasmonic meta-atoms and metasurfaces. *Nature Photonics* **8**, 889–898. doi:[10.1038/nphoton.2014.247](https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.247) (Nov. 2014) (siehe S. [113](#)).
219. Huck, C. *u. a.* Plasmonic Enhancement of Infrared Vibrational Signals: Nanoslits versus Nanorods. *ACS Photonics* **2**, 1489–1497. doi:[10.1021/acsphotonics.5b00390](https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00390) (Sep. 2015) (siehe S. [113](#)).
220. Horák, M. *u. a.* Limits of Babinet’s principle for solid and hollow plasmonic antennas. *Scientific Reports* **9**. doi:[10.1038/s41598-019-40500-1](https://doi.org/10.1038/s41598-019-40500-1) (März 2019) (siehe S. [113](#)).
221. Manfrinato, V. R. *u. a.* Resolution Limits of Electron-Beam Lithography toward the Atomic Scale. *Nano Letters* **13**, 1555–1558. doi:[10.1021/nl304715p](https://doi.org/10.1021/nl304715p) (März 2013) (siehe S. [115](#)).
222. Chen, Y. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review. *Microelectronic Engineering* **135**, 57–72. doi:[10.1016/j.mee.2015.02.042](https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.02.042) (März 2015) (siehe S. [115](#)).
223. Ul-Hamid, A. in *A Beginners’ Guide to Scanning Electron Microscopy* 129–180 (Springer International Publishing, 2018). doi:[10.1007/978-3-319-98482-7_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7_4) (siehe S. [115](#)).
224. Brodusch, N. *u. a.* in *Field Emission Scanning Electron Microscopy* 37–46 (Springer Singapore, Sep. 2017). doi:[10.1007/978-981-10-4433-5_4](https://doi.org/10.1007/978-981-10-4433-5_4) (siehe S. [115](#)).
225. Ward, B. W. *u. a.* Helium ion microscope: A new tool for nanoscale microscopy and metrology. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **24**, 2871. doi:[10.1116/1.2357967](https://doi.org/10.1116/1.2357967) (2006) (siehe S. [115](#)).
226. Müller, E. W. Das Feldionenmikroskop. *Zeitschrift für Physik* **131**, 136–142. doi:[10.1007/bf01329651](https://doi.org/10.1007/bf01329651) (1951) (siehe S. [115](#)).
227. Bell, D. C. *u. a.* Precision cutting and patterning of graphene with helium ions. *Nanotechnology* **20**, 455301. doi:[10.1088/0957-4484/20/45/455301](https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/45/455301) (2009) (siehe S. [116](#)).
228. Thiele, C. *u. a.* Fabrication of carbon nanotube nanogap electrodes by helium ion sputtering for molecular contacts. *Applied Physics Letters* **104**, 103102. doi:[10.1063/1.4868097](https://doi.org/10.1063/1.4868097) (2014) (siehe S. [116](#)).
229. Wang, Y. *u. a.* Ultrafast Nonlinear Control of Progressively Loaded, Single Plasmonic Nanoantennas Fabricated Using Helium Ion Milling. *Nano Letters* **13**, 5647–5653. doi:[10.1021/nl403316z](https://doi.org/10.1021/nl403316z) (2013) (siehe S. [116](#)).
230. Kollmann, H. *u. a.* Toward Plasmonics with Nanometer Precision: Nonlinear Optics of Helium-Ion Milled Gold Nanoantennas. *Nano Letters* **14**, 4778–4784. doi:[10.1021/nl5019589](https://doi.org/10.1021/nl5019589) (2014) (siehe S. [116](#)).

231. Chen, Y. *u. a.* Rapid Focused Ion Beam Milling Based Fabrication of Plasmonic Nanoparticles and Assemblies via “Sketch and Peel” Strategy. *ACS Nano* **10**, 11228–11236. doi:[10.1021/acsnano.6b06290](https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06290) (2016) (siehe S. [117](#)).
232. Garcíea-Etxarri, A. *u. a.* A combination of concave/convex surfaces for field-enhancement optimization: the indented nanocone. *Optics Express* **20**, 25201. doi:[10.1364/oe.20.025201](https://doi.org/10.1364/oe.20.025201) (2012) (siehe S. [117](#)).
233. Rishton, S. A. *u. a.* Point exposure distribution measurements for proximity correction in electron beam lithography on a sub-100 nm scale. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **5**, 135. doi:[10.1116/1.583847](https://doi.org/10.1116/1.583847) (1987) (siehe S. [125](#)).

DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation ist das Ergebnis mehrjähriger intensiver Forschung, bestehend aus Fortschritten, aber auch Rückschlägen. Forschung, bedeutet auch immer intensive Diskussionen, Zusammenarbeit und Unterstützung durch Kollegen. Deshalb möchte ich zum Abschluss dieser Arbeit all den Personen, die mich auf diesen Weg begleitet haben, bedanken:

- Monika Fleischer für die Betreuung während meiner Promotion und mir die Freiheit ließ auch eigene Ideen umzusetzen.
- Yannik Meyer für die Begutachtung meiner Dissertation.
- Dieter P. Kern für die vielen Tips, das Nano-Grillen und Finanzierung meiner zwei Teilnahmen an den 3-Beams-Konferenzen.
- Martti Kauranen und Godofredo Bautista für die tolle und fruchtbare Zusammenarbeit.
- Simon für die Programmierung diverser Programme/Skripte ohne die Vieles sehr kompliziert geworden wäre und sechs tolle Jahre voller Diskussionen und Spaß.
- Annika für die vielen Diskussionen und ihre penible Art auch mal Dinge zu hinterfragen.
- Jonas, Lars und Timo, die abwechselnd unser Büro-Trio ergänzten und frischen Schwung in das beste Büro auf der Morgenstelle brachten.
- Den zahlreichen Kollegen mit denen ich die letzten Jahre zusammenarbeiten durfte.
- Ralf und Bertram für die tägliche Unterstützung der Arbeit im Labor.
- Der Elektronik- und Feinmechanikwerkstatt für die Unterstützung und Herstellung allerlei Hilfsmittel.
- Max, Benni, Dominik, Kobi, Leo und Manu, die das Studium erträglich gemacht haben.