

---

# Quantitative optische Spektroskopie einzelner metallischer Nanostrukturen

---

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Martin Husnik  
aus Pforzheim

---

Tag der mündlichen Prüfung:	25.10.2013
Referent:	Prof. Dr. Martin Wegener
Korreferent:	Prof. Dr. Kurt Busch



# Inhaltsverzeichnis

<b>Publikationen</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Elektromagnetische Wellen . . . . .	5
2.2 Drude-Modell . . . . .	8
2.3 Gauß'scher Strahl . . . . .	10
2.4 Grundlagen der Streutheorie einzelner Nanostrukturen . . . . .	13
2.5 Oszillatormodell für Extinktion, Streuung und Absorption . . . . .	17
2.6 Mie-Streuung . . . . .	19
2.6.1 Herleitung der Mie-Theorie . . . . .	20
2.6.2 Dipolartige Nanostrukturen . . . . .	23
2.7 Partikelplasmonen . . . . .	24
2.8 Optische Antennen . . . . .	26
2.8.1 Grundlagen optischer Antennen . . . . .	27
2.8.2 Verschiedene Nanoantennentypen . . . . .	28
2.8.3 Anwendungen optischer Antennen . . . . .	33
<b>3 Herstellung einzelner Nanostrukturen</b>	<b>35</b>
3.1 Elektronenstrahlolithografie . . . . .	35
3.1.1 Probenvorbereitung . . . . .	36
3.1.2 Schreibprozess . . . . .	37
3.1.3 Probenweiterverarbeitung . . . . .	38
3.2 Probendesign . . . . .	39
3.3 Alternative Herstellungsmethoden . . . . .	40
3.3.1 Chemische Synthese . . . . .	40
3.3.2 Ionenstrahlbearbeitung von monokristallinen Goldfilmen . . . . .	41
<b>4 Experimentelle Charakterisierung einzelner Nanostrukturen</b>	<b>43</b>
4.1 Herkömmliche Fernfeld-Spektroskopiemethoden . . . . .	44
4.1.1 Streuung . . . . .	44
4.1.2 Absorption . . . . .	46
4.1.3 Extinktion . . . . .	47

4.2	Simultane quantitative Messung von Streuung, Absorption und Extinktion einer einzelnen Nanostruktur im Fernfeld . . . . .	49
4.2.1	Grundlagen des Experiments . . . . .	50
4.2.2	Nanostruktur in einem Gauß'schen Fokus . . . . .	53
4.2.3	Nanostruktur außerhalb des Gauß'schen Fokus . . . . .	55
4.2.4	Abschließende Analyse . . . . .	57
4.2.5	Experimenteller Aufbau . . . . .	62
4.3	Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EEVS) . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Ergebnisse der Spektroskopie einzelner metallischer Nanostrukturen</b>	<b>71</b>
5.1	Von Rohdaten zum Wirkungsquerschnitt . . . . .	71
5.1.1	Einfluss des Substrats . . . . .	72
5.1.2	Relatives differenzielles Signal . . . . .	73
5.1.3	Streuamplitude . . . . .	74
5.2	Verschiedene Geometrien von Nanoantennen . . . . .	75
5.2.1	Übergang von einer Stabantenne zu einem „Split-ring resonator“ .	75
5.2.2	Übergang von einer Stabantenne zu einer quadratischen Antenne .	79
5.2.3	Doppelstab- und „Bowtie“-Antenne . . . . .	81
5.2.4	Doppeldrahtantenne . . . . .	84
5.3	Verschiedene Antennenmaterialien . . . . .	89
5.4	Vergleich der EEVS mit der optischen Spektroskopie . . . . .	91
5.5	Fehlerquellen und Limitierung . . . . .	96
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>99</b>
	<b>Literatur</b>	<b>103</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>113</b>

# Publikationen

**Teile dieser Arbeit wurden bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht:**

- M. Husnik, M. W. Klein, N. Feth, M. König, J. Niegemann, K. Busch, S. Linden und M. Wegener. „Absolute extinction cross-section of individual magnetic split-ring resonators“. In: *Nature Photon.* 2 (2008), S. 614.
- M. Husnik, S. Linden, R. Diehl, J. Niegemann, K. Busch und M. Wegener. „Quantitative Experimental Determination of Scattering and Absorption Cross-Section Spectra of Individual Optical Metallic Nanoantennas“. In: *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012), S. 233902.
- M. Husnik, F. von Cube, S. Irsen, S. Linden, J. Niegemann, K. Busch und M. Wegener. „Comparison of electron energy-loss and quantitative optical spectroscopy on individual optical gold antennas“. In: *Nanophotonics* 2 (2013), S. 241.
- M. Husnik, J. Niegemann, K. Busch und M. Wegener. „Quantitative spectroscopy on individual wire, slot, bow-tie, rectangular, and square-shaped optical antennas“. In: *Opt. Lett.*, akzeptiert (2013).

**Teile dieser Arbeit wurden bereits bei einer wissenschaftlichen Zeitschrift eingereicht:**

- S. Weitemeyer, M. Husnik und M. Wegener. „Observation of unusual absorption and scattering cross-section line shapes of individual optical double-wire antennas“. Eingereicht (2013).

**Teile dieser Arbeit wurden bereits auf wissenschaftlichen Konferenzen präsentiert (nur eigene Vorträge):**

- M. Husnik, N. Feth, M. W. Klein, M. König, J. Niegemann, K. Busch, S. Linden und M. Wegener. „Spectroscopy of Individual “Artificial Atoms”“. *DPG-Frühjahrstagung*, Dresden, Deutschland, 2009.
- M. Husnik, N. Feth, M. König, J. Niegemann, K. Busch, S. Linden und M. Wegener. „Spectroscopy of Individual “Artificial Atoms”“. *Erice school 2009*, Erice, Italien, 2009.

- M. Husnik, S. Linden, R. Diehl, J. Niegemann, K. Busch und M. Wegener. „Quantitative measurement of scattering and absorption cross-sections of individual nano-objects“. *DPG-Frühjahrstagung*, Berlin, Deutschland, 2012.
- M. Husnik, S. Linden, R. Diehl, J. Niegemann, K. Busch und M. Wegener. „Quantitative measurement of scattering and absorption cross-sections of individual metal nano-antennas“. *CLEO: QELS-Fundamental Science*, San Jose, Vereinigte Staaten von Amerika, 2012.

**Zusätzliche in einer wissenschaftlichen Zeitschrift veröffentlichte Arbeit:**

- N. Feth, M. König, M. Husnik, K. Stannigel, J. Niegemann, K. Busch, M. Wegener und S. Linden. „Electromagnetic interaction of split-ring resonators: The role of separation and relative orientation“. In: *Opt. Express* 18 (2010), S. 6545.

# 1 Einleitung

*„Omnium rerum principia parva sunt“*

*„Der Ursprung aller Dinge ist klein“*

---

*(Marcus Tullius Cicero)*

Die außergewöhnlichen Eigenschaften von Nanostrukturen wurden bereits von mehreren frühen Hochkulturen genutzt. So entwickelte sich im alten Ägypten schon im dritten Jahrtausend vor Christus die Fähigkeit, eine beständige blaue Farbe aus Nanoblättern von Cuprorivait ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) herzustellen [1]. Im vierten Jahrhundert nach Christus begannen die Römer, ein je nach Beleuchtung rubinrot oder grünlich-gelblich schimmerndes Glas herzustellen. Dies erreichten sie, indem sie das Glas mit Gold- und Silbernanostrukturen, die auch als Nanoantennen angesehen werden können, anreicherten. Ein bekanntes Beispiel für eine solche Glasarbeit ist der Lycurgus-Pokal, der im Britischen Museum in London zu sehen ist [2]. Aber auch in Mittelamerika nutzten die Mayas metallische Nanostrukturen, um ihrer berühmten Farbe Maya-Blau einen besonderen Glanz zu verleihen. Die Mischung eines speziellen Tons mit Indigoblau wurde hierfür auf einen Silicatuntergrund mit eingeschlossenen metallischen Nanostrukturen aufgetragen [3].

Ab dem 17. Jahrhundert wurden die Techniken zur Synthese von kolloidalem Gold und der damit verbundenen Herstellung rubinrot gefärbter Gläser immer weiter verfeinert. Aber wussten die Menschen damals bereits etwas über die speziellen Eigenschaften der von ihnen verwendeten Nanostrukturen? Diese Frage kann ganz klar mit Nein beantwortet werden. Ihre fantastischen Arbeiten basierten rein auf Erfahrung, Neugierde und Zufällen.

Dass die rubinrote Farbe kolloidaler Goldlösungen mit der Größe der Goldstrukturen zusammenhängen könnte, vermutete als Erster Michael Faraday bei seinen umfangreichen Arbeiten zur Synthese von kolloidalem Gold vor rund 150 Jahren [4, 5]. Doch es dauerte noch fast 50 Jahre, bis Richard Zsigmondy zusammen mit Henry Siedentopf das Ultramikroskop entwickelte [6]. Erst mit dieser Art Dunkelfeldmikroskop konnten sie einzelne Nanostrukturen in einer kolloidalen Lösung identifizieren und deren optische Eigenschaften untersuchen. Diese Erfindung kann als Meilenstein auf dem Weg zur Nanotechnologie angesehen werden, da es erstmals möglich war, die einzelnen „Bausteine“ von Nanomaterialien optisch zu charakterisieren [7]. Denn nur, wenn man die grundlegenden Eigenschaften der Bestandteile von Materialien kennt und

versteht, kann man diese gezielt verbessern und weiterentwickeln. Ensemblemessungen sind hierzu oftmals ungeeignet, denn bei Nanostrukturen treten immer kleine Variationen in Form und Größe auf. Auch können die optischen Eigenschaften bei Ensembles von Nanostrukturen durch Wechselwirkungseffekte beeinflusst werden. Daher ist es wichtig, einzelne Nanostrukturen untersuchen zu können.

In den auf Zsigmondys Arbeit folgenden Jahrzehnten wurden weitere Methoden zur Charakterisierung von Nanostrukturen entwickelt. Zu nennen sind hier die Elektronenstrahlmikroskopie [8], die Rastertunnelmikroskopie [9] und die Rasterkraftmikroskopie [10]. Mit den beiden letztgenannten Techniken kann sogar eine atomare Auflösung erreicht werden. Um die oben vorgestellten antiken Nanomaterialien zu „entschlüsseln“, wurden alle diese Verfahren zur Analyse eingesetzt.

Ab dem Ende der 1990er-Jahre hat sich die Nanotechnologie durch die immer besser werdenden Möglichkeiten zur Herstellung von Nanostrukturen, etwa durch die Elektronenstrahlithografie, rasant entwickelt. Auf einmal war es möglich, Konzepte aus der Radio- und Mikrowellentechnik in die Optik zu übertragen. So können zum Beispiel Antennen so sehr verkleinert werden, dass ihre Resonanzwellenlänge im nahinfraroten beziehungsweise im sichtbaren Spektralbereich liegt [11, 12]. Für solche optischen Antennen wurden viele interessante Anwendungsmöglichkeiten in der Physik, der Chemie, der Biologie und der Medizin vorgeschlagen. So werden metallische Nanoantennen bereits zur Verstärkung der Emissionsrate einzelner Moleküle [13], in der hochauflösenden Mikroskopie [14], als Bausteine von Metamaterialien [15], in der fothermischen Krebstherapie [16] oder als empfindliche Sensoren [17] eingesetzt.

Bestrahlt man eine Nanoantenne mit Licht, wandelt die Antenne Strahlung in lokalisierte elektromagnetische Energie und in Wärme um. Anders ausgedrückt bedeutet das, dass ein Teil der einfallenden Welle von der optischen Antenne gestreut und ein Teil absorbiert wird. Die Summe von Streuung und Absorption wird als Extinktion bezeichnet. Der jeweilige Anteil von Streuung und Absorption hängt sowohl von der Form, der Größe und dem Material der Nanoantenne als auch von der verwendeten Wellenlänge des Lichts ab. Je nach Anwendung ist der eine oder der andere Prozess erwünscht. So ist beispielsweise zur Verstärkung der Emissionsrate einzelner Moleküle viel Streuung erwünscht, die mit hohen lokalen Feldintensitäten einhergeht, und für die fothermische Krebstherapie viel Absorption, um die Krebszellen durch Hitze zu zerstören. Deshalb ist es von Bedeutung, einzelne Nanoantennen auf diese Eigenschaft hin charakterisieren zu können, um für jede Anwendung die passende Antenne auswählen beziehungsweise sie dafür optimieren zu können.

Infolge des Aufschwungs der Nanotechnologie durchliefen seit dem Ende der 1990er-Jahre auch die optischen Fernfeld-Spektroskopiemethoden eine rapide Entwicklung [18]. Mit der Dunkelfeld-Spektroskopie können Streuquerschnittsspektren von Nanostrukturen aufgenommen werden [19]. Zur Messung ihrer Absorptionsquerschnittsspektren wurde

---

die fotothermische Spektroskopie entwickelt [20, 21] und 2004 wurde von Arbouet *et al.* eine empfindliche räumliche Modulationstechnik zur quantitativen Vermessung der Extinktionsquerschnittsspektren einzelner Nanostrukturen eingeführt [22, 23]. Vor kurzem wurde mit der quantitativen optischen Phasen-Spektroskopie eine neue Technik zur Messung absoluter Absorptionsquerschnitte vorgestellt [24]. Allerdings kann man mit keiner dieser Methoden quantitative Werte des Streuquerschnitts ermitteln. Zudem ist mit ihnen keine direkte simultane Messung von Streuung und Absorption möglich. Informationen dazu konnte man bisher nur mittels numerischer Rechnungen erhalten.

Um die oben erwähnten Einschränkungen zu überwinden, haben wir im Rahmen dieser Arbeit die empfindliche räumliche Modulationstechnik mit einem von Batchelder *et al.* entwickeltem Gleichweg-Interferometer [25] kombiniert, um so den Real- und den Imaginärteil der Streuamplitude in Vorwärtsrichtung messen zu können. Dies erlaubt es uns, erstmals das Extinktionsquerschnittsspektrum, das Streuquerschnittsspektrum und somit auch das Absorptionsquerschnittsspektrum einer einzelnen Nanostruktur direkt, simultan und quantitativ experimentell zu bestimmen. Mit dem modulierten Gleichweg-Interferometer sollen verschiedene Typen von Nanoantennen untersucht werden und die Ergebnisse dieser Fernfeld-Spektroskopiemethode mit denen der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EEVS), die sich gut zur Untersuchung von elektromagnetischen Nahfeldern eignet, verglichen werden.

## Aufbau der Arbeit

Kapitel 2 beinhaltet eine Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen, auf denen diese Arbeit basiert. Dabei liegt der Fokus auf den Theorien und Modellen, die die Wechselwirkung von Licht mit einer einzelnen metallischen Nanostruktur beschreiben. Ebenfalls werden verschiedene Typen optischer Antennen und ihre Einsatzmöglichkeiten vorgestellt.

Der Herstellungsprozess einzelner metallischer Nanostrukturen auf 30 nm dünnen Siliziumnitrid-Membranen ohne Verwendung einer Adhäsionsschicht wird in Kapitel 3 vorgestellt. Zusätzlich wird hier auch kurz auf alternative Herstellungsmethoden von Nanostrukturen eingegangen.

In Kapitel 4 werden zuerst die aktuellen, herkömmlichen Fernfeld-Spektroskopietechniken vorgestellt. Dann wird ausführlich die von uns neu entwickelte Spektroskopiemethode diskutiert, die auf der Kombination der empfindlichen räumlichen Modulationstechnik mit einem Gleichweg-Interferometer basiert. Mit ihr können wir direkt, simultan und quantitativ die Extinktions-, die Streu- und somit auch die Absorptionsquerschnittsspektren einzelner dipolartig abstrahlender Nanostrukturen vermessen. Mit der EEVS wird darüber hinaus auch eine Technik zur Untersuchung der Nahfelder einer Nanostruktur vorgestellt.

Die Ergebnisse unserer spektroskopischen Untersuchungen werden in Kapitel 5 präsentiert. Es werden die quantitativen optischen Spektren von Nanoantennen verschiedener Geometrien und Materialien vorgestellt und miteinander verglichen. Auch werden die bisher einzigartigen experimentellen Ergebnisse mit numerischen Rechnungen verglichen, die auf der „discontinuous Galerkin time-domain“-Methode basieren. Zudem werden die gemessenen Resonanzpositionen der optischen mit denen der EEV-Spektroskopie verglichen.

Abschließend werden in Kapitel 6 die Resultate dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Anwendungs- und Entwicklungsmöglichkeiten des modulierten Gleichweg-Interferometers gegeben.

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit erläutert. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf der Beschreibung der Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einer metallischen Nanostruktur. Zu diesem Zweck werden das Verhalten von Metallen bei optischen Frequenzen, die Eigenschaften Gauß'scher Strahlen und das Verhalten von Nanostrukturen bei der Beleuchtung mit einer ebenen Welle diskutiert. Mit der Mie-Theorie wird eine Methode zur analytischen Lösung des Problems der Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einer sphärischen Nanostruktur präsentiert. Außerdem werden ein Oszillator-Modell zur Beschreibung der Extinktion, der Streuung und der Absorption eines Punktdipols und das Modell des Partikelplasmons eingeführt. Abschließend wird ausführlich über optische Antennen berichtet.

Der an ausführlichen Herleitungen und Details interessierte Leser sei auf die bekannten Lehrbücher der Nanooptik [26, 27] und der Streutheorie [28] sowie auf die Reviews über optische Antennen [11, 12] verwiesen.

### 2.1 Elektromagnetische Wellen

1864 veröffentlichte James Clerk Maxwell seine Theorie zu der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen und deren Wechselwirkung mit Materie [29]. Seine vier berühmten Gleichungen bilden die theoretische Grundlage der Optik. Die Existenz der von Maxwell vorhergesagten elektromagnetischen Wellen wurde schließlich 1887 von Heinrich Hertz experimentell bestätigt. In diesem Abschnitt werden kurz die Maxwell-Gleichungen und die Eigenschaften elektromagnetischer Wellen besprochen.

## Maxwell-Gleichungen

In differenzieller Form und in SI-Einheiten lauten die Maxwell-Gleichungen wie folgt:

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

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

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

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

Dabei ist  $\mathbf{D}$  die dielektrische Verschiebung,  $\mathbf{B}$  die magnetische Induktion,  $\mathbf{E}$  die elektrische Feldstärke,  $\mathbf{H}$  die magnetische Feldstärke,  $\rho$  die Ladungsdichte und  $\mathbf{j}$  die Stromdichte.

Die Polarisation  $\mathbf{P}$  und die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  eines Materials verbinden die makroskopischen Felder  $\mathbf{D}$  mit  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{H}$  mit  $\mathbf{B}$ ,

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

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

wobei  $\epsilon_0$  die dielektrische Feldkonstante und  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante ist.

Im Folgenden wird ein lineares und isotropes Medium (die optischen Eigenschaften sind unabhängig von der Richtung) angenommen. Das elektrische Feld  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  kann als Überlagerung monochromatischer Felder der Form

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \varphi) \quad (2.7)$$

dargestellt werden [26], mit  $\mathbf{k}$  als dem Wellenvektor und  $\omega$  als der Kreisfrequenz. Daraus folgernd lauten die Materialgleichungen (2.5) und (2.6) im Frequenzraum für ein nicht chirales Material wie folgt [26, 27]:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon_0 \epsilon(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \quad (2.8)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = \mu_0 \mu(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.9)$$

Diese Gleichungen beschreiben die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einem Medium. Die dielektrische Funktion  $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$  und die magnetische Permeabilität  $\mu(\mathbf{k}, \omega)$  sind die effektiven Materialparameter. Bei nicht magnetischen Materialien beträgt die magnetische Permeabilität  $\mu = 1$ . Ist die Wellenlänge  $\lambda$  deutlich größer als die charakteristischen Dimensionen des Mediums, wie beispielsweise die Größe der Einheitszelle oder die mittlere freie Weglänge der Elektronen, kann man die allgemeine Form der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$  auf die lokale Form  $\epsilon(\mathbf{k} = 0, \omega) = \epsilon(\omega)$

vereinfachen [27]. Gewöhnlich ist die dielektrische Funktion eine komplexe Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$ :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega). \quad (2.10)$$

Diese Abhängigkeit der Materialparameter von der Frequenz wird als Dispersion bezeichnet.

## Wellengleichung

Nachfolgend werden die Eigenschaften einer elektromagnetischen Welle untersucht. Es wird ein lineares, homogenes und isotropes Medium angenommen. Unter Verwendung der Maxwell-Gleichungen (2.1)–(2.4) lassen sich die Wellengleichung des elektrischen Feldes

$$(\nabla^2 + \epsilon_0\mu_0\omega^2\epsilon\mu) \mathbf{E} = 0 \quad (2.11)$$

und die der magnetischen Induktion

$$(\nabla^2 + \epsilon_0\mu_0\omega^2\epsilon\mu) \mathbf{B} = 0 \quad (2.12)$$

herleiten. Eine Lösung der Wellengleichungen sind ebene Wellen:<sup>1</sup>

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}, \quad (2.13)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}. \quad (2.14)$$

Diese sind dadurch definiert, dass ihre Wellenfronten Ebenen sind, die senkrecht zur Ausbreitungsrichtung  $\mathbf{k}$  stehen.

Mit obigen Gleichungen kann man die allgemeine Dispersionsrelation

$$k = n(\omega) \frac{\omega}{c_0} \quad (2.15)$$

zeigen, wobei  $c_0 = \sqrt{1/(\epsilon_0\mu_0)}$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und  $n(\omega)$  der komplexe Brechungsindex ist:

$$n(\omega) = \tilde{n}(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon\mu}. \quad (2.16)$$

Für ein nicht magnetisches Material sind die dielektrische Funktion und der Brechungsindex folgendermaßen miteinander verknüpft:

$$\epsilon_1 = \tilde{n}^2 - \kappa^2, \quad (2.17)$$

$$\epsilon_2 = 2\tilde{n}\kappa, \quad (2.18)$$

<sup>1</sup>Im Folgenden wird die komplexe Schreibweise verwendet; physikalisch relevant ist aber nur der Realteil.

wobei  $\kappa$  als der Extinktionskoeffizient definiert ist.

Setzt man nun die ebene Welle (2.13) in die dritte Maxwell-Gleichung (2.3) ein, wird ersichtlich, dass  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$  senkrecht aufeinander stehen und ein rechtshändiges Dreibein bilden:

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \omega \mathbf{B}(\mathbf{r}, t). \quad (2.19)$$

Die Schwingungsebenen des elektrischen Feldes  $\mathbf{E}$  und des magnetischen Feldes  $\mathbf{B}$  stehen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, die im Allgemeinen durch den Wellenvektor  $\mathbf{k}$  gegeben ist.

Die Energiestromdichte der elektromagnetischen Welle wird durch den Poynting-Vektor beschrieben [26]:

$$\mathbf{S} = (\mathbf{E} \times \mathbf{H}). \quad (2.20)$$

Sie zeigt also im Allgemeinen in dieselbe Richtung wie der Wellenvektor (für nicht negative  $n$ ). Der bedeutsame zeitliche Mittelwert des Poynting-Vektors,<sup>2</sup> der die Leistungsstromdichte beschreibt, lautet:

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*). \quad (2.21)$$

## 2.2 Drude-Modell

Die optischen Eigenschaften von Metallen wurden erstmals Ende des 19. Jahrhunderts von Paul Drude beschrieben [30]. Sein Modell erläutert das Verhalten eines freien Elektronengases, das von einem äußeren Feld angeregt wird. Es gilt für Frequenzen unterhalb des sichtbaren Spektralbereichs, denn bei höheren Frequenzen treten Interbandübergänge mit erhöhter Absorption auf, die nicht mit dem Drude-Modell beschrieben werden können. Das Drude-Modell nimmt ein freies Elektronengas vor dem Hintergrund positiv geladener Ionen an. Unter dem Einfluss einer elektromagnetischen Welle beginnen die Elektronen zu oszillieren. Die Elektronenbewegung wird jedoch durch Stöße mit einer Dämpfung  $\gamma$ , die auch als charakteristische Kollisionsfrequenz bezeichnet wird, gedämpft. Beim Drude-Modell werden einige Aspekte der Bandstruktur in der effektiven optischen Elektronenmasse  $m^*$  berücksichtigt; die Einflüsse der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen werden vernachlässigt [27].

Unter dem Einfluss eines externen elektrischen Feldes  $\mathbf{E}$  kann folgende Bewegungsgleichung für ein Elektron aufgestellt werden:

$$m^* \ddot{\mathbf{x}} + m^* \gamma \dot{\mathbf{x}} = -e \mathbf{E}. \quad (2.22)$$

---

<sup>2</sup>Ab hier wird  $\mathbf{S}$  als der zeitliche Mittelwert des Poynting-Vektors verwendet.

Das antreibende elektrische Feld sei zeitabhängig:  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ . Damit erhält man folgende Lösung der Bewegungsgleichung eines Elektrons:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m^*(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (2.23)$$

Diese beinhaltet auch die Phasenverschiebung zwischen dem antreibenden und dem resultierenden Feld [27]. Die makroskopische Polarisation  $\mathbf{P} = -nex$  lässt sich dann folgendermaßen schreiben:

$$\mathbf{P} = -\frac{ne^2}{m^*(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}, \quad (2.24)$$

wobei  $n$  für die Anzahldichte des freien Elektronengases steht. Setzt man dieses Ergebnis in Gleichung 2.5 ein, erhält man für die dielektrische Verschiebung

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E}. \quad (2.25)$$

Dabei ist

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad (2.26)$$

als die Plasmafrequenz des freien Elektronengases definiert. Aus Gleichung 2.25 lässt sich das gewünschte Ergebnis, die dielektrische Funktion eines Drude-Metalls

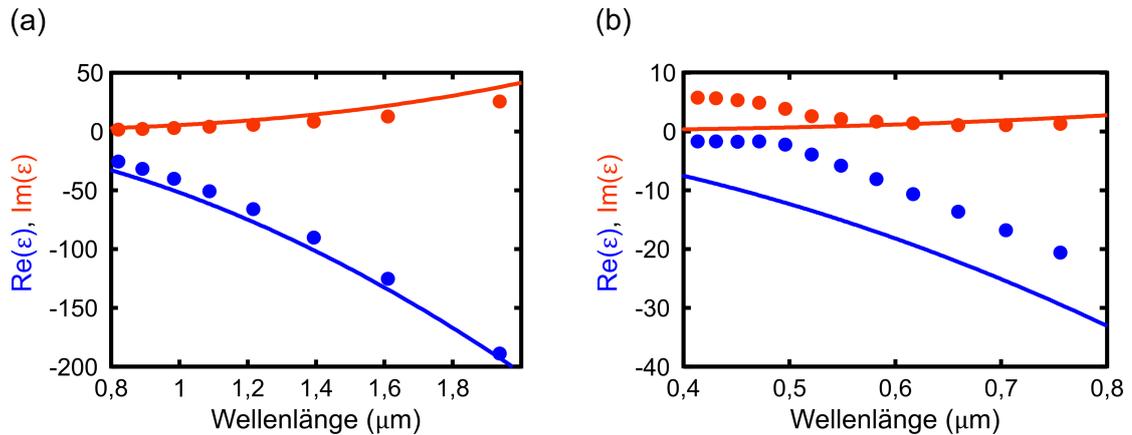
$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (2.27)$$

direkt ablesen.

Zur besseren Beschreibung realer Metalle ist eine Erweiterung des Drude-Modells sinnvoll. So soll auch der Einfluss der ionisierten Atomkerne berücksichtigt werden. Dies führt zu einer zusätzlichen Konstante  $\epsilon_\infty$  [27]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2.28)$$

In Abbildung 2.1 sind die von Johnson und Christy experimentell bestimmten Werte des Real- und des Imaginärteils (blaue bzw. rote Punkte) der dielektrischen Funktion von Gold abgebildet [31]. Die jeweiligen Anpassungen nach dem Drude-Modell sind mit durchgezogener blauer bzw. roter Linie dargestellt ( $\omega_p = 1,38 \cdot 10^{16}$  1/s,  $\gamma = 1,89 \cdot 10^{14}$  1/s und  $\epsilon_\infty = 1$ ). Im nahinfraroten Wellenlängenbereich lässt sich Gold sehr gut mit dem Drude-Modell beschreiben (siehe Abbildung 2.1 (a)). Da Gold eine geringe Dämpfung aufweist und zusätzlich sehr oxidationsbeständig ist, eignet es sich sehr gut als Material für Nanostrukturen.



**Abbildung 2.1:** Real- (blau) und Imaginärteil (rot) der dielektrischen Funktion von Gold für zwei verschiedene Wellenlängenbereiche. Die experimentellen Werte von Johnson und Christy [31] sind als Punkte dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind Drude-Anpassungen an die experimentellen Daten. In (b) sind unterhalb einer Wellenlänge von ungefähr  $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$  die Interbandübergänge von Gold zu erkennen. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion nimmt hier zu, was von der Drude-Anpassung nicht wiedergegeben wird.

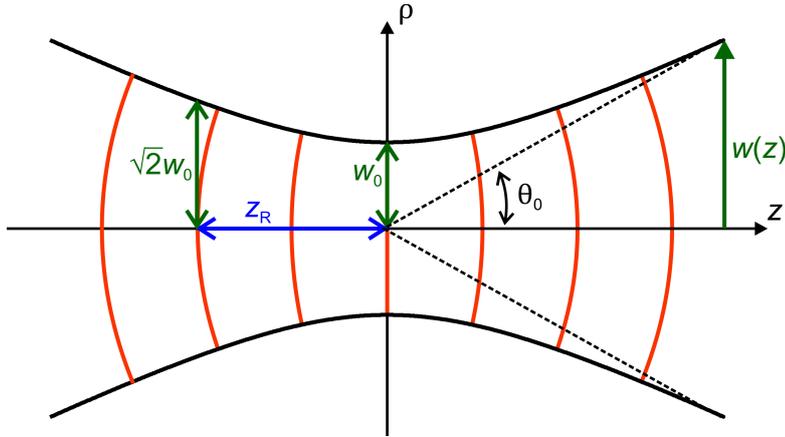
Wie bereits angesprochen treten bei Gold unterhalb einer Wellenlänge von  $0,55 \mu\text{m}$  Interbandübergänge auf (siehe Abbildung 2.1 (b)). Photonen heben Elektronen aus dem obersten gefüllten Band über die Fermikante in das niedrigste Leitungsband. Um dies zu beschreiben, wird ein Zusatzterm zur dielektrischen Funktion eingeführt. Dieser ist eine Summe von Lorentz-Oszillator-Termen der Form:  $A_i/(\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega)$  [27]. Für die meisten in dieser Arbeit untersuchten Gold-Nanostrukturen spielen Interbandübergänge jedoch keine Rolle, sodass sich das Drude-Modell gut zur Beschreibung deren metallischen Eigenschaften eignet.

## 2.3 Gauß'scher Strahl

Im Folgenden wird mit dem Gauß'schem Strahl eine in der Optik bedeutende Strahlform erläutert. Da mit ihm Laserstrahlen und Licht, das aus monomodigen Glasfasern austritt, beschrieben werden können,<sup>3</sup> spielt er bei der Beschreibung optischer Experimente eine wichtige Rolle. In Abbildung 2.2 ist ein Gauß'scher Strahl skizziert.

Unter Verwendung der paraxialen Näherung (die transversalen Wellenzahlen  $(k_x, k_y)$  sind im Vergleich zu  $k_z$  klein) und von Zylinderkoordinaten ( $\rho^2 = x^2 + y^2$ ) lautet das

<sup>3</sup>Bei einem kleinen Divergenzwinkel  $\theta_0$  des Strahls und einer guten Strahlqualität



**Abbildung 2.2:** Illustration eines Gauß'schen Strahls. In der Fokusebene verhalten sich seine Wellenfronten (rot) wie eine ebene Welle und im Fernfeld wie eine Kugelwelle.

elektrische Feld eines in  $z$ -Richtung propagierenden Gauß'schen Strahls [26]:

$$\mathbf{E}(\rho, z) = \mathbf{E}_0 \frac{w_0}{w(z)} e^{-\rho^2/w^2(z)} e^{i(k\rho^2/(2R(z)) - \Phi_G(z))} e^{ikz}. \quad (2.29)$$

Dabei werden folgende Strahlparameter eingeführt:

$$\text{Strahlradius : } w(z) = w_0 \sqrt{1 + (z/z_R)^2}, \quad (2.30)$$

$$\text{Rayleigh-Länge : } z_R = kw_0^2/2, \quad (2.31)$$

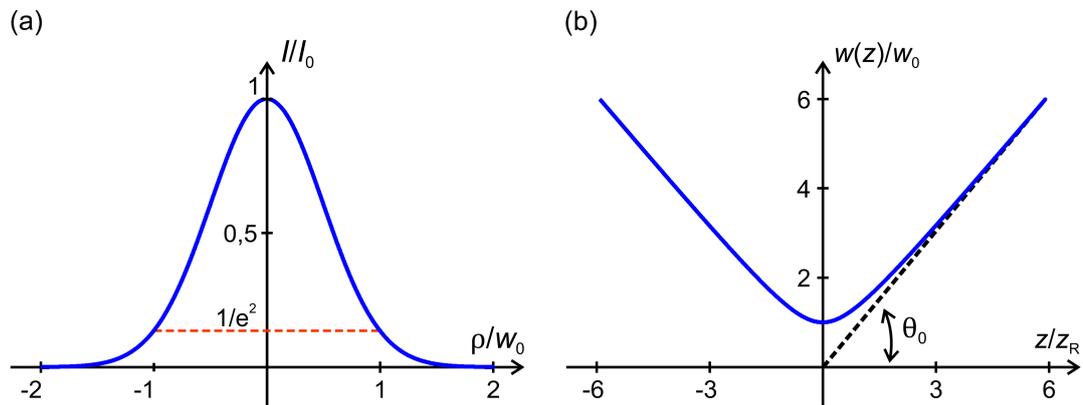
$$\text{Wellenfrontradius : } R(z) = z(1 + (z_R/z)^2), \quad (2.32)$$

$$\text{Gouy-Phase : } \Phi_G(z) = \arctan(z/z_R). \quad (2.33)$$

Der minimale Strahlradius eines Gauß'schen Strahls  $w_0$  ist dadurch definiert, dass bei diesem Abstand von der optischen Achse in der Fokusebene ( $z = 0$ ) die Intensität  $I$  des Strahls auf  $1/e^2$  der maximalen Intensität  $I_0$  in der Mitte abgefallen ist. Dies ist in Abbildung 2.3 (a) illustriert. Dort ist auch das Gauß'sche Strahlprofil zu erkennen. Allgemein gilt für das Intensitätsprofil eines Gauß'schen Strahls [32]:

$$I(\rho, z) = I_0 \left( \frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-2\rho^2/w^2(z)}. \quad (2.34)$$

In Abbildung 2.3 (b) ist der Verlauf des normierten Strahlradius  $w(z)/w_0$  als Funktion der Position auf der normierten Strahlachse  $z/z_R$  grafisch dargestellt. Die Rayleigh-Länge  $z_R$  gibt die Position auf der optischen Achse an, an der der Strahlradius den Wert  $w(z) = \sqrt{2}w_0$  besitzt. Für große  $z$ -Werte verläuft der Strahlradius  $w(z)$  linear; daher



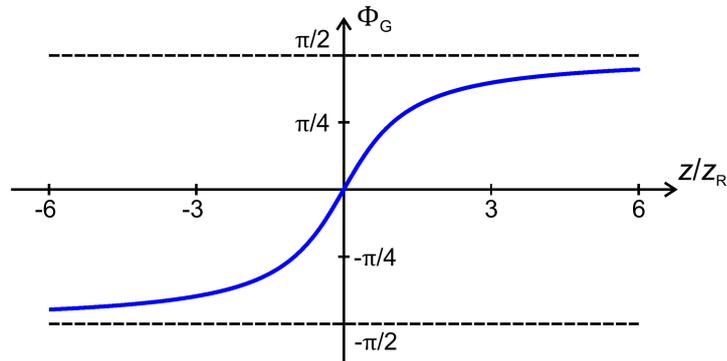
**Abbildung 2.3:** (a) Hier ist für  $z = 0$  die normierte Intensität  $I/I_0$  eines Gauß'schen Strahls als Funktion des normierten radialen Abstandes  $\rho/w_0$  von der Strahlachse dargestellt. Der minimale Strahlradius  $w_0$  ist durch den Abfall der Intensität auf  $1/e^2$  definiert. (b) In dieser Grafik ist der normierte Strahlradius  $w(z)/w_0$  über der normierten Strahlachse  $z/z_R$  aufgetragen.

kann die numerische Apertur eines Gauß'schen Strahls im Vakuum wie folgt geschrieben werden [26]:

$$\text{NA}_{\text{eff}} = \sin \theta_0 \approx \theta_0 = \frac{2}{kw_0}, \quad (2.35)$$

wobei  $\theta_0$  der Divergenzwinkel des Strahls ist. Betrachtet man den Wellenfrontradius (2.32) genauer, erkennt man, dass dieser in der fokalen Ebene null wird. Die Wellenfronten des Gauß'schen Strahls sind hier also gleich denen einer ebenen Welle. Im Fernfeld ( $z \gg z_R$ ) verhält sich der Gauß'sche Strahl wie eine Kugelwelle. Eine Kugelwelle ist dadurch definiert, dass sie sich von ihrem punktförmigen Ursprung radial nach außen hin ausbreitet.

Eine weitere bedeutende Eigenschaft eines Gauß'schen Strahls ist die Gouy-Phasenverschiebung. Sie gibt an, wie sich die Phase eines Gauß'schen Strahls im Vergleich zur Phase einer ebenen Welle auf der Strahlachse verhält. Abbildung 2.4 zeigt die sukzessive Phasenverschiebung von  $\pi$  des Gauß'schen Strahls im Vergleich zu einer ebenen Welle, wenn er durch den Fokus propagiert.



**Abbildung 2.4:** Die Gouy-Phase  $\Phi_G$  gibt Auskunft über die relative Phasenverschiebung zwischen einem Gauß'schem Strahl und einer ebenen Welle auf der Ausbreitungsachse.

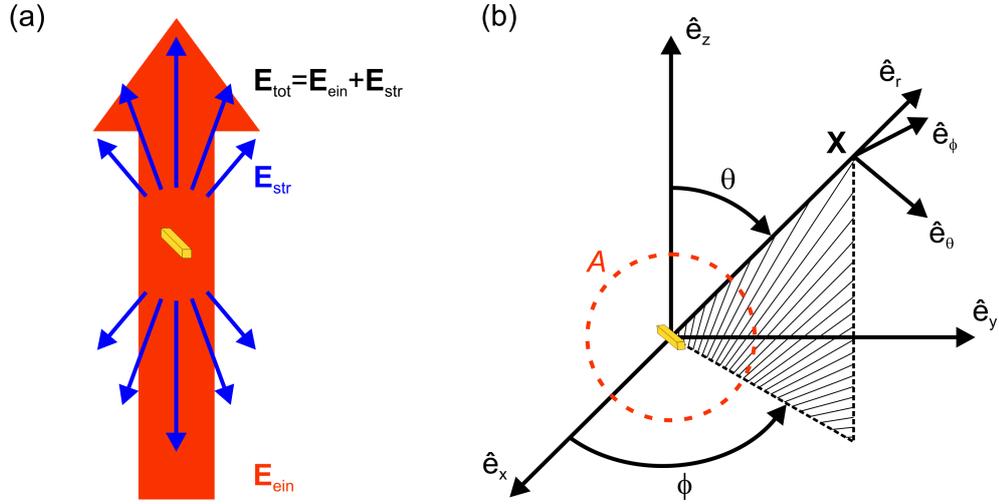
## 2.4 Grundlagen der Streutheorie einzelner Nanostrukturen

In diesem Abschnitt wird die Wechselwirkung einer einzelnen Nanostruktur mit einer einlaufenden ebenen elektromagnetischen Welle diskutiert. Diese Wechselwirkung hängt stark von der Größe, der Form, der Orientierung und dem Material der Nanostruktur ab. Es gibt jedoch einige allgemein gültige, grundlegende Gesetze, um Streuung und Absorption zu beschreiben [28]. Diese werden im Folgendem vorgestellt.

In der Streutheorie einer einzelnen Nanostruktur verwendet man nicht die in Ensemblesmessungen üblichen Größen, wie zum Beispiel Transmission und Reflexion, sondern die Größe Wirkungsquerschnitt mit der Einheit Fläche.

In der geometrischen Optik ist der Wirkungsquerschnitt die Fläche des Schattens eines undurchsichtigen Objektes. In der Wellenoptik wird er als die imaginäre effektive Fläche der Nanostruktur gedeutet.

Wird eine Nanostruktur, die sich in einem nicht absorbierenden Medium befindet, mit einem Lichtstrahl beleuchtet, kann an einem Detektor dahinter die Leistung  $P$  gemessen werden. Entfernt man danach die Nanostruktur aus dem Lichtstrahl, wird die Leistung  $P_0$  gemessen, wobei  $P \leq P_0$  gilt. Je nach Art der Nanostruktur wird ein (kleiner) Teil der einfallenden Lichtwelle in verschiedene Raumrichtungen gestreut und ein (kleiner) Teil der einfallenden Lichtwelle von der Nanostruktur absorbiert und in andere Energieformen – hauptsächlich Wärme – überführt. Der größte Teil der einfallenden Welle läuft ungestört weiter. Die Summe aus Streuung und Absorption wird als Extinktion bezeichnet. Der Streuprozess und die verwendeten Größen sind in Abbildung 2.5 skizziert.



**Abbildung 2.5:** (a) Illustration der elektrischen Felder beim Streuprozess einer einzelnen Nanostruktur. Das gestreute Feld  $\mathbf{E}_{\text{str}}$  kann grundsätzlich in alle Richtungen zeigen. In Vorwärtsrichtung ergibt sich eine Überlagerung mit dem einlaufenden Feld  $\mathbf{E}_{\text{ein}}$  zum totalen Feld  $\mathbf{E}_{\text{tot}}$ . (b) Hier sind die bei der Beschreibung des Streuprozesses verwendeten Größen und Winkel definiert.

Zur mathematischen Beschreibung des Streuprozesses wird angenommen, dass sich die Nanostruktur im Ursprung befindet und mit einer ebenen Welle beleuchtet wird. Deren elektrisches Feld lautet:

$$\mathbf{E}_{\text{ein}}(z) = E_0 e^{ikz} \hat{\mathbf{e}}_x, \quad (2.36)$$

wobei  $z$  die Ausbreitungsrichtung der ebenen Welle angibt, die in  $x$ -Richtung polarisiert ist. Das magnetische Feld der ebenen Welle lautet:

$$\mathbf{H}_{\text{ein}} = \frac{\hat{\mathbf{e}}_z \times \mathbf{E}_{\text{ein}}}{c\mu_0}. \quad (2.37)$$

Das elektrische Feld der gestreuten Welle ist durch

$$\mathbf{E}_{\text{str}}(r, \theta, \phi) = E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \mathbf{X}(\theta, \phi) \quad (2.38)$$

gegeben.  $\mathbf{X}(\theta, \phi)$  ist die vektorielle Streuamplitude, die die Richtungsabhängigkeit und die jeweilige Stärke der Streuung beschreibt, wobei im Fernfeld  $\mathbf{X}(\theta, \phi) \cdot \hat{\mathbf{e}}_r = 0$  gilt. Die gestreute Welle ist eine Kugelwelle und breitet sich von ihrem Ursprung, der Nanostruktur, radial nach außen hin aus.

Das magnetische Feld der gestreuten Welle lautet:

$$\mathbf{H}_{\text{str}} = \frac{\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{E}_{\text{str}}}{c\mu_0}. \quad (2.39)$$

Wie in Abbildung 2.5 (a) illustriert, überlagert sich in Vorwärtsrichtung die einlaufende Welle mit der gestreuten Welle zur totalen Welle:

$$\mathbf{E}_{\text{tot}} = \mathbf{E}_{\text{ein}} + \mathbf{E}_{\text{str}}, \quad (2.40)$$

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} = \mathbf{H}_{\text{ein}} + \mathbf{H}_{\text{str}}. \quad (2.41)$$

Um Streuung, Absorption und Extinktion einer einzelnen Nanostruktur berechnen zu können, wird eine imaginäre Kugel mit dem Radius  $r_K$  und der Fläche  $A$  um sie gelegt. Die Leistung, die von der Nanostruktur absorbiert wird, lässt sich berechnen indem der Poynting-Vektor (siehe Abschnitt 2.1) des totalen Feldes

$$\mathbf{S}_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \text{Re}((\mathbf{E}_{\text{ein}} + \mathbf{E}_{\text{str}}) \times (\mathbf{H}_{\text{ein}}^* + \mathbf{H}_{\text{str}}^*)) \quad (2.42)$$

über die Fläche  $A$  der Kugel integriert wird [28]:

$$P_{\text{abs}} = - \int_A dA \mathbf{S}_{\text{tot}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r \quad (2.43)$$

$$= - \frac{1}{2} \int_A dA \text{Re}((\mathbf{E}_{\text{ein}} + \mathbf{E}_{\text{str}}) \times (\mathbf{H}_{\text{ein}}^* + \mathbf{H}_{\text{str}}^*)) \cdot \hat{\mathbf{e}}_r. \quad (2.44)$$

Das Vorzeichen des Integrals wird so gewählt, dass keine Energie innerhalb der imaginären Kugel entstehen kann.

Der Poynting-Vektor der gestreuten Welle lautet:

$$\mathbf{S}_{\text{str}} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E}_{\text{str}} \times \mathbf{H}_{\text{str}}^*). \quad (2.45)$$

Daraus ergibt sich die gestreute Leistung zu:

$$P_{\text{str}} = \int_A dA \mathbf{S}_{\text{str}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r \quad (2.46)$$

$$= \frac{1}{2} \int_A dA \text{Re}(\mathbf{E}_{\text{str}} \times \mathbf{H}_{\text{str}}^*) \cdot \hat{\mathbf{e}}_r. \quad (2.47)$$

Die gesamte dem Strahl durch die Nanostruktur entzogene Leistung ist die Summe der absorbierten und der gestreuten Leistung. So lässt sich der Poynting-Vektor der Extinktion wie folgt schreiben:

$$\mathbf{S}_{\text{ext}} = \frac{1}{2} \text{Re}((\mathbf{E}_{\text{ein}} \times \mathbf{H}_{\text{str}}^*) + (\mathbf{E}_{\text{str}} \times \mathbf{H}_{\text{ein}}^*)). \quad (2.48)$$

Die durch die Nanostruktur übertragene Leistung  $P_{\text{ext}}$  lautet dann:

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{str}} + P_{\text{abs}} = - \int_A dA \mathbf{S}_{\text{ext}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r \quad (2.49)$$

$$= - \frac{1}{2} \int_A dA \text{Re}((\mathbf{E}_{\text{ein}} \times \mathbf{H}_{\text{str}}^*) + (\mathbf{E}_{\text{str}} \times \mathbf{H}_{\text{ein}}^*)) \cdot \hat{\mathbf{e}}_r. \quad (2.50)$$

Nach einer längeren Rechnung unter Verwendung der Gleichungen 2.36–2.39 erhält man für die übertragene Leistung [28]:

$$P_{\text{ext}} = I_{\text{ein}} \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}(\mathbf{X} \cdot \hat{\mathbf{e}}_x)_{\theta=0}, \quad (2.51)$$

wobei  $I_{\text{ein}}$  die Intensität der einlaufenden Welle ist.

Das Verhältnis der aus dem einfallenden Strahl entzogenen Leistung zu dessen Intensität ergibt den Extinktionsquerschnitt [28]:

$$C_{\text{ext}} = \frac{P_{\text{ext}}}{I_{\text{ein}}} \quad (2.52)$$

$$= \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}(X) = \frac{1}{\pi} \lambda^2 \text{Re}(X), \quad (2.53)$$

wobei  $\lambda$  die Vakuumwellenlänge ist und  $X = \mathbf{X}_{(0)} \cdot \hat{\mathbf{e}}_x$  gilt.

Dieses für uns wichtige Ergebnis ist in der Literatur unter dem Begriff optisches Theorem bekannt. Es reicht also aus, den Realteil der Streuamplitude in Vorwärtsrichtung zu messen, um den Extinktionsquerschnitt einer einzelnen Nanostruktur bestimmen zu können [33].

Der Extinktionsquerschnitt ist als die Summe des Streu- und des Absorptionsquerschnitts definiert:

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{str}} + C_{\text{abs}}. \quad (2.54)$$

Für den Streu- und den Absorptionsquerschnitt lassen sich keine analogen allgemein gültigen Gleichungen herleiten. Dazu sind weitere Näherungen notwendig, die in Abschnitt 2.6.2 erläutert werden.

Im Folgenden werden noch die Extinktions-, die Streu-, und die Absorptionseffizienz definiert:

$$Q_{\text{ext}} = \frac{C_{\text{ext}}}{C_{\text{geo}}}, \quad Q_{\text{str}} = \frac{C_{\text{str}}}{C_{\text{geo}}}, \quad Q_{\text{abs}} = \frac{C_{\text{abs}}}{C_{\text{geo}}}. \quad (2.55)$$

Sie geben das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte zu der geometrischen Fläche  $C_{\text{geo}}$  der Nanostruktur, die senkrecht zum Strahl steht, wieder.

Unserer alltäglichen Wahrnehmung folgend, die auf der geometrischen Optik aufbaut, müsste die Extinktionseffizienz immer den Wert eins annehmen. In Kapitel 5 wird gezeigt, dass die Extinktionseffizienz aber auch deutlich größere Werte annehmen kann.

## 2.5 Oszillatormodell für Extinktion, Streuung und Absorption

Extinktion, Streuung und Absorption eines Punktdipols lassen sich gut mit einem Oszillatormodell beschreiben [34]. Dabei wird ein einzelnes nicht relativistisches Teilchen mit der Masse  $m$  und der Ladung  $e$  angenommen, das durch eine lineare und kugelsymmetrische Rückstellkraft  $m\omega_0^2\mathbf{x}$  gebunden ist. Unter Verwendung der elektrischen Dipolnäherung kann folgende Bewegungsgleichung für das gebundene Teilchen aufgestellt werden [34]:

$$\ddot{\mathbf{x}} + \Gamma_{\text{tot}}\dot{\mathbf{x}} + \omega_0^2\mathbf{x} = \frac{eE_0}{m}(1 - i\omega\tau)e^{-i\omega t}\hat{\mathbf{e}}_i, \quad (2.56)$$

mit der Zeitkonstanten  $\tau = e^2/(6\pi\epsilon_0 mc^3)$ . Die Gesamtbreite der Resonanz  $\Gamma_{\text{tot}}$  ist die Summe der zur Streuung gehörenden Resonanzbreite  $\Gamma_{\text{str}}$  und der zur Absorption gehörenden Resonanzbreite  $\Gamma_{\text{abs}}$ :

$$\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{str}} + \Gamma_{\text{abs}}. \quad (2.57)$$

Die im Allgemeinen frequenzabhängige Streubreite  $\Gamma_{\text{str}} = \tau\omega^2$  beschreibt die Verbreiterung der Resonanz durch Abstrahlung ins Strahlungsfeld (Strahlungsdämpfung) [35]. Zur Vereinfachung und da hier nur relativ schmale Resonanzen betrachtet werden wird die Strahlungsdämpfung als konstant angenommen ( $\Gamma_{\text{str}} = \tau\omega_0^2$ ) [34]. Die Absorptionsbreite  $\Gamma_{\text{abs}}$  gibt die Verbreiterung durch dissipative Prozesse wieder. Die stationäre Lösung obiger Bewegungsgleichung lautet:

$$\mathbf{x} = \frac{eE_0}{m} \frac{(1 - i\omega\tau)e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{\text{tot}}} \hat{\mathbf{e}}_i. \quad (2.58)$$

Daraus lässt sich folgende Gleichung für den Streuquerschnitt eines Punktdipols herleiten [34]:

$$C_{\text{str}} = \frac{3\lambda_0^2}{2\pi} \frac{\omega^4 \Gamma_{\text{str}}^2 / \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{\text{tot}}^2}. \quad (2.59)$$

In Resonanz ( $\omega = \omega_0$ ) vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$C_{\text{str}}^{\text{res}} = \frac{3\lambda_0^2}{2\pi} \left( \frac{\Gamma_{\text{str}}}{\Gamma_{\text{tot}}} \right)^2. \quad (2.60)$$

In einem idealen System, in dem es keine Absorption gibt ( $\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{str}}$ ), nehmen der Extinktions- und der Streuquerschnitt den Wert des idealen Punktdipols an:

$$C_{\text{opt}} = C_{\text{str}}^{\text{max}} = C_{\text{ext}}^{\text{max}} = \frac{3\lambda_0^2}{2\pi}. \quad (2.61)$$

Wird die Oszillatorstärke erhöht, führt dies ausschließlich zu einer Verbreiterung der Resonanz durch einen vergrößerten Strahlungswiderstand, jedoch nicht zu einer Vergrößerung des maximalen Streuquerschnitts.

Unter Verwendung des optischen Theorems (2.53) kann folgende Formel für den Extinktionsquerschnitt eines Punktdipols hergeleitet werden [34]:

$$C_{\text{ext}} = \frac{3\lambda_0^2 \omega^2 \Gamma_{\text{str}} (\Gamma_{\text{abs}} + \omega^2 \Gamma_{\text{str}} / \omega_0^2)}{2\pi (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{\text{tot}}^2}. \quad (2.62)$$

Für den Resonanzfall ( $\omega = \omega_0$ ) vereinfacht sich diese Beziehung zu:

$$C_{\text{ext}}^{\text{res}} = \frac{3\lambda_0^2 \Gamma_{\text{str}}}{2\pi \Gamma_{\text{tot}}}. \quad (2.63)$$

Den Absorptionsquerschnitt erhält man, wie bereits erläutert, aus der Differenz von Extinktions- und Streuquerschnitt  $C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{str}}$ . In Resonanz lautet dieser:

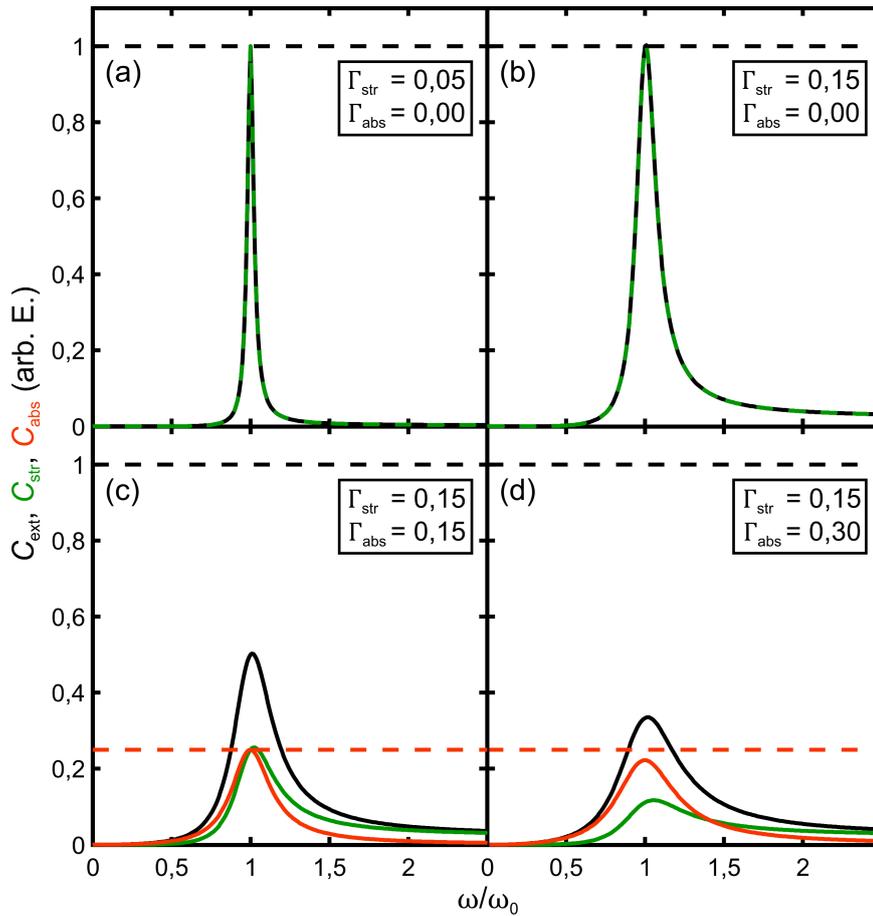
$$C_{\text{abs}}^{\text{res}} = \frac{3\lambda_0^2 \Gamma_{\text{abs}} \Gamma_{\text{str}}}{2\pi \Gamma_{\text{tot}}^2}. \quad (2.64)$$

Um das Maximum der Absorption eines Punktdipols zu bestimmen, wird eine Kurvendiskussion durchgeführt. Sie ergibt ein Maximum für  $\Gamma_{\text{abs}} = \Gamma_{\text{str}}$ . Der Maximalwert des Absorptionsquerschnitts

$$C_{\text{abs}}^{\text{max}} = \frac{3\lambda^2}{8\pi} = \frac{1}{4} C_{\text{str}}^{\text{max}} \quad (2.65)$$

ist somit ein Viertel des Maximalwerts des Streuquerschnitts.

In Abbildung 2.6 sind einige ausgewählte Beispiele der Extinktion, der Streuung und der Absorption eines Punktdipols für verschiedene Streu-  $\Gamma_{\text{str}}$  und Absorptionsbreiten  $\Gamma_{\text{abs}}$  dargestellt. (a) und (b) zeigen die Extinktions- und Streuquerschnittsspektren eines rein streuenden Punktdipols mit unterschiedlich starker Strahlungsdämpfung. Hier ist die Extinktion gleich der Streuung. Erhöht man den Strahlungswiderstand ( $\Gamma_{\text{str}}$  wird größer), wird die Resonanz breiter, jedoch nicht höher. In (c) und (d) absorbiert der Dipol auch. Man erkennt, dass anwachsende dissipative Prozesse die Resonanz eines Punktdipols breiter und kleiner werden lassen. In (c) ist der Absorptionsquerschnitt maximal und es gilt  $C_{\text{abs}} = C_{\text{str}}$ .



**Abbildung 2.6:** Extinktions- (schwarz), Streu- (grün) und Absorptionsquerschnittsspektren (rot) einer gebundenen punktförmigen Ladung für verschiedene radiative  $\Gamma_{\text{str}}$  und dissipative Breiten  $\Gamma_{\text{abs}}$  (auf  $\omega_0$  normiert). Die schwarze gestrichelte horizontale Linie ist das Limit eines idealen punktförmigen Dipols und die rot gestrichelte Linie das Maximum des Absorptionsquerschnitts eines punktförmigen Dipols.

## 2.6 Mie-Streuung

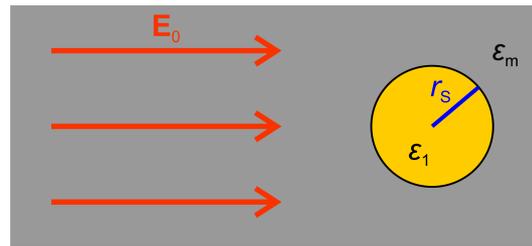
Die Streuung und die Absorption elektromagnetischer Wellen an sphärischen Nanostrukturen werden mit der Mie-Theorie beschrieben. Zuerst befasste sich Ende des 19. Jahrhunderts der dänische Physiker Ludvig Lorenz mit diesem Problem. 1908 dann veröffentlichte Gustav Mie seine Theorie dazu [36].

Die sphärische Nanostruktur ist eines der wenigen exakt lösbaren Probleme der Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Nanostrukturen. Kenntnis von Radius und dielektrischer Funktion der sphärischen Nanostruktur sowie der

dielektrischen Funktion des umgebenden Mediums erlauben es, den Extinktions- und den Streuquerschnitt und somit auch den Absorptionsquerschnitt zu berechnen. Ausführliche Herleitungen der Mie-Theorie finden sich zum Beispiel in [28, 37]. Im folgenden Abschnitt werden die wichtigsten Schritte der Herleitung, angelehnt an das Buch von Bohren und Huffmann [28], kurz beschrieben.

### 2.6.1 Herleitung der Mie-Theorie

Zur Beschreibung des Problems nimmt man eine kugelförmige Struktur in einem linearen, isotropen und homogenen Medium an. Diese wird von einer ebenen Welle (2.13) beleuchtet, die die vektoriellen Wellengleichungen (2.11) und (2.12) für das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  und das magnetische Feld  $\mathbf{H}$  erfüllt.  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{H}$  sind zudem quellenfrei und durch die Maxwell-Gleichungen (2.3) und (2.4) miteinander verknüpft. Auch müssen die Tangentialkomponenten von  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{H}$  an der Grenzfläche zwischen der sphärischen Nanostruktur und dem umgebenden Medium stetig sein. An Abbildung 2.7 kann man die Problemstellung ersehen.



**Abbildung 2.7:** Die sphärische Nanostruktur mit dem Radius  $r_s$  und der dielektrischen Funktion  $\epsilon_1$  ist in ein homogenes Medium mit der dielektrischen Funktion  $\epsilon_m$  eingebettet. Sie wird von einer ebenen Welle beleuchtet.

Zur einfacheren mathematischen Beschreibung des kugelsymmetrischen Problems konstruiert man die Vektorfelder

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi) \quad (2.66)$$

und

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k}, \quad (2.67)$$

wobei  $\mathbf{r}$  als der Radiusvektor definiert ist und  $\psi$  als eine erzeugende skalare Funktion [28].  $\mathbf{M}$  und  $\mathbf{N}$  erfüllen die vektoriellen Wellengleichungen

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = 0, \quad (2.68)$$

$$\nabla^2 \mathbf{N} + k^2 \mathbf{N} = 0, \quad (2.69)$$

falls  $\psi$  die skalare Wellengleichung löst:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0. \quad (2.70)$$

Beide Vektorfelder sind quellenfrei und es gilt:

$$\nabla \times \mathbf{N} = k\mathbf{M}. \quad (2.71)$$

Damit erfüllen  $\mathbf{M}$  und  $\mathbf{N}$  alle Eigenschaften eines elektromagnetischen Feldes. Dies macht es einfacher, eine Lösung zu finden, denn es reicht aus, eine Lösung für die die Vektorfelder  $\mathbf{M}$  und  $\mathbf{N}$  erzeugende skalare Wellengleichung  $\psi$  zu finden. Aufgrund der Symmetrie der sphärischen Nanostruktur wird die skalare Wellengleichung in Kugelkoordinaten geschrieben:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0. \quad (2.72)$$

Durch einen Separationsansatz  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$  erhält man drei entkoppelte Differenzialgleichungen, die durch die beiden folgenden erzeugenden Funktionen gelöst werden [28]:

$$\psi_{emn}^{(i)} = \cos(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n^{(i)}(kr), \quad (2.73)$$

$$\psi_{omn}^{(i)} = \sin(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n^{(i)}(kr). \quad (2.74)$$

$P_n^m(\cos \theta)$  ist das Legendre-Polynom  $n$ -ten Grades und  $m$ -ter Ordnung, wobei  $n$  und  $m$  ganze Zahlen sind.  $z_n^{(i)}(kr)$  kann für jede der vier sphärischen Bessel- und Hankel-Funktionen  $z_n^{(1)}(kr) = j_n(kr)$ ,  $z_n^{(2)}(kr) = y_n(kr)$ ,  $z_n^{(3)}(kr) = h_n^{(1)}(kr)$  oder  $z_n^{(4)}(kr) = h_n^{(2)}(kr)$  stehen. Die oben definierten Vektorfelder werden nun in Abhängigkeit der erzeugenden Funktionen  $\psi_{emn}^{(i)}$  und  $\psi_{omn}^{(i)}$  geschrieben:

$$\mathbf{M}_{emn}^{(i)} = \nabla \times (\mathbf{r} \psi_{emn}^{(i)}), \quad \mathbf{M}_{omn}^{(i)} = \nabla \times (\mathbf{r} \psi_{omn}^{(i)}), \quad (2.75)$$

$$\mathbf{N}_{emn}^{(i)} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{emn}^{(i)}}{k}, \quad \mathbf{N}_{omn}^{(i)} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{omn}^{(i)}}{k}. \quad (2.76)$$

Nachfolgend werden das einfallende  $x$ -polarisierte elektrische Feld  $\mathbf{E}_{\text{ein}}$ , das elektrische Feld  $\mathbf{E}_1$  in der sphärischen Nanostruktur und das von ihr gestreute elektrische Feld  $\mathbf{E}_{\text{str}}$  als Funktion der Vektorfelder  $\mathbf{M}_{emn}^{(i)}$ ,  $\mathbf{M}_{omn}^{(i)}$ ,  $\mathbf{N}_{emn}^{(i)}$  und  $\mathbf{N}_{omn}^{(i)}$  entwickelt.

Mit einer komplizierten Rechnung, zu der Bohren und Huffman sinngemäß sagen: „Dies ist ohne Zweifel das Ergebnis des Widerwillens einer ebenen Welle, eine Verkleidung zu tragen, in der sie sich unbehaglich fühlt; eine ebene Welle zu einer Kugelwelle zu entwickeln ist wie einen rechteckigen Stöpsel in ein rundes Loch zur pressen.“, erhält man für das elektrische Feld der einlaufenden Welle [28]:

$$\mathbf{E}_{\text{ein}} = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i\mathbf{N}_{e1n}^{(1)} \right). \quad (2.77)$$

Dabei wird ausgenutzt, dass ausschließlich die Vektorfelder mit  $m = 1$  nicht verschwindende Koeffizienten liefern und lediglich die sphärische Bessel-Funktion  $z_n^{(1)}(kr) = j_n(kr)$  hier als Lösung geeignet ist. Lösungen mit anderen Bessel- oder Hankel-Funktionen divergieren im Ursprung.

Das interne Feld  $\mathbf{E}_1$  in der sphärischen Nanostruktur wird ebenfalls als Summe der Vektorfelder  $\mathbf{M}$  und  $\mathbf{N}$  entwickelt. Dazu werden die Stetigkeitsbedingungen der Tangentialkomponenten des elektrischen Feldes und des magnetischen Feldes an der Oberfläche der Nanostruktur genutzt. Man erhält für das interne Feld [28]:

$$\mathbf{E}_1 = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)} \right), \quad (2.78)$$

wobei hier wieder  $z_n^{(1)}(kr) = j_n(kr)$  gilt und  $c_n$  und  $d_n$  als die Koeffizienten des Feldes in der sphärischen Nanostruktur bezeichnet werden.

Im Folgenden wird das gestreute elektrische Feld hergeleitet. Dieses hat im Fernfeld die Form einer Kugelwelle (2.38) anzunehmen. Deshalb ergibt sich in diesem Fall  $z_n^{(3)}(kr) = h_n^{(1)}(kr)$ . Das gestreute elektrische Feld lautet folglich:

$$\mathbf{E}_{\text{str}} = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( i a_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)} \right), \quad (2.79)$$

wobei  $a_n$  und  $b_n$  die Streukoeffizienten sind. Diese lauten ausgeschrieben [28]:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)}, \quad (2.80)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}. \quad (2.81)$$

Dabei ist  $x = kr_S$  der Größenparameter,  $r_S$  der Radius der sphärischen Nanostruktur und  $m = (n_1/n_m)$  der relative Brechungsindex zwischen dem Brechungsindex der sphärischen Nanostruktur  $n_1$  und dem des umgebenen Mediums  $n_m$ .  $\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho)$  und  $\xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$  sind die Riccati-Bessel Funktionen.

Aus den oben hergeleiteten Feldern der einlaufenden ebenen und der gestreuten Kugelwelle werden nun zusammen mit den Formeln 2.47 und 2.50 die gestreute Leistung  $P_{\text{str}}$  und die übertragene Leistung  $P_{\text{ext}}$  berechnet. Daraus kann man dann, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, den Streuquerschnitt

$$C_{\text{str}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (2.82)$$

und den Extinktionsquerschnitt

$$C_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (2.83)$$

herleiten [28].

Für eine sphärische Nanostruktur ist es damit möglich, den Extinktions- und den Streuquerschnitt exakt zu berechnen. Für andere Formen von Nanostrukturen ist dies jedoch nicht möglich, da die vektoriellen Wellengleichungen nur für eine sphärische Nanostruktur auf diese Art lösbar sind. Bei anderen Geometrien müssen deshalb numerische Methoden zur Berechnung des Extinktions- und des Streuquerschnitts benutzt werden.

## 2.6.2 Dipolartige Nanostrukturen

Wir bleiben zunächst bei einer sphärischen Nanostruktur und nehmen an, dass diese klein ( $kr_S \ll 1$ ) ist. Die Entwicklung der Streukoeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  bis zur dritten Ordnung zeigt, dass nur der Streukoeffizient  $a_1$  einen Beitrag liefert [28]:

$$a_1 = -\frac{2ix^3}{3} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} + O(x^4), \quad (2.84)$$

$$b_1 = O(x^4), \quad a_2 = O(x^4), \quad b_2 = O(x^4).$$

Durch Einsetzen von  $a_1$  in (2.82) ergibt sich für den Streuquerschnitt:

$$C_{\text{str}} = \frac{2\pi}{k^2} (2+1) |a_1|^2 \quad (2.85)$$

$$= \frac{8\pi}{3} \frac{x^6}{k^2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (2.86)$$

$$= \frac{1}{6\pi} k^4 |\alpha|^2. \quad (2.87)$$

Dabei ist  $\alpha$  die Polarisierbarkeit der sphärischen Nanostruktur:

$$\alpha = 4\pi r_S^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m}, \quad (2.88)$$

wobei  $\epsilon_1$  die dielektrische Funktion der sphärischen Nanostruktur und  $\epsilon_m$  die dielektrische Funktion des umgebenden Mediums ist. Das Dipolmoment der sphärischen Nanostruktur lautet:

$$\mathbf{p} = \epsilon_m \alpha \mathbf{E}_0. \quad (2.89)$$

Im Folgenden wird nun ein Ausdruck für den Streuquerschnitt einer Nanostruktur hergeleitet, die sich wie ein idealer elektrischer Dipol verhält. Das gestreute elektrische Feld eines idealen Dipols im Ursprung, der mit einer  $x$ -polarisierten ebenen Welle beleuchtet wird, wird beschrieben durch [38]:

$$\mathbf{E}_{\text{str}} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \frac{ik^3}{4\pi\epsilon_m} \hat{\mathbf{e}}_r \times (\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{p}). \quad (2.90)$$

Mithilfe dieser Formel und der obigen Definitionen von Dipolmoment (2.89) und Kugelwelle (2.38) kann die Streuamplitude  $\mathbf{X}$  als Funktion der Polarisierbarkeit  $\alpha$  ausgedrückt werden:

$$\mathbf{X}(\theta, \phi) = \frac{ik^3}{4\pi} \alpha \hat{\mathbf{e}}_r \times (\hat{\mathbf{e}}_r \times \hat{\mathbf{e}}_x). \quad (2.91)$$

Daraus ergibt sich mit Gleichung 2.87 für den Streuquerschnitt folgendes Ergebnis:

$$C_{\text{str}} = \frac{8\pi}{3k^2} |X|^2 = \frac{2}{3\pi} \lambda^2 (\text{Re}^2(X) + \text{Im}^2(X)). \quad (2.92)$$

Unter der Annahme, dass sich die Nanostruktur wie ein idealer elektrischer Dipol verhält, ergibt sich für den Streuquerschnitt ein ähnliches Ergebnis wie für den Extinktionsquerschnitt im Abschnitt 2.4 über die Streutheorie einzelner Nanostrukturen. Die Kenntnis des Real- und des Imaginärteils der Streuamplitude in Vorwärtsrichtung  $X$  reicht aus, um den Wirkungsquerschnitt der Streuung berechnen zu können.

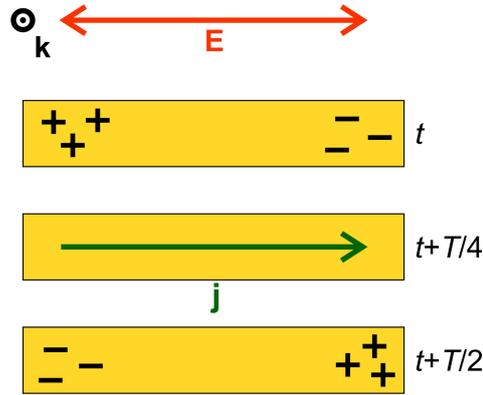
Gelingt es also experimentell, den Real- und den Imaginärteil der Streuamplitude  $X$  in Vorwärtsrichtung zu messen, sind damit der Streu- und der Extinktionsquerschnitt berechenbar. Der Absorptionsquerschnitt ergibt sich dann aus  $C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{str}}$ .

## 2.7 Partikelplasmonen

Im vorigen Abschnitt wurde ausführlich die Theorie der Extinktion und der Streuung sphärischer und dipolartiger Nanostrukturen diskutiert. Doch welche mikroskopischen Prozesse liegen dem zugrunde? Dies wird in diesem Abschnitt diskutiert.

Das Modell des Partikelplasmons [39] beschreibt qualitativ das Verhalten einer Nanostruktur bei ihrer Wechselwirkung mit einer äußeren elektromagnetischen Welle. Aufgrund der geringen Größe der Nanostruktur kann eine Lichtwelle tief in sie eindringen; bei Gold zum Beispiel beträgt die Eindringtiefe rund 30 nm [40]. Dadurch kommt es in der räumlich begrenzten Nanostruktur zu einer Verschiebung des Elektronengases gegenüber den positiv geladenen fixen Ionen. Die Ladungsverschiebung verursacht zugleich eine rücktreibende Kraft, die ihr entgegenwirkt. Das führt, unter dem Einfluss der äußeren Welle, zu einer Oszillation des Elektronengases, wie es Abbildung 2.8 zeigt.

Stimmt die Frequenz der elektromagnetischen Welle mit der Eigenfrequenz der Oszillation des Elektronengases überein [39], kann selbst eine schwache äußere Anregung



**Abbildung 2.8:** Die oszillierende äußere elektromagnetische Welle führt zu einer Oszillation der freien Elektronen gegenüber den positiv geladenen fixen Kernen in der Nanostruktur. Dies ist hier für verschiedene Zeiten  $t$  dargestellt.

zu einer starken Antwort der Nanostruktur führen. Die Nanostruktur ist in Resonanz. Die sich bewegenden Elektronen bilden zusammen mit den ortsfesten Atomrümpfen einen oszillierenden Dipol, der elektromagnetische Wellen abstrahlt.

## Elektrostatische Approximation

Betrachtet man sehr kleine sphärische Nanostrukturen ( $kr_S \ll 1$ ), kann man das äußere Feld über die gesamte sphärische Nanostruktur hinweg als konstant ansehen. Diese Annahme wird als elektrostatische Approximation bezeichnet.

Der Extinktionsquerschnitt lässt sich dann beschreiben als [28]:

$$C_{\text{ext}} = k \text{Im}(\alpha), \quad (2.93)$$

$$= 8\pi^2 \frac{1}{\lambda} r_S^3 \text{Im} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \right), \quad (2.94)$$

und der Streuquerschnitt (2.87) folgendermaßen:

$$C_{\text{str}} = \frac{1}{6\pi} k^4 |\alpha|^2, \quad (2.95)$$

$$= \frac{128\pi^5}{3} \frac{1}{\lambda^4} r_S^6 \left| \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \right|^2. \quad (2.96)$$

Die Resonanzbedingung lautet für einen sich langsam ändernden Imaginärteil von  $\epsilon_1$ :

$$\text{Re}(\epsilon_1(\omega)) = -2\epsilon_m. \quad (2.97)$$

Letztere ist unter dem Namen Fröhlich-Beziehung in der Literatur bekannt.

An den Gleichungen 2.94 und 2.96 sind einige interessante Gesetzmäßigkeiten der Streuung und der Absorption kleiner kugelförmiger Nanostrukturen zu erkennen. Der Extinktionsquerschnitt besitzt eine  $r_S^3$ -Abhängigkeit, während der Streuquerschnitt eine  $r_S^6$ -Abhängigkeit aufweist. Also tritt bei sehr kleinen sphärischen Strukturen nur Absorption ( $C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}}$ ) auf. Bei größeren sphärischen Strukturen ist, im Rahmen der elektrostatischen Näherung, die Streuung dominant.

Es fällt ebenfalls auf, dass die Extinktion gegenüber der Wellenlänge eine  $1/\lambda$ -Abhängigkeit besitzt und die Streuung eine  $1/\lambda^4$ -Abhängigkeit.

Eine stabförmige Nanostruktur kann geometrisch als Ellipsoid beschrieben werden. Für sie gibt es auch eine Näherungslösung im Rahmen der elektrostatischen Approximation. Man erhält folgenden Ausdruck für ihre Polarisierbarkeit entlang einer der drei Hauptachsen  $r_i$  [27]:

$$\alpha_i = 4\pi r_1 r_2 r_3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{3\epsilon_m + 3L_i(\epsilon_1 - \epsilon_m)}, \quad (2.98)$$

wobei

$$L_i = \frac{r_1 r_2 r_3}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(r_i^2 + q) \sqrt{(q + r_1^2)(q + r_2^2)(q + r_3^2)}} \quad (2.99)$$

der Formfaktor ist, der das Verhältnis der untersuchten Achse zu den beiden anderen wiedergibt. Die Formfaktoren der einzelnen Achsen sind durch die Beziehung  $\sum_{i=1}^3 L_i = 1$  miteinander verknüpft.

Eine wichtige Kenngröße von stabförmigen Nanostrukturen ist das Aspektverhältnis  $R$ . Es beschreibt das Verhältnis der langen Hauptachse zu den beiden kürzeren Achsen. Je größer das Aspektverhältnis wird, desto mehr verschiebt sich die fundamentale Resonanz der langen Hauptachse in den roten Wellenlängenbereich. Diese Beziehung ist hilfreich zum Abschätzen der Resonanzposition von Nanostrukturen.

Mit der elektrostatischen Approximation lässt sich gut die Größe des Extinktions-, des Streu- und des Absorptionsquerschnitts sowie deren Wellenlängenabhängigkeit bei kleinen Nanostrukturen bestimmen. Sie gilt jedoch nur für Nanostrukturen, deren Dimensionen kleiner als rund 100 nm sind [27]. Für größere Nanostrukturen gibt es Erweiterungen [41] der elektrostatischen Approximation, die hier aber nicht weiter behandelt werden sollen.

## 2.8 Optische Antennen

Optische Antennen haben in den letzten Jahren viel wissenschaftliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen [11, 12, 42], denn sie erlauben es, sich frei ausbreitende optische Strahlung effizient in örtlich gebundene Energie umzuwandeln, respektive lokale Energie in das Strahlungsfeld zu emittieren [42]. So können optische Felder auf der

Nanometerskala kontrolliert und manipuliert werden. Jedoch wird auch ein bedeutender Anteil der einfallenden Strahlung von der Nanoantenne in Wärme umgewandelt.

Das grundlegende Prinzip optischer Antennen, die wichtigsten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Antennentypen und einige interessante Anwendungsmöglichkeiten werden im Folgenden vorgestellt. Insbesondere wird dabei auch die Fragestellung diskutiert, was die Qualität einer optischen Antenne ausmacht.

### 2.8.1 Grundlagen optischer Antennen

Eine Antenne ist ein technisches Gerät zum Empfang und zur Abstrahlung elektromagnetischer Wellen [35]. Seit den Anfängen der Antennentechnik durch Marconi, Hertz und Tesla wurden die Antennen immer weiter perfektioniert bis hin zu den aktuellen Hochleistungsantennen, wie etwa in modernen Mobiltelefonen.

Bereits 1959 schlug Feynman vor, Strukturen radikal zu verkleinern, um so Dinge im kleinsten Maßstab manipulieren zu können. Dies lässt sich auch auf Antennen übertragen. So kann man die Dimensionen einer Antenne so weit verkleinern, bis ihre Resonanz im optischen Spektralbereich liegt. Die Fortschritte der Nanotechnologie ermöglichen es, seit einigen Jahren verstärkt solche Antennen herzustellen.

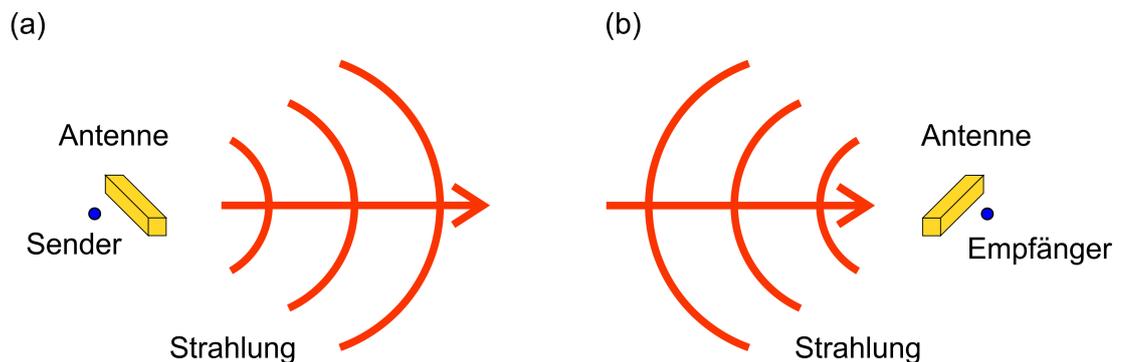
Viele Erkenntnisse aus der Radiowellentechnik lassen sich auf optische Antennen übertragen [12, 42]. Jedoch gibt es einen großen Unterschied: Während bei niedrigen Frequenzen Metalle sich wie perfekte Leiter verhalten, ist dies bei hohen Frequenzen nicht mehr der Fall.

Die Kapazität und die Induktivität einer Antenne skalieren proportional zu ihrer Größe, während der Ohm'sche Widerstand und die kinetische Induktivität einer Antenne invers proportional zu ihrer Größe skalieren [43]. Dies führt bei optischen Antennen zu „plasmonischem“ Verhalten und bedeutenden Ohm'schen Verlusten, die in Resonanz sogar größer als die Strahlungsverluste sein können.

Anschaulich kann man sich das Verhalten einer optischen Antenne unter dem Einfluss einer antreibenden äußeren elektromagnetischen Welle wie folgt vorstellen: Aufgrund der hohen Frequenzen der äußeren Welle hängen die freien Elektronen in der Nanoantenne dieser mit einer von der Frequenz abhängigen Phasenverschiebung hinterher. Erreicht der Phasenunterschied einen Wert von  $90^\circ$ , hat die Amplitude der Ladungszillation ihren Maximalwert [12]. Die Antenne ist in Resonanz. Diese Beschreibung ist analog zu der des Partikelplasmons im letzten Abschnitt.

In Abbildung 2.9 ist die grundlegende Funktionsweise einer optischen Antenne skizziert. Die Nanoantenne in (a) wirkt als sendende und die in (b) als empfangende Antenne. Der lokale Sender oder Empfänger kann zum Beispiel ein Atom, ein Molekül, ein Defektzentrum in einem Festkörper oder ein Quantenpunkt sein.

Im Allgemeinen koppelt ein Quantenemitter, aufgrund seiner kleinen Größe im Vergleich



**Abbildung 2.9:** Wirkprinzip einer optischen Antenne. Die Nanoantenne verbindet einen Sender (a) oder einen Empfänger (b) mit dem Strahlungsfeld - nach [11].

zu optischen Wellenlängen, sehr schlecht an Lichtwellen. Es ist leicht ersichtlich, dass das gekoppelte System aus optischer Antenne und Quantenemitter einen viel größeren Absorptionsquerschnitt hat, da die Nanoantenne hohe lokale elektromagnetische Felder erzeugt [12]. Aufgrund des Reziprozitäts-Theorems gilt das auch analog für einen Sender [11].

Eine optische Antenne verstärkt also die ansonsten sehr schwache Wechselwirkung eines Nanoemitters mit dem Fernfeld. Zur genauen Beschreibung dieses Prozesses sei auf die Literatur verwiesen [11, 12, 42].

Wir wollen uns im Rahmen dieser Arbeit jedoch ganz auf die Eigenschaften der Nanoantenne selbst konzentrieren, denn der Erfolg der allermeisten Anwendungsmöglichkeiten von optischen Antennen hängt von der Qualität der Antenne ab.

## 2.8.2 Verschiedene Nanoantennentypen

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von Geometrien für optische Antennen vorgeschlagen. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit untersuchten metallischen Nanoantennen beschrieben.

### Stab- und sphärische Antenne

Die bekanntesten und am meisten verwendeten Formen optischer Antennen sind die Stab- und die sphärische Antenne. Deren optische Eigenschaften wurden ausführlich in den letzten beiden Abschnitten diskutiert.

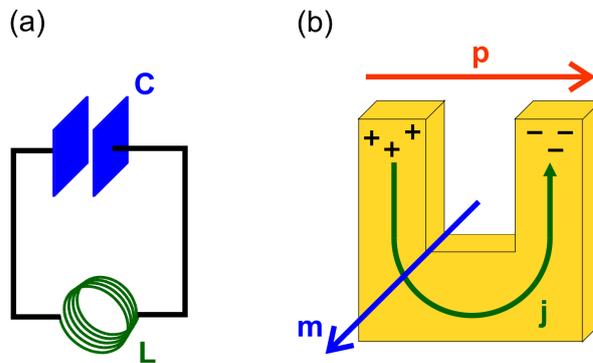
Das Verhalten sphärischer Nanoantennen ist aufgrund ihrer Symmetrie nicht polarisationsabhängig, im Gegensatz zum Verhalten von Stabantennen. Mit einer

entlang der langen Hauptachse der Stabantenne polarisierten ebenen Welle kann die fundamentale Mode der Stabantenne angeregt werden.

Ein großer Vorteil von Stab- und sphärischen Antennen ist, dass sie chemisch synthetisiert werden können. Das macht sie relativ billig und somit interessant für viele Anwendungen, zum Beispiel den Einsatz als Biomarker.

### „Split-ring resonator“

Der „Split-ring resonator“ (SRR) ist eine hufeisenförmige metallische Nanostruktur. Er wurde 1999 von Pendry als Baustein für magnetische Metamaterialien vorgeschlagen [44]. Einzelne nicht magnetische SRR erfahren bei Anregung durch eine elektromagnetische Welle eine magnetische Resonanz. SRR ermöglichen es also, Materialien mit einer negativen Permeabilität  $\mu$  zu realisieren [15].

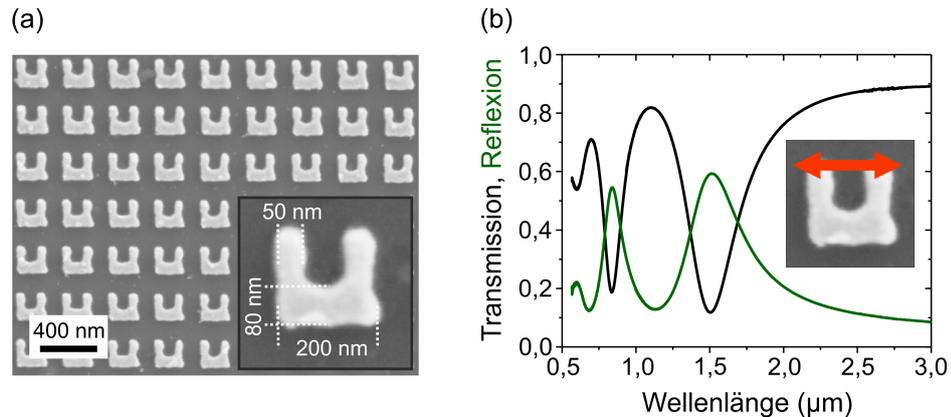


**Abbildung 2.10:** (a) Extrem vereinfacht kann der SRR als LC-Schwingkreis angesehen werden. (b) Hier sind das elektrische Dipolmoment  $p$  (rot) und das magnetische Dipolmoment  $m$  (blau), die durch den oszillierenden Ringstrom  $j$  (grün) erzeugt werden, dargestellt.

Mit dem in Abbildung 2.10 (a) dargestellten LC-Schwingkreismodell<sup>4</sup> kann ein SRR anschaulich beschrieben werden [15]. Die Öffnung des SRR wird als Kondensator und die Metallstruktur als Spule angesehen. Die ankoppelnde elektromagnetische Welle führt so zu einem oszillierenden Ringstrom  $j$ , der ein magnetisches Dipolmoment  $m$  senkrecht zum SRR und ein elektrisches Dipolmoment  $p$  zwischen den beiden Enden des SRR erzeugt (siehe Abbildung 2.10 (b)).

Mit einer horizontal polarisierten elektromagnetischen Welle, die senkrecht auf den SRR einfällt, kann seine fundamentale Mode mit der elektrischen Komponente der Welle angeregt werden. In Abbildung 2.11 sind das Transmissions- und das Reflexionsspektrum eines dicht gepackten Feldes von SRR bei dieser Art von Beleuchtung gezeigt [46].

<sup>4</sup>Zur Beschreibung eines SRR wird oft auch ein RLC-Modell genutzt [45].



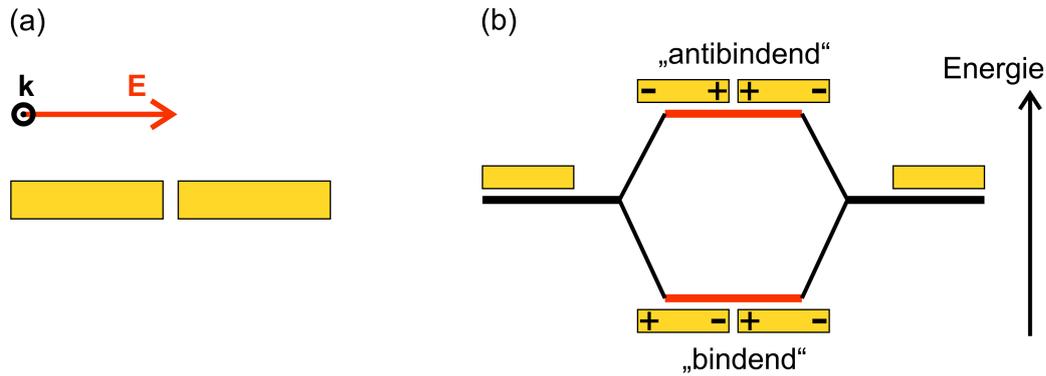
**Abbildung 2.11:** (a) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Feldes von SRR. (b) Transmissionsspektrum (schwarz) und Reflexionsspektrum (grün) des Feldes bei horizontaler Lichtpolarisation. Das elektrische Feld der einfallenden Lichtwelle kann an die fundamentale magnetische Mode des SRR mit einer Resonanzwellenlänge von ungefähr  $1,5 \mu\text{m}$  ankoppeln - aus [46], © 2005 American Physical Society.

Die fundamentale magnetische Resonanz ist bei einer Wellenlänge von  $1,5 \mu\text{m}$  deutlich zu erkennen. Bei einer Wellenlänge von ungefähr  $0,8 \mu\text{m}$  ist eine höherenergetische elektrische Resonanz zu sehen. Im Gegensatz zur Stabantenne haben auch die ersten beiden höherenergetischen Moden des SRR Dipolcharakter. Diese werden aber im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

## Doppelstabantenne

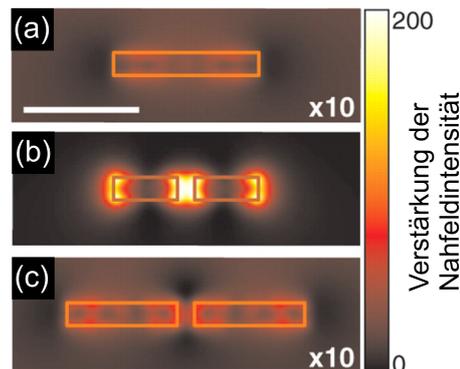
Eine weitere bedeutende Antennenform ist die Doppelstabantenne [47]. Sie zeichnet sich durch sehr hohe Feldintensitäten in dem Zwischenraum zwischen ihren beiden Armen aus. Dadurch wird dort der Energietransport zwischen einem nanoskaligen Emitter oder Empfänger und dem Fernfeld optimiert. In Abbildung 2.12 (a) ist eine Doppelstabantenne illustriert.

Die beiden einzelnen Stabantennen koppeln bei kleinen Abständen. Dies kann in Analogie zu Molekülen mit einem Hybridisierungsmodell beschrieben werden [12, 48]. Aus den beiden einzelnen Resonanzen wird eine gekoppelte „bindende“ und eine gekoppelte „antibindende“ Resonanz (siehe Abbildung 2.12 (b)). Bei der höherenergetischen „antibindenden“ Resonanz schwingen die Ladungen der Einzelantennen gegenphasig. Im Fernfeld löschen sich die abgestrahlten Felder der beiden gegenphasigen Dipole aus; somit ist diese Resonanz optisch nicht anzuregen. Bei der „bindenden“ Resonanz schwingen die beiden Dipole in Phase; deswegen ist diese Resonanz gut durch eine ebene Welle, die entlang der Antennenhauptachse polarisiert



**Abbildung 2.12:** (a) Skizze einer Doppelstabantenne. (b) Energieaufspaltung der beiden Resonanzen einer Doppelstabantenne nach dem Hybridisierungsmodell (nach [48]).

ist, anzuregen. Diese Mode besitzt im Vergleich zur Mode einer einzelnen Stabantenne eine niedrigere Resonanzfrequenz.



**Abbildung 2.13:** Simulierter Nahfeldintensitätsverstärkungsfaktor, aufgenommen 10 nm über (a) einer Stabantenne, (b) einer resonanten Doppelstabantenne und (c) einer nichtresonanten Doppelstabantenne (in (a) und (c) ist das Signal zehnfach verstärkt abgebildet). Die Länge des Maßstabs beträgt 200 nm - aus [47], © 2005 AAAS.

In Abbildung 2.13 ist die Nahfeldintensitätsverstärkung einer Stabantenne, einer resonanten Doppelstabantenne und einer nichtresonanten Doppelstabantenne abgebildet (von oben nach unten). Es ist deutlich zu sehen, dass die resonante Doppelstabantenne die mit Abstand größte lokale Feldverstärkung besitzt.

Die Kopplung und damit auch die Aufspaltung zwischen den beiden Resonanzen wird umso stärker, je kleiner der Zwischenraum zwischen den beiden Einzelantennen wird [48]. Dadurch werden die Feldintensitäten zwischen den beiden Enden erhöht. Zu kleine

Abstände zwischen einem Nanoemitter und der optischen Antenne führen jedoch zu erhöhtem nicht radiativem Energietransfer, der die Effizienz der Kopplung ans Fernfeld erniedrigt [49].

### „Bowtie“-Antenne

Die „Bowtie“-Antenne ist ebenfalls sehr gut dazu geeignet, hohe lokale Feldintensitäten zu erzeugen [50, 51]. Eine typische „Bowtie“-Antenne ist in Abbildung 2.14 skizziert. Ihr Wirkungsprinzip ähnelt stark dem der Doppelstabantenne. Sie besteht jedoch aus zwei Dreiecken anstelle zweier Stäbe. Dabei stehen sich die beiden spitzen Enden der Dreiecke gegenüber. Durch die beiden spitz zulaufenden Enden erhofft man sich noch stärkere Feldintensitäten in dem Zwischenraum zwischen den beiden Einzelantennen. Jedoch zeigen numerische Simulationen mit realistischen Geometrieparametern keine höheren Nahfeldintensitäten für die „Bowtie“-Antenne im Vergleich zur Doppelstabantenne [12].

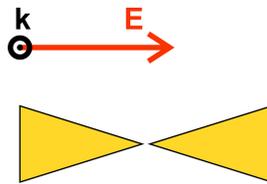


Abbildung 2.14: Illustration einer typischen „Bowtie“-Antenne.

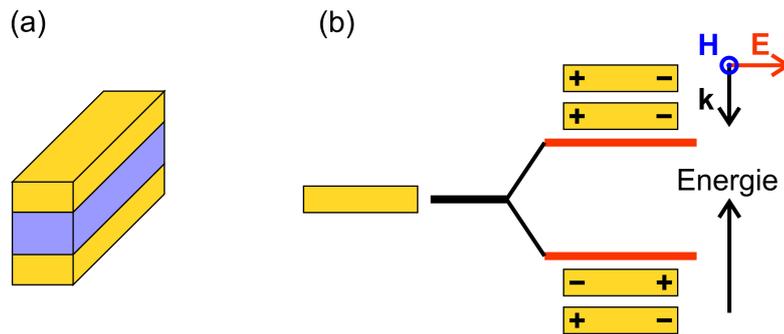
### Doppeldrahtantenne

Bisher haben wir mit dem SRR einen Antennentyp kennengelernt, der eine magnetische Resonanz besitzt. Eine Alternative dazu ist die Doppeldrahtantenne [52–55], die in Abbildung 2.15 illustriert ist. Sie besteht aus zwei übereinanderliegenden metallischen Antennen, die durch eine Schicht dielektrischen Materials getrennt sind.

Die Doppeldrahtantenne kann als System zweier miteinander gekoppelter Dipole beschrieben werden (siehe Abbildung 2.15 (b)). Bei der höherenergetischen symmetrischen Mode sind beide Dipole in die gleiche Richtung ausgerichtet, sie oszillieren in Phase. Bei der niederenergetischen antisymmetrischen Mode oszillieren die Dipole gegenphasig. Es bildet sich ein Ringstrom aus.

Da die beiden Drähte in der Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle übereinander liegen, werden sie zueinander phasenverzögert angeregt. Die Symmetrie ist gebrochen und beide Moden zeigen sowohl symmetrisches als auch antisymmetrisches Verhalten [54].

Neben obigen in dieser Arbeit untersuchten gibt es viele weitere Formen optischer Antennen [11, 12]. Weit verbreitet ist zum Beispiel die Yagi-Uda-Nanoantenne. Sie



**Abbildung 2.15:** (a) Schema einer Doppeldrahtantenne: Zwischen den beiden Metallplatten befindet sich eine dielektrische Zwischenschicht. (b) Hier ist die Aufspaltung in eine höherenergetische symmetrische und eine niederenergetische antisymmetrische Mode einer Doppeldrahtantenne abgebildet.

erlaubt es, die Abstrahlung eines molekularen Emitters ins Fernfeld in eine bestimmte Richtung zu leiten [56]. Dadurch ist ihre Abstrahlung aber nicht dipolförmig.

### 2.8.3 Anwendungen optischer Antennen

In den letzten Jahren gab es in der Literatur eine Vielzahl von Vorschlägen zur Anwendung optischer Antennen [11, 12, 42]. Viele davon sind noch theoretische Gedankenspiele, etliche befinden sich bereits in experimenteller Erprobung, aber es gibt auch schon einige, die an der Schwelle zur Nutzung stehen.

Im Folgenden werden kurz einige der interessantesten Anwendungsmöglichkeiten von Nanoantennen präsentiert, die ganz unterschiedliche Anforderungen an diese stellen.

#### Verstärkung der Abstrahlung eines einzelnen Nanoemitters

Mittels optischer Antennen kann die Fluoreszenz eines einzelnen Moleküls oder Quantenpunkts massiv verstärkt werden. Bei ausgewählten Molekülen wurde von einer mehr als tausendfachen Verstärkung berichtet [13]. Dafür sind die Doppelstab- und die „Bowtie“-Antenne besonders gut geeignet. Das stark erhöhte elektromagnetische Feld in dem Zwischenraum zwischen den beiden Armen der Antennen führt zu einer deutlich verstärkten Anregung eines Moleküls.

Aber nicht nur die verstärkte Anregung durch hohe Feldintensitäten ist bedeutsam. Genauso wichtig ist, dass die Nanoantenne einen großen Strahlungswiderstand und so eine große Emissionseffizienz besitzt. Die Emission des Emitters kann so besser ins Fernfeld abstrahlen [57].

### Fotothermische Krebstherapie

Im nahinfraroten Wellenlängenbereich ( $0,7 - 1,0 \mu\text{m}$ ) ist Gewebe relativ lichtdurchlässig. Dies nutzt man bei der fotothermischen Krebstherapie [16]. Im Tumor angereicherte Nanoantennen werden mit nahinfrarotem Licht bestrahlt. Die Antennen absorbieren das Licht und wandeln die absorbierte Energie hauptsächlich in Wärme um. Dabei heizt sich das umgebende Gewebe auf und wird letztendlich zerstört. Hierzu werden sphärische „Nanoshell“-Antennen verwendet [16].

Entscheidend für den Erfolg dieser Methode ist, dass sich genügend Nanoantennen im malignen Gewebe anreichern. Entweder ist die passive Anreicherung der „Nanoshell“-Antennen durch die verstärkte Durchblutung des Tumorgewebes ausreichend oder die Nanoantennen werden mit Antikörpern oder Proteinen markiert, die an die Krebszellen andocken (aktive Akkumulation) [58].

### Getarnter Sensor

Eine weitere sehr interessante Einsatzmöglichkeit von optischen Antennen ist der sogenannte getarnte Sensor [59]. Er soll für die Umgebung nahezu unsichtbar sein, aber selbst möglichst ohne Einschränkung Signale empfangen, messen und beobachten können. Ein Sensor, der seine Umgebung nicht stört, ist für Medizin, Biologie, Physik und die Ingenieurwissenschaften sehr interessant.

Er könnte mit einer transformationsoptischen, plasmonischen Struktur realisiert werden [60]. Diese isoliert den Sensor nicht völlig von der Außenwelt. Um den Einfluss des Sensors auf die Umgebung möglichst klein zu halten, soll sie eine kleine, aber begrenzte Absorption und eine möglichst geringe Streuung besitzen [59].

Diese verschiedenen Anwendungen optischer Antennen benötigen ganz unterschiedliche Eigenschaften dieser. Im ersten Beispiel sollen die Nanoantennen möglichst viel streuen, beim zweiten sollen sie möglichst viel absorbieren und beim letzten ist eine geringe Absorption und möglichst wenig Streuung erstrebenswert. Doch wie ist es möglich, optische Antennen in Bezug auf diese Eigenschaften zu charakterisieren?

Bisher geht dies nur mit numerischen Rechnungen. Jedoch unterscheiden sich reale Antennen in ihrer Form und ihren Materialeigenschaften oft von den simulierten Antennen. Daher ist eine experimentelle Messmethode, die Absorption und Streuung simultan und quantitativ vergleichbar messen kann, von großer Bedeutung.

# 3 Herstellung einzelner Nanostrukturen

Aufgrund ihrer sehr kleinen Größe ist die Herstellung metallischer Nanostrukturen sehr anspruchsvoll. Fabrikationsprozesse, die Strukturgrößen bis hinab zu 10 nm ermöglichen, sind dafür nötig. Die chemische Synthese von kolloidalen Metallen war deshalb lange Zeit die einzige Möglichkeit, Nanostrukturen herzustellen [61, 62].

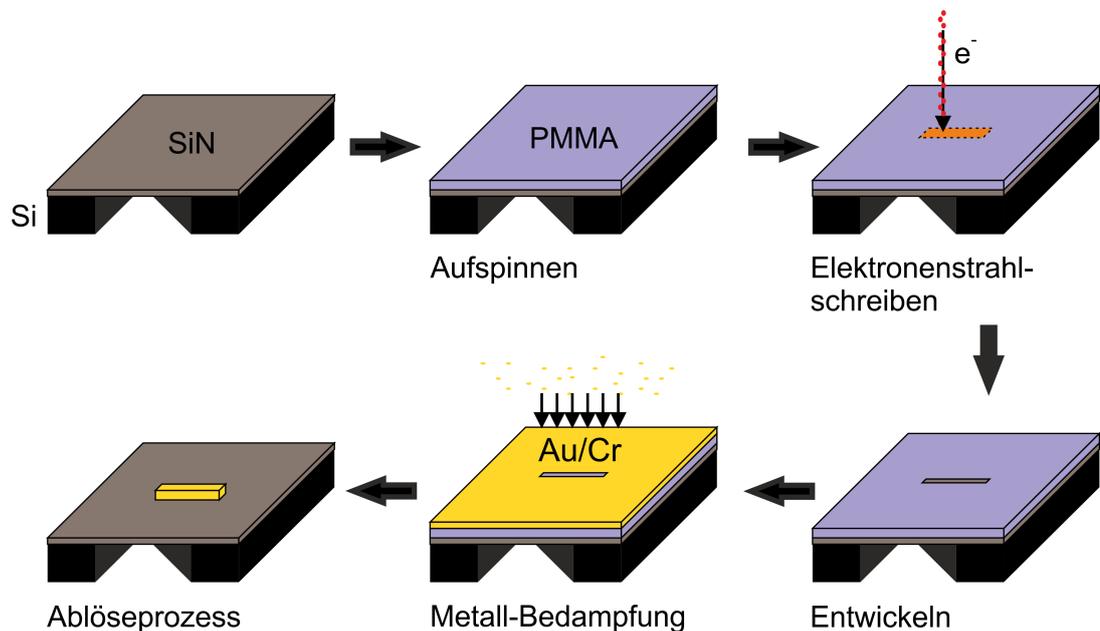
Die erste moderne wissenschaftliche Arbeit zur Synthese von kolloidalem Gold veröffentlichte Michael Faraday 1857 [4]. Seither wurden weitere Synthesemethoden entwickelt und bestehende immer weiter verbessert [61, 62]. Mit diesen Prozeduren kann man jedoch nur bestimmte Formen von Nanostrukturen herstellen. Ein weiterer Nachteil ist die Weiterverarbeitung der chemisch synthetisierten Strukturen, da es sehr schwierig ist, Nanostrukturen aus einer Suspension in einem vorbestimmten Muster auf einem Substrat anzuordnen. Das macht zum Beispiel kleine und präzise Lückenweiten bei Doppelstabantennen nahezu unmöglich.

Die großen Fortschritte der Nanotechnologie in den letzten Jahren ermöglichen es heutzutage, mittels Elektronenstrahlithografie metallische Nanostrukturen mit Strukturgrößen von 10–20 nm zu fertigen. Der große Vorteil dieser Technologie ist die Möglichkeit, planare Nanostrukturen in beliebiger Form herzustellen und anzuordnen. Deshalb haben wir uns für diese Fertigungsmethode entschieden. Mit ihr ist auch die Herstellung von übereinandergeschichteten Nanostrukturen möglich [63].

Im Folgenden wird der von uns durchgeführte Elektronenstrahlithografieprozess besprochen, das verwendete Probedesign beschrieben und es werden einige ausgewählte von uns hergestellte Nanostrukturen vorgestellt. Danach werden kurz die chemische Synthese und das Ionenstrahlabtragen als alternative Herstellungsmethoden vorgestellt und diskutiert.

## 3.1 Elektronenstrahlithografie

In Abbildung 3.1 ist der von uns verwendete Elektronenstrahlithografieprozess schematisch dargestellt. Dieser wird im Folgenden genau erklärt.



**Abbildung 3.1:** Elektronenstrahl-Lithografieprozess auf TEM-Substraten zur Herstellung von einzelnen Nanostrukturen. Verwendet wird ein Positivlack, das heißt, die Bereiche, die mit Material bedampft werden sollen, werden belichtet. Mit einem fokussierten Elektronenstrahl genügend starker Dosis werden die Ketten der Moleküle des Lacks aufgebrochen und danach mit einem Entwickler selektiv entfernt. Anschließend wird das gewünschte Material aufgedampft und abschließend das überschüssige aufgedampfte Material durch Ablösen der darunter liegenden Lackschicht entfernt.

#### 3.1.1 Probenvorbereitung

Bei der Herstellung der Proben werden Substrate<sup>1</sup> für die Transmissionselektronenmikroskopie verwendet. Eines davon ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Es besteht aus einer 30 nm dünnen Silizium-Nitrid- (SiN-) Membran mit nahezu verschwindend kleiner Oberflächenrauigkeit, die sich auf einer tragenden  $2,9 \text{ mm} \times 2,9 \text{ mm} \times 0,2 \text{ mm}$  großen Silizium- (Si-) Struktur befindet. In der Mitte des Substrats ist in einem Bereich von  $120 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$  das Silizium weggeätzt. In diesem Bereich ist die SiN-Membran freistehend.

Diese dünne Membran vermindert zum einen bei empfindlichen optischen Messungen die Einflüsse durch das Substrat deutlich und ermöglicht zum anderen, die Proben auch in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) vermessen zu können.

<sup>1</sup>Silson Ltd., Northampton (Vereinigtes Königreich)

Lithografie auf solch empfindlichen Membranen wurde bisher erst von wenigen Gruppen durchgeführt [64, 65].



**Abbildung 3.2:** Fotografie eines fragilen TEM-Substrats. Die Münze daneben dient zum Größenvergleich.

Als Lack verwenden wir den Positivlack Polymethylmethacrylat (PMMA)<sup>2</sup>. Dieser wird zuerst für 6 s bei 300 Umdrehungen pro Minute und dann für 90 s bei 4000 Umdrehungen pro Minute aufgeschleudert. Damit erhält man auf der Probe einen rund 200 nm dünnen Lackfilm. Anschließend wird dieser in einem Ofen bei einer Temperatur von 165°C für 45 Minuten ausgebacken, um überschüssiges Lösungsmittel zu entfernen.

#### 3.1.2 Schreibprozess

Der Elektronenstrahl-schreibprozess wird an einem Raith e\_LINE-Gerät<sup>3</sup> durchgeführt. Dieses basiert auf einem speziellen Rasterelektronenmikroskop (REM), das speziell für den Lithografieprozess entwickelt wurde. Der Elektronenstrahl wird, gesteuert von einem digitalen Mustergenerator, über die Probe gerastert. Dabei werden die Flächen belichtet, an denen sich später die metallischen Strukturen befinden sollen.

Der Schreibprozess erfolgt bei einer Blendenöffnung von 10  $\mu\text{m}$ , einem Schreibfeld von 100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ , einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einer Schrittweite von 2 nm. Die Flächendosis beträgt 400  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Diese wird je nach Art der gewünschten Struktur mit einem relativen Dosisfaktor multipliziert. Für große Flächen wird ein relativer Dosisfaktor von fünf und bei Nanostrukturen ein relativer Dosisfaktor im Bereich von 10–15 verwendet.

Der sogenannte Proximity-Effekt [66], die Akkumulation der Dosis durch in der Nähe geschriebene Strukturen und durch rückgestreute Elektronen, spielt bei der Belichtung von Einzelstrukturen auf einer dünnen Membran kaum eine Rolle. Die Auflösung des Lithografieprozesses wird von der Größe der verwendeten Blende, der Elektronenoptik und vor allem dem System aus Dosis, Lack und Entwicklungsparametern bestimmt.

<sup>2</sup>950 PMMA A4, MicroChem Corp., Newton (USA)

<sup>3</sup>Raith GmbH, Dortmund (Deutschland)

#### 3.1.3 Probenweiterverarbeitung

Zunächst wird beim Entwickeln das belichtete PMMA entfernt. Als Entwickler dient eine Mischung von Isopropanol mit Isobutylmethylketon im Verhältnis 3:1. Dieses Gemisch löst das belichtete PMMA. Zur Verbesserung der Auflösung wird der Entwicklungsprozess bei einer Temperatur von 5°C durchgeführt [67]. Nach einer Entwicklungszeit von 45 s wird die Probe für mindestens 30 s mit Stickstoff abgeblasen, um Tau durch die Luftfeuchtigkeit auf der Probe zu verhindern.

Die PMMA-Schicht dient anschließend als Maske zur Anfertigung der gewünschten Nanostrukturen. Mit einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage können unter Vakuum verschiedene Materialien aufgebracht werden. Dabei wird Material durch einen gerichteten Elektronenstrahl kontrolliert auf die Probe gedampft. Für die in dieser Arbeit hergestellten Nanostrukturen wurden Gold, Chrom und Magnesiumfluorid verwendet. Um möglichst hochwertige Filme zu erhalten, wird der Aufdampfprozess bei einem Druck von  $< 5 \cdot 10^{-7}$  mbar, mit Aufdampfraten von 1 – 1,5 Å/s und mit möglichst reinen Aufdampfsubstanzen durchgeführt.

Wie bei vielen anderen Oberflächen auch ist die Haftung von Gold-Nanostrukturen auf der SiN-Membran problematisch. Zur Verbesserung der Adhäsion werden oft Haftsichten aus Titan oder Chrom zwischen Substrat und Goldschicht aufgebracht [51, 65]. Auf eine rund 1 nm dünne Chrom-Haftsicht, die auch bei uns zu einer Verbesserung der Haftung führte, verzichteten wir aber bewusst, um die optischen Eigenschaften des Goldes nicht zu verschlechtern. Durch die Wahl geeigneter Prozessparameter und insbesondere durch das Entwickeln bei kalten Temperaturen konnten wir unseren Lithografieprozess so optimieren, dass es auch bei Nanostrukturen aus reinem Gold kaum noch zu Adhäsionsproblemen kommt.

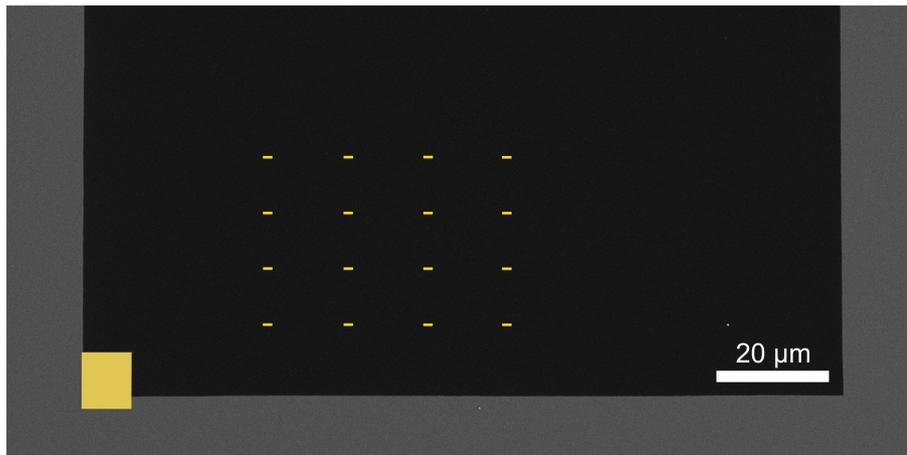
Abschließend werden das überschüssige PMMA und das darüberliegende Gold durch eine speziell hierfür entwickelte Chemikalie<sup>4</sup>, die die dünne PMMA-Schicht unter dem Metall gut löst, entfernt. Dazu werden die Substrate für 2 h kopfüber in die 80°C heiße Chemikalie gehängt, die mit 100 Umdrehungen pro Minute gerührt wird. Zuletzt werden die Proben mit Isopropanol gespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

---

<sup>4</sup>AR 300-70 (NEP), ALLRESIST GmbH, Strausberg (Deutschland)

## 3.2 Probedesign

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von einzelnen Nanostrukturen auf TEM-Substraten hergestellt. Damit zwischen den Nanostrukturen keine Wechselwirkungseffekte auftreten, wurde auf einen ausreichenden Mindestabstand zwischen ihnen geachtet.

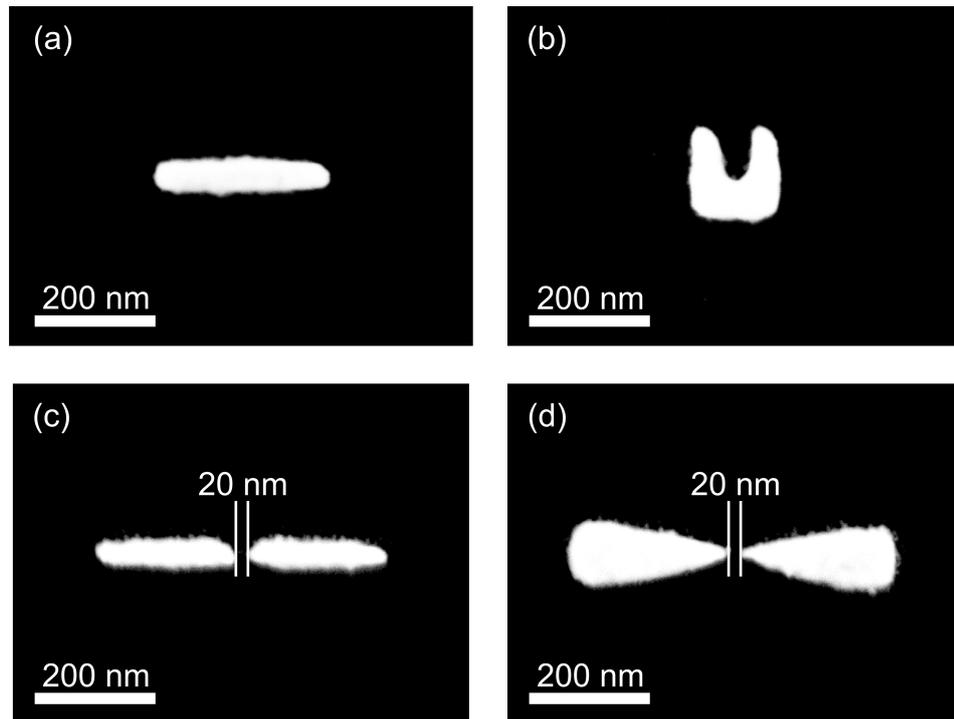


**Abbildung 3.3:** Auf einem REM-Bild als Untergrund ist die typische Anordnung der einzelnen Nanostrukturen skizziert. In Grau erkennt man den Si-Rahmen und in Schwarz die dünne SiN-Membran. Bei der Anordnung der Strukturen wurde darauf geachtet, dass die einzelnen Strukturen genügend Abstand voneinander und zum Rand der freistehenden SiN-Membran aufweisen. Die Goldplatte links unten dient zur Orientierung auf der Probe.

Abbildung 3.3 zeigt das typische in dieser Arbeit verwendete Probedesign. Die Goldplatte links unten dient zur Orientierung auf der Probe und zur Lokalisierung der einzelnen Nanostrukturen. Der Abstand zwischen den Nanostrukturen beträgt mindestens  $10\ \mu\text{m}$ .

In Abbildung 3.4 sind verschiedene der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Nanostrukturen abgebildet. Mit dem oben vorgestellten Lithografieprozess ist es ohne Titan- oder Chrom-Haftschiicht möglich, Doppelstab- und „Bowtie“-Antennen mit Lückenweiten von rund  $20\ \text{nm}$  herzustellen (siehe (c) und (d)).

Ein Nachteil der Elektronenstrahlithografie ist die eher schlechte Qualität der aufgedampften Metallfilme. Diese sind polykristallin und die Korngrenzenstreuung führt zu zusätzlichen Verlusten [68, 69]. Eine Möglichkeit, die Qualität der aufgedampften Metallfilme zu verbessern, ist die Kühlung des Substrats beim Aufdampfprozess [68], eine andere die Wärmebehandlung der Nanostrukturen [69]. Beide Möglichkeiten wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt.



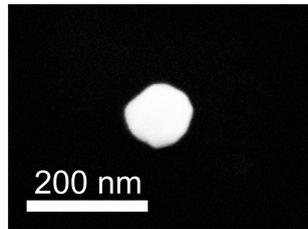
**Abbildung 3.4:** REM-Bilder (a) einer Stabantenne, (b) eines SRR, (c) einer Doppelstab- und (d) einer „Bowtie“-Antenne auf der 30 nm dünnen SiN-Membran. Die Dicke des Goldes beträgt 35 nm. An (c) und (d) erkennt man, dass der Abstand der beiden Arme der Doppelstab- und der „Bowtie“-Antenne voneinander nur rund 20 nm beträgt.

## 3.3 Alternative Herstellungsmethoden

Im Folgenden werden mit der chemische Synthese und dem Ionenstrahlabtragen zwei weitere Herstellungsprozesse von Nanostrukturen kurz angesprochen. Beide nutzen chemisch synthetisiertes monokristallines Gold.

### 3.3.1 Chemische Synthese

Mit der chemischen Synthese können sphärische, Stab-, vieleckige Volumen- sowie runde und vieleckige Plattenstrukturen hergestellt werden [61, 62]. Die dabei verwendeten Metalle sind meistens Gold und Silber. Einige Formen können aber auch aus anderen Metallen synthetisiert werden. In Abbildung 3.5 ist eine mittels chemischer Synthese hergestellte Goldkugel mit einem nominellen Durchmesser von 100 nm gezeigt.



**Abbildung 3.5:** REM-Bild einer mittels chemischer Synthese hergestellten Goldkugel. Die leicht vieleckige, nicht ganz runde Form ist gut zu erkennen. Der nominelle Durchmesser der sphärischen Nanostruktur beträgt 100 nm.

Großer Vorteil der chemischen Synthese ist die Skalierbarkeit des Prozesses. Mit ihr lassen sich Nanostrukturen in größeren Mengen herstellen. Nachteile sind, wie bereits oben genannt, Einschränkungen in Form und Positionierbarkeit.

#### 3.3.2 Ionenstrahlbearbeitung von monokristallinen Goldfilmen

Ein relativ neuer Ansatz zur Herstellung metallischer Nanostrukturen ist die Bearbeitung von chemisch synthetisierten Goldflocken [70] mit einem hochenergetischen Gallium-Ionenstrahl [71]. Die Nanostrukturen werden aus der Goldflocke quasi herausgefräst. Damit möchte man die Vorteile der beiden oben vorgestellten Methoden, nämlich freie Formenwahl und Positionierbarkeit, sowie eine sehr gute Goldqualität miteinander kombinieren.

Die Nachteile dieser Methode sind mögliche Verunreinigungen des Goldes durch Gallium-Ionen und die große Menge des durch den Ionenstrahl abzutragenden Materials mit den daraus resultierenden langen Prozesszeiten, um einzelne freistehende Nanostrukturen herstellen zu können.



## 4 Experimentelle Charakterisierung einzelner Nanostrukturen

Am Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelte Richard Zsigmondy zusammen mit Henry Siedentopf das Ultramikroskop (eine Art Dunkelfeldmikroskop) zur optischen Untersuchung kleinster Partikel. Zsigmondy charakterisierte damit kolloidale Gold-Suspensionen [6] und erhielt dafür 1925 den Chemienobelpreis. Dennoch war es danach für viele Jahre üblich, die optischen Eigenschaften kleinster Objekte mithilfe von Ensemblemessungen zu charakterisieren. Erst Ende der 1990er-Jahre wurde verstärkt damit begonnen, einzelne metallische Nanostrukturen optisch im Fernfeld zu untersuchen. Anschließend entwickelte sich dieses Gebiet der Spektroskopie rasant und es wurden viele neue Techniken zur Untersuchung von Streuung, Absorption oder Extinktion einzelner Nanostrukturen eingeführt [18].

Doch warum ist es so wichtig, einzelne, isolierte Nanostrukturen anstatt eines Ensembles dieser zu untersuchen? Die beiden wichtigsten Gründe lauten:

- Wechselwirkungseffekte zwischen Nanostrukturen können deren optische Eigenschaften massiv beeinflussen [72–74]. Durch sie verschiebt sich beispielsweise in Feldern von dicht gepackten „Split-ring resonators“ (SRR) die Resonanzposition deutlich und die Breite der Resonanzen vergrößert sich bis zu einem Faktor von 2,5.
- Selbst sehr sorgfältig hergestellte optische Nanostrukturen unterscheiden sich in ihrer Größe und ihrer Form und weisen zusätzlich Defekte auf. Dies führt ebenfalls zu einer Verbreiterung der Resonanz.

Um Nanostrukturen präzise charakterisieren zu können und somit ein besseres Verständnis ihrer optischen Eigenschaften zu erhalten, ist der Einsatz von Einzelpartikelspektroskopietechniken sehr wichtig. Interessant ist dann, die gemessenen optischen Eigenschaften mit Geometriedaten aus rasterelektronenmikroskopischen (REM-) Aufnahmen und entsprechenden numerischen Rechnungen zu vergleichen. Die Einzelpartikelspektroskopie eignet sich ebenfalls gut zum Studium der Wechselwirkungseffekte zwischen Paaren von Nanostrukturen [73] und kann, in Kombination mit einer Nanoantenne, als empfindlicher optischer Sensor eingesetzt werden [17].

Optische Fernfeld-Spektroskopiemethoden sind recht einfach durchzuführen und verändern die zu untersuchende Probe nicht. Leider ist ihre räumliche Auflösung nicht gut genug, um die elektromagnetische Nahfeldverteilung einer Nanoantenne auflösen zu können. Deshalb werden zur Untersuchung der elektromagnetischen Feldverteilung metallischer Nanostrukturen optische Nahfeld- oder elektronenmikroskopische Verfahren eingesetzt, die eine sehr gute laterale Auflösung aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Nahfelder von Nanostrukturen mithilfe der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EEVS) untersucht, die am Ende dieses Kapitels näher beschrieben wird.

Zuerst werden die herkömmlichen optischen Fernfeld-Spektroskopiemethoden vorgestellt. Dann wird die Kombination der räumlichen Modulationstechnik mit einem Gleichweg-Interferometer und die dahinterstehende Theorie ausführlich erklärt, die die simultane Messung quantitativer Wirkungsquerschnitte ermöglicht.

### 4.1 Herkömmliche Fernfeld-Spektroskopiemethoden

Im Folgenden werden die bedeutendsten Streu-, Absorptions- und Extinktions-Spektroskopiemethoden zur Untersuchung einzelner metallischer Nanostrukturen im Fernfeld vorgestellt. Eine umfassende Einführung darüber liefert der Überblicksartikel von Zijlstra *et al.* [18].

#### 4.1.1 Streuung

Die beiden wichtigsten Techniken zur Charakterisierung der Streuung einer Nanostruktur sind die Dunkelfeld- und die Totalreflexions-Spektroskopie. Beide basieren darauf, dass nur die gestreute und nicht die anregende Welle der Nanostruktur detektiert wird.

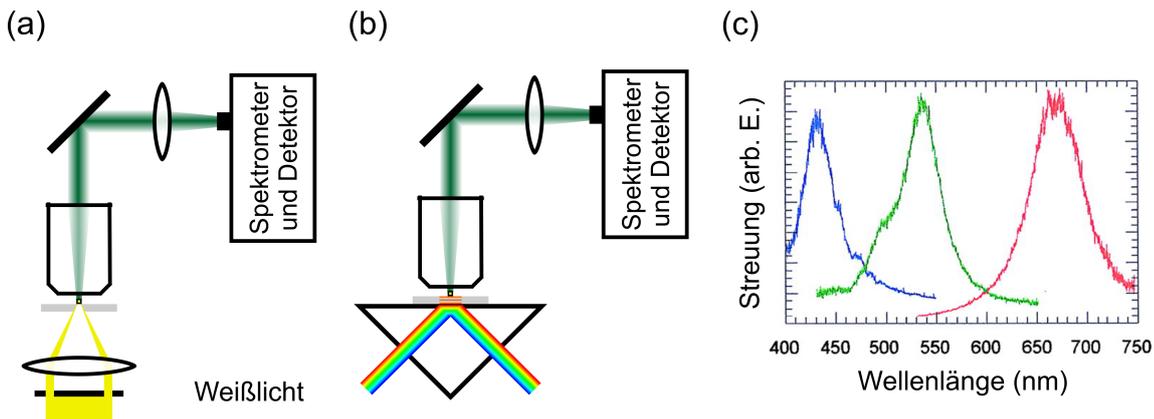
#### Dunkelfeld-Spektroskopie

Die Dunkelfeld-Spektroskopie [19, 75] ist weit verbreitet, da ein Dunkelfeldmodus in vielen kommerziell erhältlichen Lichtmikroskopen implementiert ist. In Abbildung 4.1 (a) ist ein typischer Dunkelfeld-Spektroskopieaufbau abgebildet.

Diese Methode basiert darauf, dass der Teil der einlaufenden Welle, der vom detektierenden Mikroskopobjektiv aufgesammelt werden würde, durch einen Dunkelfeldkondensor im Strahlengang geblockt wird. Die Nanostruktur wird jedoch vom am Objektiv vorbeilaufenden Anteil der Welle angeregt. Das Mikroskopobjektiv sammelt daher nur die gestreute Welle auf. Dadurch erhält man bei idealen Bedingungen das Streusignal auf einem ansonsten dunklen Hintergrund.

Da die Streuung bei kleinen sphärischen Nanostrukturen jedoch mit  $r_s^6$  abnimmt, mit  $r_s$  als dem Radius der sphärischen Struktur, werden Strukturen mit einem Durchmesser von weniger als ungefähr 40 nm von Defekten im Substrat oder von Verunreinigungen auf der Probe überstrahlt [76].

Durch Anregung der Struktur mit Weißlicht und dem Einsatz eines Spektrometers bei der Detektion kann diese Methode gut zur Spektroskopie verwendet werden.



**Abbildung 4.1:** In (a) ist ein Dunkelfeld-Spektroskopieaufbau und in (b) ein Totalreflexions-Spektroskopieaufbau illustriert. In (c) ist die relative Streuintensität dreier Silber-Nanopartikel über der Wellenlänge aufgetragen. Dazu wurde ein Dunkelfeldmikroskop genutzt. Die Halbwertsbreite der Resonanz mit einer Resonanzwellenlänge von 440 nm beträgt ungefähr 40 nm. Aus den Messdaten erhält man keine Information über die absolute Größe des Streuquerschnitts – aus [19], © 2000 National Academy of Sciences.

## Totalreflexions-Spektroskopie

Eine weitere einfache und schnelle Technik, das Streuspektrum einer einzelnen Nanostruktur zu untersuchen, ist die Totalreflexions-Spektroskopie [77]. Die Skizze eines Totalreflexions-Spektroskopieaufbaus ist in Abbildung 4.1 (b) gezeigt.

Bei dieser Technik wird Weißlicht so in ein Prisma eingestrahlt, dass der Strahl an der Grenzfläche der Probe zur Luft in der Nähe der Nanostruktur totalreflektiert wird. Das dabei entstehende evaneszente Feld regt die Nanostruktur an. Mit einem Mikroskopobjektiv wird dann das von der Nanostruktur gestreute Licht aufgesammelt und mit einem Spektrometer und einem Detektor analysiert.

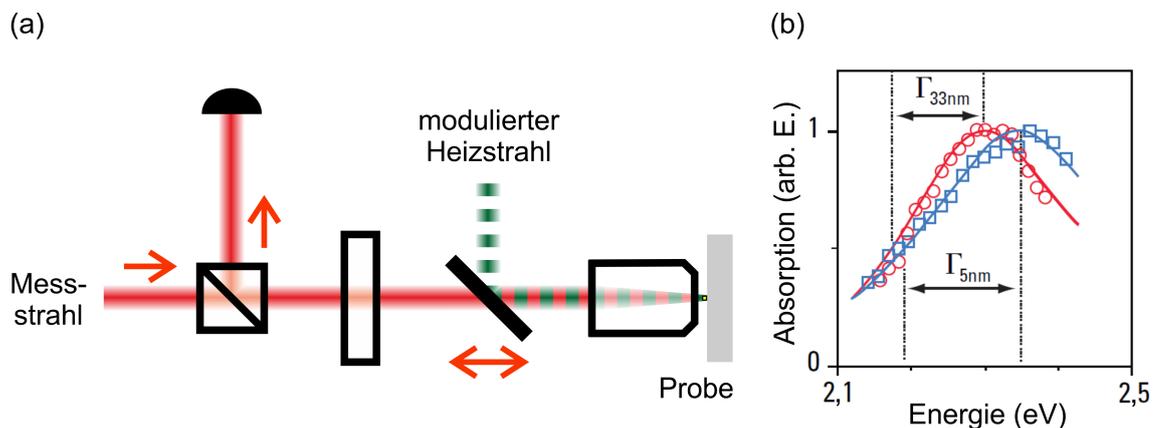
Mit beiden Spektroskopiemethoden lassen sich die Position und die Breite der Resonanz einer Nanostruktur gut bestimmen. Jedoch erhält man keine quantitative Information über den Streuquerschnitt (siehe Abbildung 4.1 (c)).

## 4.1.2 Absorption

### Fotothermische Spektroskopie

Eine viel verwendete Messmethode des Absorptionsspektrums einer einzelnen metallischen Nanostruktur ist die fotothermische Spektroskopie [20, 78]. Die zu untersuchende Nanostruktur wird mit einem durchstimmbaren Pumpstrahl beleuchtet und absorbiert einen Teil von ihm. Dabei heizt sie sich auf und gibt Wärme an ihre Umgebung ab. Dies führt zu einer Änderung des Brechungsindex des sie umgebenden Materials.

Mit einem nicht resonanten Messstrahl wird die Änderung des Brechungsindex vermessen. Dies beruht darauf, dass der Messstrahl je nach Brechungsindex unterschiedlich stark gestreut wird. Die Modifikation der Streuung wird detektiert. Abbildung 4.2 zeigt einen typischen fotothermischen Spektroskopieaufbau.



**Abbildung 4.2:** (a) Skizze eines fotothermischen Spektroskopieaufbaus – nach [78]. (b) Die normierten Absorptionsspektren von sphärischen Goldstrukturen mit 5 nm (blau) und 33 nm (rot) Durchmesser sind hier abgebildet. Die durchgezogenen Linien sind dazugehörige Rechnungen nach der Mie-Theorie. Auch bei dieser Methode wird die Absorption als relative Größe ermittelt – aus [21], © 2008 American Chemical Society.

Moduliert man nun zusätzlich den Pumpstrahl, erhält man eine zeitabhängige Änderung des Brechungsindex durch die Absorption der Nanostruktur. Die Änderung der damit einhergehenden Streuung kann gut mit der Lock-In-Technik detektiert werden. Dabei wird in einigen fotothermischen Mikroskopen zur Erhöhung der Empfindlichkeit das Interferenzsignal des gestreuten Feldes mit einem Referenzfeld untersucht [78]. Aus diesem Grund und weil die Absorption kleiner sphärischer Nanostrukturen nur mit  $r_s^3$  abnimmt, ist die Methode sehr sensitiv; vor kurzem konnte mit ihr sogar die Absorption eines einzelnen Moleküls bei Raumtemperatur detektiert werden [79].

Analog zu den oben vorgestellten Methoden zur Messung der Streuung werden mit der fothermischen Spektroskopie Informationen über die Breite und die Position der Resonanz, aber keine quantitativen Werte des Absorptionsquerschnitts gewonnen. Beispielspektren sind in Abbildung 4.2 (b) abgebildet.

### Quantitative optische Phasen-Spektroskopie

Eine relativ neue Methode, um den Absorptionsquerschnitt einer einzelnen Nanostruktur zu bestimmen, ist die quantitative optische Phasen-Spektroskopie [24, 80]. Mit ihr ist es erstmals möglich, experimentell den absoluten Absorptionsquerschnitt einer Nanostruktur zu messen.

Sie basiert wie die fothermische Spektroskopie darauf, dass eine, mit einem durchstimmbaren Pumpstrahl angeregte, absorbierende Nanostruktur das umgebende Material aufheizt und so dessen Brechungsindex verändert. Bei der quantitativen optischen Phasen-Spektroskopie wird dann mit einem nicht resonanten Messstrahl die optische Weglängendifferenz, infolge der Änderung des Brechungsindex, mit einem Wellenfront-Analysator [24, 81] ausgemessen. Daraus kann dann die absorbierte Leistung und somit das absolute Absorptionsquerschnittsspektrum der Nanostruktur berechnet werden.

### 4.1.3 Extinktion

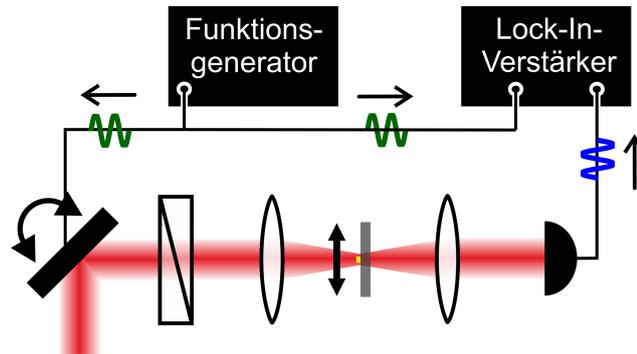
Die Extinktion einer Nanostruktur ist die Abschwächung der einlaufenden Welle durch Absorption und Streuung. Nach dem optischen Theorem kann sie als die Interferenz der einlaufenden mit der in Vorwärtsrichtung gestreuten Welle aufgefasst werden. Die Extinktion hat bei kleinen sphärischen Nanostrukturen eine  $r_S^3$ -Abhängigkeit, während die Streuung eine  $r_S^6$ -Abhängigkeit besitzt. Somit ist die Messung der Extinktion auch bei sehr kleinen Nanostrukturen möglich.<sup>1</sup>

Es ist jedoch nicht einfach, das schwache Interferenzsignal der einlaufenden mit der gestreuten Welle gegenüber dem starken Hintergrundsignal der einlaufenden Welle zu detektieren. Erstmals wurde dieser Interferenzeffekt 2001 von Plakhotnik *et al.* an einem einzelnen, auf 1,6 K gekühltem Molekül detektiert [82].

Die empfindliche räumliche Modulationstechnik ist eine sehr effektive Methode, die Interferenz der einlaufenden mit der gestreuten Welle zu detektieren und den Extinktionsquerschnitt einer einzelnen Nanostruktur zu bestimmen. Diese Technik wurde 2004 von Arbouet *et al.* entwickelt [22] und später auch zur Spektroskopie einzelner sphärischer Goldstrukturen genutzt [23]. Ihr grundsätzlicher Aufbau ist in Abbildung 4.3 illustriert.

---

<sup>1</sup>Bei sehr kleinen Nanostrukturen ist die Extinktion gleich der Absorption.



**Abbildung 4.3:** Prinzip eines Modulationsaufbaus. Die Signaländerung durch die sinusförmige, räumliche Modulation des Laserstrahls oder der Probe wird mit der Lock-In-Technik ausgemessen.

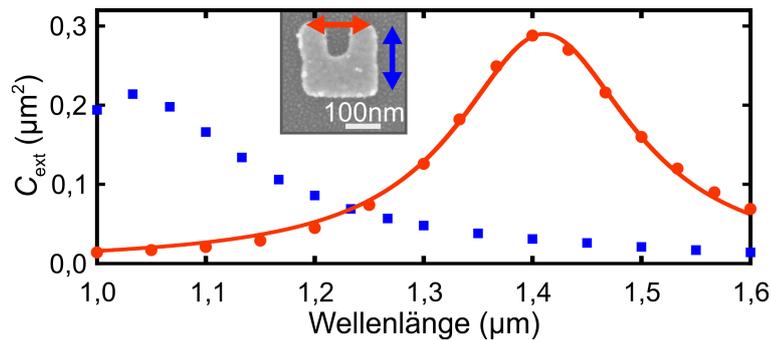
Bei dieser Methode wird entweder der Laserstrahl oder die Probe sinusförmig räumlich bewegt. Durch diese Modulation kann die sehr kleine Leistungsdifferenz am Detektor zwischen der Nanostruktur im Laserstrahl und der Nanostruktur außerhalb des Laserstrahls mit einem Lock-In-Verstärker gemessen werden.

Bei Kenntnis der Fläche des Gauß'schen Laserstrahls in der Fokusebene und des Kalibrationsfaktors  $\xi$ , der infolge der sinusförmigen Modulation des Laserstrahls oder der Probe und der Messtechnik mit einem Lock-In-Verstärker auftritt, können aus der Signaldifferenz zwischen der Nanostruktur innerhalb und außerhalb des Laserstrahls quantitative Werte für den Realteil der Streuamplitude in Vorwärtsrichtung bestimmt werden. Daraus lässt sich der Extinktionsquerschnitt berechnen [83–85]. Wir haben diese Methode weiterentwickelt und konnten so das absolute Extinktionsquerschnittsspektrum der fundamentalen Resonanz eines einzelnen SRR bestimmen [45]. Dies wird in Abbildung 4.4 gezeigt.

Wie in Abschnitt 2.8.3 diskutiert gibt es Anwendungen von Nanostrukturen beziehungsweise Nanoantennen, die möglichst viel Streuung erfordern, und Anwendungen, die möglichst viel Absorption benötigen. Um Nanostrukturen experimentell auf diese Eigenschaft hin charakterisieren zu können, ist es wichtig, Absorption und Streuung sowohl simultan als auch vergleichbar, also am besten mit quantitativen Werten, bestimmen zu können. Das können aber alle oben vorgestellten Methoden nicht leisten.

Um quantitative Angaben zur Streuung oder Absorption einer Nanostruktur machen beziehungsweise das Verhältnis von Streu- zu Absorptionsquerschnitt bestimmen zu können, ist es deshalb bisher üblich, die Nanostruktur zusammen mit einer sphärischen Goldstruktur als Referenz jeweils mit einer Streu- oder/und einer Absorptionstechnik zu vermessen [86, 87]. Dann berechnet man mit der Mie-Theorie

## 4.2 Simultane quantitative Messung von Streuung, Absorption und Extinktion einer einzelnen Nanostruktur im Fernfeld



**Abbildung 4.4:** Quantitative Extinktionsquerschnittsspektren eines einzelnen SRR (siehe das eingefügte REM-Bild) über der Wellenlänge. Die roten Punkte sind die experimentellen Messdaten bei horizontaler Lichtpolarisation und die durchgezogene rote Linie ist eine lorentzförmige Anpassung daran. Die fundamentale Resonanz des SRR ist gut zu erkennen. In blau ist eine elektrische Resonanz des SRR abgebildet, die bei vertikaler Lichtpolarisation gemessen wird – nach [45].

die absoluten Wirkungsquerschnitte der sphärischen Goldstruktur und vergleicht diese mit den gemessenen Signalen der sphärischen Goldstruktur und der zu untersuchenden Nanostruktur. So kann man die absoluten Wirkungsquerschnitte von Streuung und Absorption und daraus das Verhältnis von Streuung zu Absorption einer Nanostruktur bestimmen. Dieses Vorgehen ist jedoch aufwendig und liefert schlechte Ergebnisse, falls die Größe, die Form oder die Materialeigenschaften der sphärischen Goldstruktur nicht mit den in der Rechnung verwendeten Parametern übereinstimmen. Deshalb ist eine Spektroskopiemethode, die simultan Streuung und Absorption quantitativ vermessen kann, von großer Bedeutung.

## 4.2 Simultane quantitative Messung von Streuung, Absorption und Extinktion einer einzelnen Nanostruktur im Fernfeld

Im vorigen Abschnitt wurde mit der empfindlichen räumlichen Modulationstechnik eine Methode zur Bestimmung des absoluten Extinktionsquerschnitts einer einzelnen Nanostruktur vorgestellt. Präziser ausgedrückt, wird mit der räumlichen Modulationstechnik der Realteil der Streuamplitude  $X$  in Vorwärtsrichtung gemessen, aus dem dann der Extinktionsquerschnitt berechnet werden kann. Um die Streuung einer Nanostruktur bestimmen zu können, wird neben dem Realteil der Streuamplitude auch noch der Imaginärteil benötigt (siehe Gleichung 2.92). Wie lässt sich dieser jedoch gewinnen?

Wir erreichen dies durch die Kombination eines 1989 von Batchelder *et al.* eingeführten Gleichweg-Interferometers [25, 88–90] mit der räumlichen Modulationstechnik. Die Interferenz zwischen einem Strahl mit einer Nanostruktur im Fokus und einem Referenzstrahl, der nicht von einer Nanostruktur beeinflusst wird, liefert die benötigten zusätzlichen Phaseninformationen. Da bei dieser Art von Interferometer beide Strahlen den gleichen Weg zurücklegen, ist es sehr robust gegenüber mechanischen Erschütterungen und thermischen Drifts.

Im Folgenden wird ausführlich erklärt, wie wir durch die Kombination der beiden Techniken Real- und Imaginärteil der Streuamplitude in Vorwärtsrichtung experimentell bestimmen können. Daraus können dann der absolute Extinktions- und der absolute Streuquerschnitt und somit auch der absolute Absorptionsquerschnitt einer einzelnen Nanostruktur berechnet werden. Ein Teil dieser Herleitung wurde von uns bereits im ergänzenden Material zu Referenz [43] veröffentlicht.

### 4.2.1 Grundlagen des Experiments

Zunächst werden die Anregung der Nanostruktur und die Art der Überlagerung zwischen der einfallenden und der gestreuten Welle der Nanostruktur betrachtet. In unserem Experiment wird der in Abschnitt 2.3 beschriebene Gauß'sche Strahl verwendet. Das elektrische Feld des in  $z$ -Richtung propagierenden Strahls kann in Zylinderkoordinaten wie folgt geschrieben werden [26]:

$$\mathbf{E}(z, \rho) = \mathbf{E}_0 \frac{w_0}{w(z)} e^{-(\rho^2/w^2(z))} e^{i(k\rho^2/(2R(z)) - \Phi_G(z))} e^{ikz}. \quad (4.1)$$

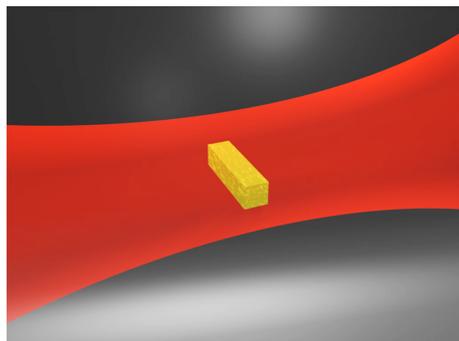
In der Fokusebene kann demzufolge das elektrische Feld des Gauß'schen Strahls als eine ebene Welle angesehen werden. Deshalb bleibt die lokale Anregung der Nanostruktur also gleich der, die in Abschnitt 2.4 über die Streutheorie einer einzelnen Nanostruktur angenommen wurde. In Abbildung 4.5 ist eine stabförmige Nanostruktur im Fokus eines Gauß'schen Strahls abgebildet.

Im Fernfeld ( $z \gg z_R, z > 0$ ) lautet das elektrische Feld des Gauß'schen Strahls:

$$\mathbf{E}(z, \rho) \approx \mathbf{E}_0 \frac{z_R}{iz} e^{ikz(1+\rho^2/(2z^2))} e^{-((\rho z_R)/(w_0 z))^2}. \quad (4.2)$$

Im Gegensatz zu den Überlegungen in den Referenzen [91, 92] wird der Strahl in unserem Experiment weniger stark fokussiert. Somit ist die bei der Beschreibung des Gauß'schen Strahls notwendige paraxiale Näherung gerechtfertigt (siehe Abschnitt 2.3). Für einen kleinen Divergenzwinkel  $\theta_0$  des Strahls ( $\sin \theta_0 = \text{NA}_{\text{eff}}$ ) vereinfacht sich bei Verwendung sphärischer Koordinaten obige Gleichung eines in  $x$ -Richtung polarisierten Strahls zu [43]:

$$\mathbf{E}(r, \theta, \phi) \approx E_0 \frac{z_R}{ir} e^{-(\theta/\theta_0)^2} e^{ikr} \hat{\mathbf{e}}_x. \quad (4.3)$$



**Abbildung 4.5:** Illustration einer Stabantenne im Fokus eines Gauß'schen Strahls.

Das zugehörige magnetische Feld des Gauß'schen Strahls im Fernfeld schreibt sich wie folgt:

$$\mathbf{H} = \frac{\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{E}}{c\mu_0}. \quad (4.4)$$

Beim Vergleich dieser beiden Gleichungen mit den Gleichungen 2.38 und 2.39 der gestreuten Welle einer Nanostruktur lässt sich erkennen, dass der Gauß'sche Strahl im Fernfeld als Kugelwelle mit dem gleichen Ursprung wie die gestreute Welle beschrieben werden kann. Somit können die einlaufende und die gestreute Welle im Fernfeld als überlagert angesehen werden.

Das gestreute Feld der Nanostruktur kann mit der einlaufenden Gauß'schen Welle folgendermaßen in Beziehung gebracht werden:

$$E_{\text{str}} = E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} X = bEX, \quad (4.5)$$

wobei die Abkürzung  $b = -1/(kz_{\text{R}}e^{-(\theta/\theta_0)^2})$  benutzt wird.

Im Folgenden wird die Wirkungsweise des Gleichweg-Interferometers besprochen. Das Interferometer ist in Abbildung 4.6 illustriert. Der zirkular polarisierte einlaufende Lichtstrahl nach dem Viertel-Wellen-Plättchen (VWP, siehe (a) in Abbildung 4.6) kann in Jones-Schreibweise [93] wie folgt ausgedrückt werden [43]:

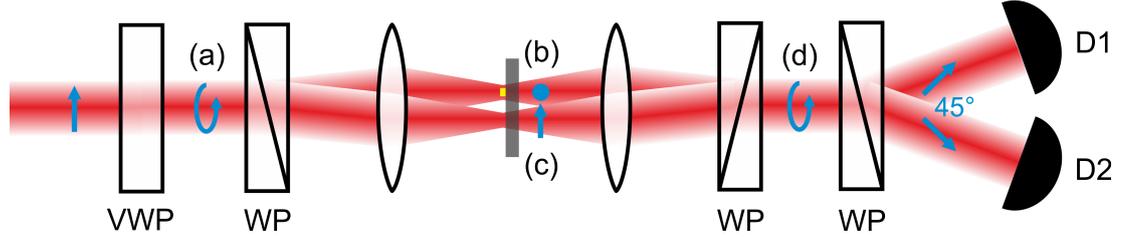
$$\mathbf{E}_{\text{ein}} = \frac{E_{\text{ein}}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

Danach wird der zirkular polarisierte Strahl von einem Wollaston-Prisma (WP) in einen horizontal und einen vertikal polarisierten Strahl aufgespalten. Beide Strahlen werden dann so von einer asphärischen Linse auf die Probe fokussiert, dass sie sich nicht überlappen. Die Nanostruktur befindet sich im Fokus des horizontal polarisierten

Strahls (b). Im Fernfeld dieses Strahls kommt es zur Überlagerung der einfallenden mit der gestreuten Welle der Nanostruktur:

$$\mathbf{E}_{\text{ant}} = \frac{E}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 + bX \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Dabei wird angenommen, dass die Polarisation des einfallenden Strahls mit einer der Hauptachsen der Nanostruktur übereinstimmt.



**Abbildung 4.6:** Skizze des Gleichweg-Interferometers. Der Polarisationszustand ist schematisch in blau eingezeichnet – nach [43].

Der vertikal polarisierte Referenzstrahl (c) durchläuft die Probe ungestört:

$$\mathbf{E}_{\text{ref}} = \frac{E}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

Eine zweite, der ersten gleiche asphärische Linse sammelt hinter der Probe das Licht wieder auf und die beiden Strahlen werden von einem ebenfalls gleichen Wollaston-Prisma wieder zusammengeführt. Durch die Interferenz der einlaufenden Welle mit der von der Nanostruktur gestreuten Welle ist das Licht (d) nun elliptisch polarisiert:

$$\mathbf{E}_{\text{aus}} = \frac{E}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 + bX \\ i \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

Zur Analyse unseres Experiments wird nun ein drittes Wollaston-Prisma verwendet, dessen Achsen mit einem Winkel von  $45^\circ$  im Vergleich zu den Achsen der ersten beiden Wollaston-Prismen verdreht sind. Die elektrischen Felder der beiden von ihm aufgespaltenen Strahlen lauten:

$$\mathbf{E}_1 = \frac{E}{2}(1 + i + bX)\hat{\mathbf{e}}_1 \quad (4.10)$$

und

$$\mathbf{E}_2 = \frac{E}{2}(-1 + i - bX)\hat{\mathbf{e}}_2, \quad (4.11)$$

mit  $\hat{\mathbf{e}}_1 = 1/\sqrt{2}(\hat{\mathbf{e}}_x + \hat{\mathbf{e}}_y)$  und  $\hat{\mathbf{e}}_2 = 1/\sqrt{2}(-\hat{\mathbf{e}}_x + \hat{\mathbf{e}}_y)$  [43]. Abschließend werden die beiden Strahlen auf die Detektoren D1 und D2 fokussiert.

## 4.2.2 Nanostruktur in einem Gauß'schen Fokus

### Leistung an den Detektoren ohne Nanostruktur im Strahl

Zunächst werden die Leistungen der Strahlen an den Detektoren D1 und D2 ohne Nanostruktur im Interferometer bestimmt. Unter Verwendung obiger Ergebnisse können wir das elektrische Feld<sup>2</sup>  $\mathbf{E}_{10}$  am Detektor D1 wie folgt beschreiben:

$$\mathbf{E}_{10} = \frac{E_0}{2} \left( \frac{z_R}{ir} e^{-(\theta/\theta_0)^2} e^{ikr} (1+i) \right) \hat{\mathbf{e}}_1. \quad (4.12)$$

Das dazugehörige magnetische Feld lautet:

$$\mathbf{H}_{10} = \frac{\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{E}_{10}}{c\mu_0}. \quad (4.13)$$

Dabei nehmen wir an, dass der Divergenzwinkel des Strahls kleiner als die numerische Apertur der aufsammelnden Linse  $\theta_0 < \theta_{\text{auf}}$  ist. Für die Leistung  $P_{10}$  am Detektor D1 erhalten wir [43]:

$$P_{10} = \int_{\theta < \theta_{\text{auf}}} d\Omega r^2 \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E}_{10} \times \mathbf{H}_{10}^*) \cdot \hat{\mathbf{e}}_r \quad (4.14)$$

$$= \frac{z_R^2 E_0^2}{4c\mu_0} \int_{\theta < \theta_{\text{auf}}} d\Omega e^{-2(\theta/\theta_0)^2} \quad (4.15)$$

$$\approx \frac{z_R^2 E_0^2 \pi}{2c\mu_0} \int_0^\infty d\theta \theta e^{-2(\theta/\theta_0)^2} \quad (4.16)$$

$$= \frac{z_R^2 E_0^2 \pi}{8c\mu_0} \theta_0^2. \quad (4.17)$$

Eine analoge Rechnung ergibt, dass die Leistung am Detektor D2  $P_{20}$  die gleiche wie bei Detektor D1 ist:

$$P_{20} = \frac{z_R^2 E_0^2 \pi}{8c\mu_0} \theta_0^2. \quad (4.18)$$

Wir addieren die beiden Detektorsignale und erhalten das Summensignal  $P_\Sigma$  der auf die beiden Detektoren einfallenden Leistung ohne eine Nanostruktur im Interferometer:

$$P_\Sigma = P_{10} + P_{20} = \frac{z_R^2 E_0^2 \pi}{4c\mu_0} \theta_0^2. \quad (4.19)$$

---

<sup>2</sup>Der erste Index „1“ definiert den benutzten Detektor und der zweite Index „0“ beschreibt, dass sich keine Nanostruktur im Lichtstrahl befindet.

### Leistung an den Detektoren mit einer Nanostruktur in einem Strahl

Befindet sich eine Nanostruktur im Fokus des horizontal polarisierten Strahls des Interferometers, ergibt sich das elektrische Feld  $\mathbf{E}_{1\text{ant}}$  am Detektor D1 aus der Überlagerung des einlaufenden Feldes  $\mathbf{E}_{10}$  mit dem gestreuten Feld  $\mathbf{E}_{1\text{str}}$ :

$$\mathbf{E}_{1\text{ant}} = \left( \underbrace{\frac{E_0}{2} \frac{z_R}{ir} e^{-(\theta/\theta_0)^2} e^{ikr} (1+i)}_{E_{10}} + \underbrace{\frac{E_0}{2} \frac{e^{ikr}}{-ikr} X}_{E_{1\text{str}}} \right) \hat{\mathbf{e}}_1. \quad (4.20)$$

Das zugehörige magnetische Feld lautet:

$$\mathbf{H}_{1\text{ant}} = \frac{\hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{E}_{1\text{ant}}}{c\mu_0}. \quad (4.21)$$

Die von der Nanostruktur im Strahl verursachte Leistungsdifferenz  $dP_1$  am Detektor D1 ist die Differenz der gemessenen Leistungen, ohne Struktur  $P_{10}$  und mit Struktur  $P_{1\text{ant}}$ :

$$dP_1 = P_{10} - P_{1\text{ant}} = - \int_{\theta < \theta_{\text{auf}}} d\Omega r^2 \frac{1}{2} \text{Re} (\mathbf{E}_{10} \times \mathbf{H}_{1\text{str}}^* + \mathbf{E}_{1\text{str}} \times \mathbf{H}_{10}^* + \mathbf{E}_{1\text{str}} \times \mathbf{H}_{1\text{str}}^*) \cdot \hat{\mathbf{e}}_r. \quad (4.22)$$

Da die gestreute Welle viel schwächer als die einfallende Welle ist, können wir den dritten Term obiger Gleichung vernachlässigen. Unter der Annahme eines kleinen Divergenzwinkels des Strahls und das die Nanostruktur dipolartig abstrahlt erhalten wir folgende Leistungsdifferenz am Detektor D1 [43]:

$$dP_1 = \frac{z_R E_0^2}{8c\mu_0 k} \int_{\theta < \theta_{\text{auf}}} d\Omega e^{-(\theta/\theta_0)^2} \text{Re}((X + X^*) - i(X - X^*)) \quad (4.23)$$

$$\approx \frac{z_R E_0^2 \pi}{4c\mu_0 k} \text{Re}((X + X^*) - i(X - X^*)) \int_0^\infty d\theta \theta e^{-(\theta/\theta_0)^2} \quad (4.24)$$

$$= \frac{z_R E_0^2 \pi}{8c\mu_0 k} \theta_0^2 \text{Re}((X + X^*) - i(X - X^*)). \quad (4.25)$$

Eine analoge Rechnung ergibt für die Leistungsdifferenz  $dP_2$  am Detektor D2:

$$dP_2 = \frac{z_R E_0^2 \pi}{8c\mu_0 k} \theta_0^2 \text{Re}((X + X^*) + i(X - X^*)). \quad (4.26)$$

Aus (4.25) und (4.26) können wir nun das Summen- und das Differenzsignal der durch die Nanostruktur hervorgerufenen Leistungsdifferenzen berechnen. Das differenzielle Summensignal lautet

$$dP_\Sigma = dP_1 + dP_2 = \frac{z_R E_0^2 \pi}{2c\mu_0 k} \theta_0^2 \text{Re}(X) \quad (4.27)$$

und das differenzielle Differenzsignal schreibt sich wie folgt:

$$dP_{\Delta} = dP_1 - dP_2 = \frac{z_R E_0^2 \pi}{2c\mu_0 k} \theta_0^2 \text{Im}(X). \quad (4.28)$$

Dieses Ergebnis zeigt, dass wir den Real- und den Imaginärteil der Streuamplitude in Vorwärtsrichtung einer Nanostruktur mit experimentell zugänglichen Werten bestimmen können.

### 4.2.3 Nanostruktur außerhalb des Gauß'schen Fokus

Bisher sind wir davon ausgegangen, dass sich die Nanostruktur immer exakt im Fokus ( $\rho = 0, z = 0$ ) des horizontal polarisierten Strahls unseres Interferometers befindet. Wie aber hängen die Leistungsdifferenzen an den Detektoren  $dP_{1/2}$  von der Position ( $\rho, z$ ) der Nanostruktur im Gauß'schen Strahl ab? Unter der Annahme, dass die Abweichungen der Position der Nanostruktur vom Fokus klein gegenüber der Fernfelddistanz sind, kann die vektorielle Orientierung der gestreuten Welle als unverändert angesehen werden. Ähnliche Überlegungen wurden von uns bereits in [83–85] veröffentlicht.

Experimentell ist es aufwendig, die laterale Position des Fokus eines Gauß'schen Strahles exakt zu ermitteln. Im Folgenden wird daher der Einfluss der Position der Nanostruktur in der Fokusebene ( $\rho \neq 0, z = 0$ ) auf die Leistungsdifferenzen an den Detektoren untersucht.

Hierbei gibt es zwei Ursachen, die die gemessenen Leistungsdifferenzen an den Detektoren beeinflussen:

- Außerhalb des Fokus wird die Nanostruktur von einem schwächeren elektrischen Feld angeregt.
- Die veränderte Position der Nanostruktur führt zu einer zusätzlichen Phasendifferenz zwischen der einfallenden und der gestreuten Welle im Fernfeld.

An Gleichung 4.1 erkennt man, dass das anregende Feld außerhalb des Fokus um den Faktor

$$f_1(\rho) = e^{-(\rho/w_0)^2} \quad (4.29)$$

schwächer ist.

Die zusätzliche Phasendifferenz zwischen der einlaufenden und der gestreuten Welle beträgt  $\Delta\varphi = k\rho \sin\theta \cos\phi \approx k\rho\theta \cos\phi$ , wobei ein kleiner Winkel  $\theta$  angenommen wird [83–85]. Setzen wir dieses Ergebnis zusammen mit Gleichung 4.29 in Gleichung 4.23 ein und formen diese um, erhalten wir für die Leistungsdifferenz am Detektor D1:

$$dP_1(\rho) = 2 \frac{dP_1}{\pi\theta_0^2} \underbrace{e^{-(\rho/w_0)^2}}_{f_1(\rho)} \int_0^\infty d\theta \theta e^{-(\theta/\theta_0)^2} \int_0^\pi d\phi \cos(k\rho\theta \cos\phi). \quad (4.30)$$

Den Faktor<sup>3</sup>  $f_2(\rho)$ , der die zusätzliche Phasendifferenz zwischen der einlaufenden und der gestreuten Welle beschreibt, können wir dann wie folgt schreiben:

$$f_2(\rho) = \frac{2}{\pi\theta_0^2} \int_0^\infty d\theta \theta e^{-(\theta/\theta_0)^2} \int_0^\pi d\phi \cos(k\rho\theta \cos\phi). \quad (4.31)$$

Die Bessel-Funktion 1. Art und 0. Ordnung lautet:

$$J_0(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\tau \cos(x \sin\tau). \quad (4.32)$$

Wenn wir jetzt die Substitution  $\tau' = \tau + \pi/2$  ( $d\tau = d\tau'$ ) verwenden<sup>4</sup> und  $x$  durch  $k\rho\theta$  sowie  $\tau'$  durch  $\phi$  ersetzen, erhalten wir [83–85]:

$$J_0(k\rho\theta) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\phi \cos(k\rho\theta \cos\phi). \quad (4.33)$$

Wenden wir zusätzlich die Substitution  $\alpha = \theta/\theta_0$  ( $d\theta = \theta_0 d\alpha$ ) an, ergibt sich für den Faktor  $f_2(\rho)$ :

$$f_2(\rho) = 2 \int_0^\infty d\alpha \alpha e^{-\alpha^2} J_0(k\rho\alpha\theta_0). \quad (4.34)$$

Die Entwicklung der Bessel-Funktion als Taylorreihe lautet:

$$J_0(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(m!)^2} \left(\frac{x}{2}\right)^{2m}. \quad (4.35)$$

Setzen wir diese in Gleichung 4.34 ein und verwenden außerdem die Substitution  $\beta = \alpha^2$  ( $d\alpha = d\beta/(2\alpha)$ ), erhalten wir für den Faktor  $f_2(\rho)$ :

$$f_2(\rho) = 2 \int_0^\infty d\alpha \alpha e^{-\alpha^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(m!)^2} \left(\frac{k\rho\alpha\theta_0}{2}\right)^{2m} \quad (4.36)$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(m!)^2} \left(\frac{k\rho\theta_0}{2}\right)^{2m} \underbrace{\int_0^\infty d\beta \beta^m e^{-\beta}}_{m!} \quad (4.37)$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(-\frac{\rho^2}{w_0^2}\right)^m \quad (4.38)$$

$$= e^{-(\rho/w_0)^2} = f_1(\rho). \quad (4.39)$$

---

<sup>3</sup>Für die Veränderung der Leistungsdifferenz am Detektor D2 verläuft die Rechnung analog und man erhält das gleiche Ergebnis. Deshalb kann man hier allgemein vom Faktor  $f_2(\rho)$  sprechen.

<sup>4</sup>Die Integrationsgrenzen können hier, wenn man über  $\cos(x \cos\tau')$  integriert, gleich bleiben.

Das bedeutet, dass  $f_2(\rho)$  gleich  $f_1(\rho)$  ist.

So erhält man für die Leistungsdifferenzen an den Detektoren<sup>5</sup> als Funktion der Position der Nanostruktur in der Fokusebene folgendes Ergebnis:

$$dP_{1/2}(\rho) = dP_{1/2} f_1(\rho)^2 = dP_{1/2} e^{-2(\rho/w_0)^2}. \quad (4.40)$$

Die Leistungsdifferenzen an den Detektoren haben also ein Gauß'sches Profil, welches proportional zur lokalen Intensität der anregenden Welle in der Fokusebene ist. Das erlaubt es ohne Kenntnis der genauen Position des Fokus durch einen zweidimensionalen Scan und eine entsprechende Anpassung daran, die Maxima der Leistungsdifferenzen an den Detektoren  $dP_{1/2}$  mit einem guten Signal-Rausch-Verhältnis zu bestimmen.

Ist die Position der Nanostruktur auf der optischen Achse verschoben ( $\rho = 0$  und  $z \neq 0$ ), ist kein analoges Vorgehen möglich, da der Einfluss der Gouy-Phase (siehe Abschnitt 2.3) zusätzlich zu berücksichtigen ist.

Mit der Rasierklängen-Methode [94] steht jedoch eine zuverlässige experimentelle Technik zur Bestimmung der Position der fokalen Ebene zur Verfügung. Daher ist die weitere Untersuchung der Abhängigkeit der Leistungsdifferenzen von der Position der Nanostruktur auf der optischen Achse nicht nötig. Im Folgenden wird deshalb immer angenommen, dass sich die Nanostruktur in der Fokusebene ( $z = 0$ ) des Gauß'schen Strahls befindet.

#### 4.2.4 Abschließende Analyse

Um die übertragene und die gestreute Leistung einer Nanostruktur, die nur eine kleine Detektorsignaländerung verursacht, messen zu können, wird die räumliche Modulationstechnik genutzt. Dabei wird der Laserstrahl in  $x$ -Richtung sinusförmig räumlich über die Probe moduliert und die Lock-In-Technik verwendet. Dies reduziert das Rauschen des Signals massiv und führt zu einer deutlich höheren Messgenauigkeit. Zusätzlich wird, wie oben beschrieben, ein zweidimensionaler lateraler Scan der Probe in der Fokusebene durchgeführt, um das Maximum der Leistungsdifferenzen zu ermitteln. Diese Vorgehensweise muss in der Auswertung zur Berechnung der absoluten Wirkungsquerschnitte berücksichtigt werden und wird im Folgenden beschrieben, wie bereits in [43, 83–85] teilweise veröffentlicht.

Aufgrund der Überlagerung von schneller räumlicher Modulation des Laserstrahls und lateralem Scan der Struktur in der Fokusebene messen wir im Experiment nach den Detektoren und den Strom-Spannungswandlern die zeit- und positionsabhängigen Signale<sup>6</sup>  $P_{1/2}(x + a \cos(\omega t), y)$ . Die Modulation wird durch den Ausdruck  $a \cos(\omega t)$

<sup>5</sup>Der Faktor  $f_2(\rho)$  ist für beide Detektorsignale gleich.

<sup>6</sup>Der Einfachheit halber bezeichnen wir sowohl die Signale direkt an den Detektoren als auch die Signale nach den Strom-Spannungswandlern als  $P_{1/2}$ . Ab hier sind immer die Signale

beschrieben, wobei  $a$  hier als die Modulationsamplitude,  $t$  als die Zeit und  $\omega = 2\pi\nu$  als die Kreisfrequenz mit der Modulationsfrequenz  $\nu$  definiert ist. Aus dem vorigen Abschnitt ist bekannt, dass die Detektorsignale bei einem lateralem Scan der Nanostruktur in der Fokusebene eine Gauß'sche Abhängigkeit besitzen. Aufgrund dieser beiden Einflüsse lauten die nach den Strom-Spannungswandlern gemessenen Signale [83–85]:

$$P_{1/2}(x(t), y) = P_{1/20} \left( 1 - \frac{dP_{1/2}}{P_{1/20}} e^{-2((x+a\cos(\omega t))^2 + y^2)/w_0^2} \right), \quad (4.41)$$

wobei  $P_{1/20}$  die gemessenen Signale ohne Nanostruktur und  $dP_{1/2}$  die Leistungsdifferenzen durch die Nanostruktur sind.

Ein Lock-In-Verstärker führt letztendlich eine Fourier-Transformation der Eingangssignale  $P_{1/2}(x + a \cos(\omega t), y)$  durch und liefert den Effektivwert des mit der Frequenz  $\nu$  beziehungsweise mit der Kreisfrequenz  $\omega$  modulierten Signals. Dieser ist um den Faktor  $\sqrt{2}$  kleiner als das Maximalsignal.<sup>7</sup> Somit gilt für die Ausgangssignale der Lock-In-Verstärker:

$$P_{LI1/2}(x, y) = \frac{\omega}{\sqrt{2}\pi} \int_0^{2\pi/\omega} dt P_{1/2}(x + a \cos(\omega t), y) \cos(\omega t) \quad (4.42)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\eta P_{1/2}(x + a \cos(\eta), y) \cos(\eta), \quad (4.43)$$

wobei hier die Substitution  $\eta = t\omega$  ( $dt = d\eta/\omega$ ) verwendet wurde.

Unter Verwendung der Fouriertransformierten der Eingangssignale

$$\tilde{P}_{1/2}(y, k) = \frac{1}{\sqrt{2}\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} P_{1/2}(x, y) \quad (4.44)$$

und der Bessel-Funktion 1. Art und 1. Ordnung

$$J_1(x) = -\frac{i}{\pi} \int_0^{\pi} d\zeta e^{ix\cos\zeta} \cos\zeta \quad (4.45)$$

können wir die Gleichung 4.43 wie folgt umformen:

$$P_{LI1/2}(x, y) = \frac{1}{2\pi^{3/2}} \int_0^{2\pi} d\eta \cos(\eta) \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{P}_{1/2}(y, k) e^{(ik(x+a\cos(\eta)))} \quad (4.46)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{\pi}} i \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} \tilde{P}_{1/2}(y, k) \left( -\frac{i}{\pi} \int_0^{\pi} d\eta \cos(\eta) e^{ikac\cos(\eta)} \right) \quad (4.47)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{\pi}} i \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} \tilde{P}_{1/2}(y, k) J_1(ka). \quad (4.48)$$

---

nach den Strom-Spannungswandlern gemeint. Dies ist erlaubt, wenn die Verstärkung der Strom-Spannungswandler als konstant angesehen wird.

<sup>7</sup>Im Experiment muss zusätzlich noch der Faktor  $10 \text{ V}/U_{\text{sens}}$  berücksichtigt werden, wobei  $U_{\text{sens}}$  die Empfindlichkeit des Lock-In-Verstärkers ist.

## 4.2 Simultane quantitative Messung von Streuung, Absorption und Extinktion einer einzelnen Nanostruktur im Fernfeld

---

Die Fouriertransformierte  $\tilde{P}_{1/2}(y, k)$  der Eingangssignale (4.41) können wir auch wie folgt schreiben [83–85]:

$$\tilde{P}_{1/2}(y, k) = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} dP_{1/2} e^{-2y^2/w_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} e^{-2x^2/w_0^2} \quad (4.49)$$

$$= -\frac{1}{2} w_0 dP_{1/2} e^{-2y^2/w_0^2} e^{-k^2 w_0^2/8}. \quad (4.50)$$

Setzen wir dieses Ergebnis in Gleichung 4.48 ein,

$$P_{\text{LI}1/2}(x, y) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} i \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} J_1(ka) \left(-\frac{1}{2}\right) w_0 dP_{1/2} e^{-2y^2/w_0^2} e^{-k^2 w_0^2/8} \quad (4.51)$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} dP_{1/2} e^{-2y^2/w_0^2} \frac{w_0 i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} J_1(ka) e^{-k^2 w_0^2/8}, \quad (4.52)$$

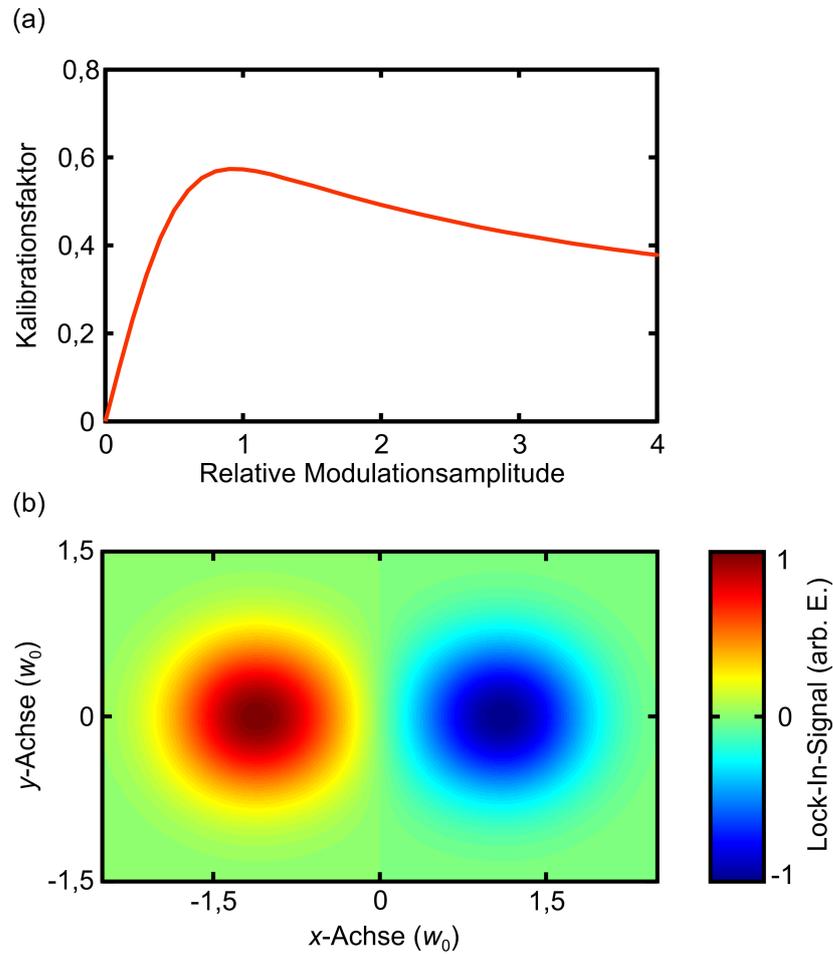
können wir die Leistungsdifferenzen an den Detektoren direkt mit den Lock-In-Ausgangssignalen in Verbindung bringen. Dies geschieht mit dem Kalibrationsfaktor

$$\xi = \max_x \frac{w_0 i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} J_1(ka) e^{-k^2 w_0^2/8}. \quad (4.53)$$

Dieser ist eine Funktion des Quotienten aus Modulationsamplitude  $a$  und Gauß'schem Strahlradius  $w_0$  und ist in Abbildung 4.7 (a) abgebildet. Er verknüpft die Lock-In-Ausgangssignale mit den Leistungsdifferenzen an den Detektoren aufgrund der Nanostruktur. Das Maximum des Kalibrationsfaktors liegt bei einer relativen Modulationsamplitude von  $a/w_0 = 0,9$ . Demzufolge gewinnen wir im Experiment bei diesem Wert das stärkste Signal. Qualitativ lässt sich diese Abhängigkeit wie folgt verstehen: Ist die Modulationsamplitude sehr klein, ist die Signaländerung durch die beiden im vorigen Abschnitt besprochenen Effekte nur gering ausgeprägt. Ist die Modulationsamplitude hingegen sehr groß, hat die Nanostruktur aufgrund der längeren Wegstrecke einen geringeren Einfluss auf die Signaländerung. In Abbildung 4.7 (b) ist das nach obiger Theorie simulierte Lock-In-Ausgangssignal dargestellt, das von einer Nanostruktur bei sinusförmiger räumlicher Modulation des Laserstrahls und zweidimensionalem Scan der Probe in der Fokusebene hervorgerufen wird. Beginnt oder endet die Modulation mit dem Fokus auf der Nanostruktur erhält man ein positives Maximum oder ein negatives Minimum.

Ohne Nanostruktur im Interferometer messen die beiden Detektoren das Summensignal  $P_{\Sigma}$ . Mit der Nanostruktur im Fokus des horizontal polarisierten Strahls liefern die Lock-In-Verstärker bei sinusförmiger räumlicher Modulation des Laserstrahls, beginnend mit der Nanostruktur im Fokus, die Signale  $P_{\text{LI}1}$  und  $P_{\text{LI}2}$ . Die (positive) Summe dieser beiden lässt sich dann folgendermaßen mit dem differenziellen Summensignal  $dP_{\Sigma}$  in Verbindung setzen:

$$P_{\text{LI}\Sigma} = dP_{\Sigma} \frac{1}{\sqrt{2}} \xi. \quad (4.54)$$



**Abbildung 4.7:** (a) Hier ist der Kalibrationsfaktor  $\xi$ , der eine Funktion der relativen Modulationsamplitude  $a/w_0$  ist, abgebildet. (b) Simuliertes Lock-In-Signal  $P_{LI1/2}$  einer Nanostruktur in Abhängigkeit von ihrer Position in der Fokusebene des Gauß'schen Strahls.

Die Differenz von  $P_{LI1}$  und  $P_{LI2}$  ist analog mit dem differentiellen Differenzsignal  $dP_{\Delta}$  verknüpft:

$$P_{LI\Delta} = dP_{\Delta} \frac{1}{\sqrt{2}} \xi. \quad (4.55)$$

Somit erhalten wir für die relative Signaländerung des Summensignals aufgrund der Nanostruktur im Strahl

$$\frac{P_{LI\Sigma}}{P_{\Sigma}} = \frac{2}{kz_R} \text{Re}(X) \xi \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (4.56)$$

und für die relative Signaländerung des Differenzsignals:

$$\frac{P_{\text{LI}\Delta}}{P_{\Sigma}} = \frac{2}{kz_{\text{R}}} \text{Im}(X) \xi \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (4.57)$$

Formen wir diese Gleichungen um, gewinnen wir den Realteil der Streuamplitude [43]:

$$\text{Re}(X) = \frac{kz_{\text{R}}}{2} \frac{P_{\text{LI}\Sigma}}{P_{\Sigma}} \frac{1}{\xi} \sqrt{2} \quad (4.58)$$

$$= \frac{\pi^2 w_0^2}{\lambda^2} \frac{P_{\text{LI}\Sigma}}{P_{\Sigma}} \frac{1}{\xi} \sqrt{2} = \frac{\pi^2 w_0^2}{\lambda^2} \Sigma_{\text{RDS}} \quad (4.59)$$

und den Imaginärteil:

$$\text{Im}(X) = \frac{kz_{\text{R}}}{2} \frac{P_{\text{LI}\Delta}}{P_{\Sigma}} \frac{1}{\xi} \sqrt{2} \quad (4.60)$$

$$= \frac{\pi^2 w_0^2}{\lambda^2} \frac{P_{\text{LI}\Delta}}{P_{\Sigma}} \frac{1}{\xi} \sqrt{2} = \frac{\pi^2 w_0^2}{\lambda^2} \Delta_{\text{RDS}}. \quad (4.61)$$

Dabei haben wir die Größen  $\Sigma_{\text{RDS}}$  und  $\Delta_{\text{RDS}}$  eingeführt. Sie sind als die Summe und die Differenz der dimensionslosen relativen differenziellen Signale (RDS) definiert.

Dieses Ergebnis können wir nun in die in Abschnitt 2.4 und Abschnitt 2.6.2 hergeleiteten Gleichungen für den Extinktions- und den Streuquerschnitt einsetzen und erhalten für den Extinktionsquerschnitt

$$C_{\text{ext}} = \frac{1}{\pi} \lambda^2 \text{Re}(X) \quad (4.62)$$

$$= \pi w_0^2 \Sigma_{\text{RDS}} \quad (4.63)$$

und für den Streuquerschnitt

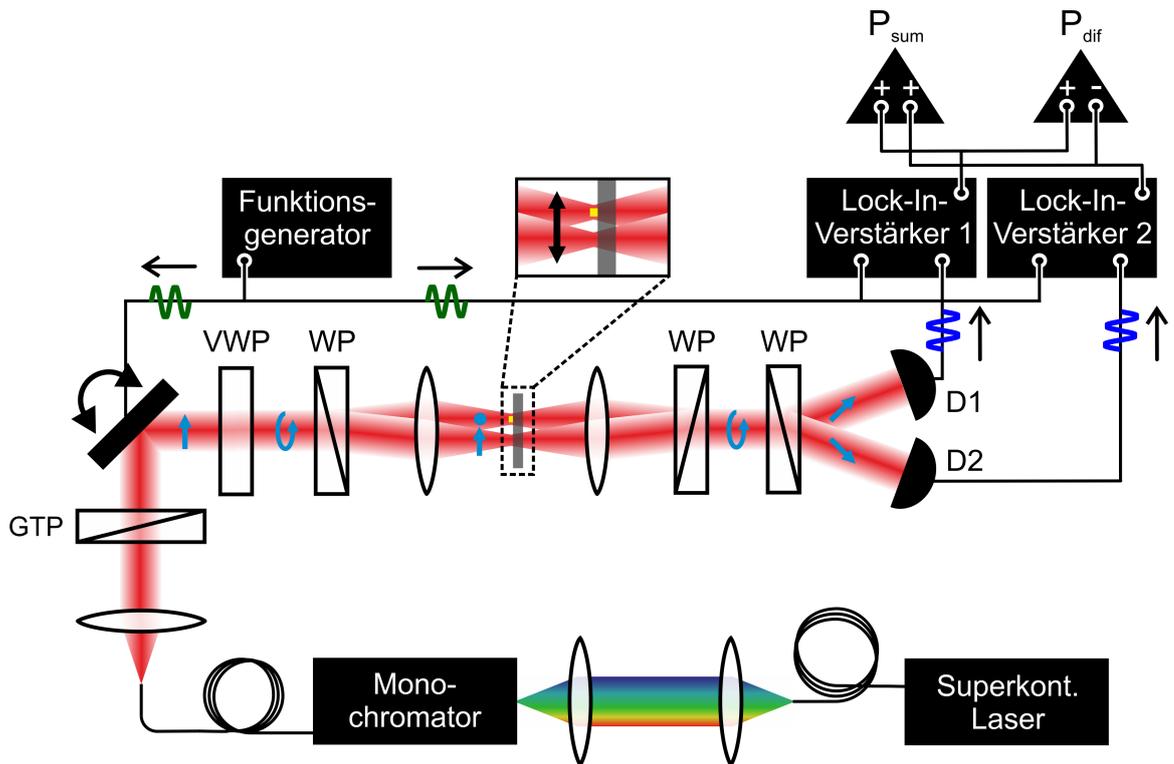
$$C_{\text{sca}} = \frac{2}{3\pi} \lambda^2 (\text{Re}^2(X) + \text{Im}^2(X)) \quad (4.64)$$

$$= \frac{2\pi^3}{3} \frac{w_0^4}{\lambda^2} (\Sigma_{\text{RDS}}^2 + \Delta_{\text{RDS}}^2). \quad (4.65)$$

Der Absorptionsquerschnitt ergibt sich dann aus der Differenz zwischen dem Extinktions- und dem Streuquerschnitt:

$$C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{str}} \quad (4.66)$$

$$= \pi w_0^2 \Sigma_{\text{RDS}} - \frac{2\pi^3}{3} \frac{w_0^4}{\lambda^2} (\Sigma_{\text{RDS}}^2 + \Delta_{\text{RDS}}^2). \quad (4.67)$$



**Abbildung 4.8:** Skizze des experimentellen Aufbaus zur Messung absoluter Extinktions-, Streu- und Absorptionsquerschnitte – nach [43].

### 4.2.5 Experimenteller Aufbau

Die Abbildung 4.8 zeigt den von uns entwickelten und verwendeten Modulationsaufbau mit integriertem Gleichweg-Interferometer [43].

Als Lichtquelle verwenden wir einen Fianium Superkontinuums laser<sup>8</sup>. Dieser besitzt eine Ausgangsleistung von etwa 2,3 W, die über einen Spektralbereich von 0,45  $\mu\text{m}$  bis 2,4  $\mu\text{m}$  Wellenlänge verteilt ist. Die Repetitionsrate des Lasers beträgt 20 MHz.

Der kollimierte Laserstrahl wird auf den Eingangsspalt des Monochromators<sup>9</sup> abgebildet und von diesem spektral gefiltert. Um den Eingangsspalt des Monochromators zu schützen, wird der Laserstrahl vorher mit einem Glaskeil auf zirka ein Sechstel seiner Ausgangsleistung abgeschwächt (in dieser Grafik nicht gezeigt). Im Monochromator stehen uns zwei für verschiedene Spektralbereiche optimierte Gitter zur Auswahl, die den Wellenlängenbereich von ungefähr 0,5  $\mu\text{m}$  bis 1,6  $\mu\text{m}$  abdecken. Die spektrale Auflösung

<sup>8</sup>SC 450-2, Fianium Ltd., Southampton (Vereinigtes Königreich)

<sup>9</sup>SpectraPro-2150i, Acton Research Corp., Acton (USA)

## 4.2 Simultane quantitative Messung von Streuung, Absorption und Extinktion einer einzelnen Nanostruktur im Fernfeld

---

des Monochromators beträgt unter diesen Bedingungen 1 – 2 nm. Am Ausgang des Monochromators wird das Licht in eine monomodige Glasfaser<sup>10</sup> eingekoppelt.

Das aus der Glasfaser austretende Licht hat ein Gauß'sches Strahlprofil (TEM<sub>00</sub>-Mode) und eine Leistung von einigen 100 nW. Durch einen Achromaten (Brennweite:  $f = 25$  mm) wird dieses kollimiert und mit einem Glan-Thompson-Polarisator (GTP) wird die gewünschte Linearpolarisation eingestellt. Anschließend wird der Strahl sinusförmig in  $x$ -Richtung von einem hochdynamischen Piezokippspiegel<sup>11</sup> moduliert. Dahinter wird mit einem Viertel-Wellen-Plättchen (VWP) der Lichtstrahl zirkular polarisiert.

Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, nutzen wir ein Wollaston-Prisma<sup>12</sup> (WP), um den zirkular polarisierten Lichtstrahl in  $y$ -Richtung in einen vertikal und einen horizontal polarisierten Strahl aufzuspalten. Der Divergenzwinkel zwischen den beiden Strahlen beträgt  $0,25^\circ$ . Mit einer asphärischen Linse<sup>13</sup> ( $f = 10$  mm und  $NA = 0,5$ ; die effektiv ausgeleuchtete numerische Apertur beträgt  $NA_{\text{eff}} = 0,3$ ) werden die beiden Strahlen dann, nicht überlappend, auf die Probe fokussiert. Der Abstand zwischen ihnen beträgt ungefähr  $40 \mu\text{m}$ . Der Strahlradius im Fokus hat bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,25 \mu\text{m}$  einen Wert von  $w_0 = 1,55 \mu\text{m}$ .

Die fragile SiN-Probe ist auf einem selbstgebauten einstellbaren Halter befestigt, der sich auf einem geregelten dreidimensionalen Piezotisch<sup>14</sup> befindet. Die Probe lässt sich dementsprechend computergesteuert und präzise in allen drei Raumrichtungen verfahren. Eine gleiche asphärische Linse und ein gleiches Wollaston-Prisma sammeln das Licht anschließend wieder auf und führen die beiden Strahlen wieder zusammen. Zur genauen Einstellung des Interferometers lässt sich das zweite Wollaston-Prisma durch die Kombination eines präzisen Lineartisches mit einem Gleichstrommotor<sup>15</sup> automatisiert verfahren.

Zur Analyse verwenden wir ein drittes Wollaston-Prisma<sup>16</sup>. Dessen Achsen sind so eingestellt, dass sie einen Winkel von  $45^\circ$  gegenüber denen der ersten beiden Wollaston-Prismen aufweisen. Dieses Wollaston-Prisma spaltet den Strahl mit einem Divergenzwinkel von  $20^\circ$  auf. Die beiden Strahlen werden anschließend mit zwei plankonvexen Linsen ( $f = 75$  mm) auf zwei möglichst gleiche Fotodioden<sup>17</sup> fokussiert. Deren Signal wird mit zwei baugleichen rauscharmen Strom-Spannungswandlern<sup>18</sup>

---

<sup>10</sup>Je nach Wellenlänge: 460HP, 630HP, 780HP oder 1060XP, Thorlabs GmbH, Dachau (Deutschland)

<sup>11</sup>S-224.00 + E-505.00 (Piezoverstärker), Physik Instrumente GmbH & Co. KG, Karlsruhe (Deutschland)

<sup>12</sup>Version für Differenzialinterferometer, Bernhard Halle Nachfl. GmbH, Berlin (Deutschland)

<sup>13</sup>AL1210-C, Thorlabs GmbH, Dachau (Deutschland)

<sup>14</sup>P-563.3CD + E-710.3CD (Piezocontroller), Physik Instrumente GmbH & Co. KG, Karlsruhe (Deutschland)

<sup>15</sup>M-UMR8.25 + LTA-HL, Newport Corp., Irvine (USA)

<sup>16</sup>Bernhard Halle Nachfl. GmbH, Berlin (Deutschland)

<sup>17</sup>InGaAs: G8370-01-SEL oder Si: 2386-18K, Hamamatsu Photonics K.K., Hamamatsu (Japan)

<sup>18</sup>SR570, Stanford Research Systems Inc., Sunnyvale (USA)

umgewandelt und verstärkt. Die Addition der beiden Strom-Spannungswandlersignale ergibt das Summensignal  $P_{\Sigma}$ .

Frequenz, Auslenkung und Bewegungsart des Piezokippspiegels werden mit einem Funktionsgenerator<sup>19</sup> gesteuert. Wir verwenden eine Modulationsfrequenz von  $\nu = 1220$  Hz, eine Modulationsspannung von 15 V und eine sinusförmige Modulationsform. Diese Modulation übersetzt sich in der Fokusebene in eine sinusförmige räumliche Bewegung in der  $x$ -Richtung mit einer Modulationsamplitude von  $a = 2 \mu\text{m}$  [32].

Abschließend werden die gemessenen Signale mit einem Lock-In-Verstärker<sup>20</sup> analysiert. Verwendet werden eine Lock-In-Sensivität von 10 mV oder 20 mV bei einer maximalen Ausgangsspannung des Lock-In-Verstärkers von 10 V. Als Lock-In-Zeitkonstante werden, um vor dem Hintergrund des rauschenden Weißlichtlasers ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, je nach Größe des zu detektierenden Signals 30 ms oder 100 ms eingestellt. Bei den Messungen wurde darauf geachtet, dass bei jedem Messpunkt des zweidimensionalen Scans die Einschwingzeit mindestens das 2,5-Fache der Lock-In-Zeitkonstante beträgt. Aus den beiden Lock-In-Ausgangssignalen kann leicht das differenzielle Summensignal  $dP_{\Sigma}$  und das differenzielle Differenzsignal  $dP_{\Delta}$  der Leistungsänderung durch die Nanostruktur bestimmt werden.

Viele der gerade vorgestellten Bauteile und Einstellungswerte wurden in umfangreichen Tests charakterisiert beziehungsweise ermittelt. Mit den hier vorgestellten Einstellungen lässt sich in rund 4 Minuten der Datensatz für eine Wellenlänge aufnehmen.

### Experimentelles Vorgehen

Mit der Rasierklingenmethode lassen sich die Position der Fokusebene  $z_0$  und der minimale Radius  $w_0$  eines Gauß'schen Strahls bestimmen [94]. Als Rasierklinge wird der Rand der SiN-Membran oder ein extra dafür hergestelltes großes Goldfeld verwendet. Dabei wird die Klinge in  $x$ - oder  $y$ -Richtung schrittweise durch den Strahl gefahren und gleichzeitig werden die Detektorsignale aufgenommen. Aus der Ableitung des gemessenen Signals ergibt sich das Strahlprofil, wie es in Abbildung 4.9 (a) dargestellt ist.

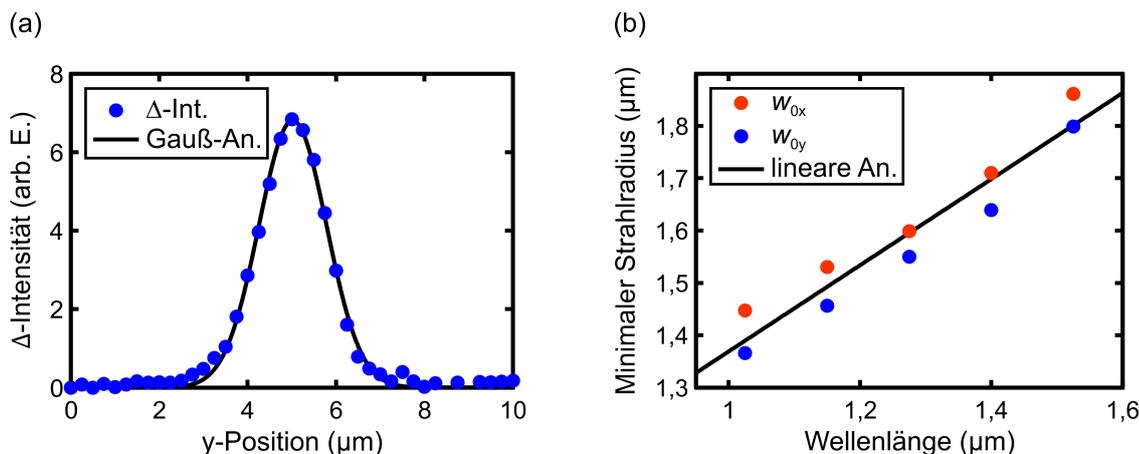
Diese Messung führen wir an verschiedenen Positionen auf der Strahlachse  $z$  durch und erhalten so die Fokusebenenposition  $z_0$  und den minimalen Strahlradius  $w_0$ . In Abbildung 4.9 (b) ist  $w_0$  für verschiedene Messrichtungen und Wellenlängen aufgetragen. Das Ergebnis einer linearen Anpassung an die Messwerte verwenden wir zur Berechnung der absoluten Wirkungsquerschnitte, wie in Abschnitt 4.2.4 beschrieben.

Nachdem der Fokus kalibriert ist, wird bei verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$  die Nanostruktur vermessen. Dazu wird zuerst das Gleichweg-Interferometer so justiert (über die  $y$ -Position des zweiten Wollaston-Prismas), dass beide Strahlen die gleiche

---

<sup>19</sup>33120A, Hewlett-Packard Co., Palo Alto (USA)

<sup>20</sup>SR830 DSP, Stanford Research Systems Inc., Sunnyvale (USA)



**Abbildung 4.9:** (a) Hier ist das mit der Rasierklingenmethode in  $y$ -Richtung gemessene Intensitätsprofil eines Gauß'schen Strahls bei einer Wellenlänge von  $1,25 \mu\text{m}$  in der Fokusebene abgebildet. Die blauen Punkte sind die Messwerte und die schwarze Linie eine Gauß'sche Anpassung an diese. (b) Der minimale Strahlradius  $w_0$  des Gauß'schen Strahls wird bei verschiedenen Wellenlängen in  $x$ - (rot) und  $y$ -Richtung (blau) gemessen. Daran wird eine Gerade (schwarz) angepasst.

optische Weglänge (oder ein Vielfaches von  $2\pi$ ) zurücklegen. Die Nanostruktur wird dann in der Fokusebene des einen Arms des Interferometers plaziert. Anschließend wird, bei gleichzeitiger sinusförmiger Modulation des Laserstrahls, ein zweidimensionaler lateraler Scan der Probe durchgeführt und dabei wird die Signaländerung durch die einzelne Nanostruktur in einem zweidimensionalen Datensatz aufgenommen. Ausgewählte experimentelle Messdaten werden in Abschnitt 5.1.2 gezeigt. Mit einer Anpassung, wie sie in den vorigen Abschnitten beschrieben wurde, lässt sich aus der Summe  $P_{\text{LI}\Sigma}$  und der Differenz  $P_{\text{LI}\Delta}$  der Lock-In-Ausgangssignale und dem Summensignal  $P_{\Sigma}$  die Summe  $\Sigma_{\text{RDS}}$  und die Differenz  $\Delta_{\text{RDS}}$  der dimensionslosen relativen differentiellen Signale (RDS) bestimmen. Aus deren Maxima können die gewünschten Wirkungsquerschnitte berechnet werden.

Mit dem hier vorgestellten Aufbau und der dazu gehörenden Theorie können wir in einem Spektralbereich von  $0,5 \mu\text{m}$  bis  $1,6 \mu\text{m}$  Wellenlänge quantitativ und simultan den Extinktions- und den Streuquerschnitt einer dipolartig abstrahlenden Nanostruktur bestimmen. Aus der Differenz zwischen dem Extinktions- und dem Streuquerschnitt kann dann auch der Absorptionsquerschnitt berechnet werden.

Die im folgenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse der optischen Spektroskopie einzelner Nanostrukturen sind allesamt mit der hier vorgestellten Technik erzielt worden.

### 4.3 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EEVS)

Mit dem modulierten Gleichweg-Interferometer wurde im vorigen Abschnitt eine neue, sehr interessante Fernfeld-Spektroskopiemethode zur Charakterisierung einzelner Nanostrukturen vorgestellt. Sie ermöglicht es, die absoluten Wirkungsquerschnitte einer Nanostruktur zu bestimmen.

Da die Resonanzwellenlänge  $\lambda_{\text{res}}$  einer Nanostruktur deutlich größer als ihre charakteristischen Dimensionen ist, ist die räumliche Auflösung optischer Fernfeld-Spektroskopiemethoden (sie beträgt in etwa  $\lambda/2$ ) nicht ausreichend, um die elektromagnetische Nahfeldverteilung einer Nanostruktur zu ermitteln.

Um die lokalen Feldintensitäten einer Nanostruktur untersuchen zu können, gibt es zwei Möglichkeiten [95]: (a) Verwendung einer optischen Nahfeldmethode oder (b) Reduktion der Wellenlänge.

Bei der optischen Rasternahfeldmikroskopie [96] werden die Nahfelder der Nanostruktur mit einer sehr kleinen Apertur oder Spitze detektiert, wodurch sich eine laterale Auflösung von bis zu 10 nm erreichen lässt [97, 98]. Durch die Wechselwirkung der Spitze mit der Probe sind die Ergebnisse optischer Nahfeldmessungen aber oft schwer zu interpretieren.

Die Verwendung kleinerer Photonenwellenlängen ist aufgrund des Mangels an tauglichen Linsen und Spiegeln für diesen Wellenlängenbereich nicht einfach [95]. Deshalb bietet es sich an, von Photonen zu Elektronen zu wechseln, da diese eine wesentlich kleinere de-Broglie-Wellenlänge besitzen.

Bei der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EEVS) wird der Energieverlust hochenergetischer monochromatischer Elektronen nach ihrer Wechselwirkung mit der Probe vermessen [95]. Da ein Elektronenstrahl bis zu einem Durchmesser  $< 1 \text{ \AA}$  fokussiert werden kann, verfügt diese Methode über eine hervorragende laterale Auflösung.

Deshalb haben wir uns für diese Spektroskopietechnik entschieden. Die Experimente und die dazugehörige Auswertung wurden von Felix von Cube aus der Gruppe von Stefan Linden am caesar in Bonn durchgeführt.

#### Grundlagen der EEVS

Zum ersten Mal wurde die EEVS 1944 von Hillier und Baker in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt [99]. Die EEVS ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Halbleitern und zur Elementanalyse [100]. Besonders gut eignet sich die EEVS auch zur Charakterisierung einzelner plasmonischer Nanostrukturen [64, 101–103]. Schon 1970 wurde diese Methode von Kreibitz *et al.* zur Charakterisierung sphärischer Gold- und Silber-Nanopartikel eingesetzt [104].

Zur Beschreibung des EEV-Prozesses nehmen wir an, dass sich ein Elektron mit einer konstanten Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  auf einer geradlinigen Flugbahn  $\mathbf{r}_e(t)$ , entlang der  $z$ -Achse befindet. Die plasmonische Nanostruktur befinde sich dabei in der  $xy$ -Ebene. Kommt das schnelle Elektron in die Nähe der Nanostruktur oder passiert sie, kann es eine plasmonische Resonanz in der Nanostruktur anregen. Ist dies der Fall, gibt das Elektron einen kleinen Teil seiner kinetischen Energie an diese ab. Die abgegebene Energie entspricht der Resonanzenergie der angeregten Mode der Nanostruktur. Es wird angenommen, dass ein Elektron nicht mehr als einmal mit der Nanostruktur wechselwirkt.

In einem klassischen Bild kann die Wechselwirkung des schnellen Elektrons mit der Nanostruktur wie folgt beschrieben werden: Der Energieverlust des Elektrons resultiert aus seiner Arbeit gegen das induzierte Feld der angeregten Mode [103]. Bei gegebener Elektronenstrahlposition und Resonanzenergie erhält man ein starkes EEVS-Signal, wenn die zugehörige Mode an der Stelle eine große  $E_z$ -Komponente besitzt. Bei planaren metallischen Nanostrukturen ist eine große  $E_z$ -Komponente mit einem Bauch der Ladungsträgerdichte-Oszillation verbunden. Das bedeutet, dass das EEVS-Signal Information über die Ladungsdichteverteilung einer planaren Nanostruktur liefert. Daraus ergibt sich die elektromagnetische Nahfeldverteilung der Nanostruktur.

Theoretisch wurde der Energieverlust  $\Delta E$  eines schnellen Elektrons bei der Wechselwirkung mit einer metallischen Struktur durch das induzierte elektrische Feld  $\mathbf{E}^{\text{ind}}$  erstmals von Ritchie beschrieben [105]:

$$\Delta E = e \int dt \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}^{\text{ind}}(\mathbf{r}_e(t), t) = \int_0^\infty d\omega \hbar \omega \Gamma_{EEVS}(\omega), \quad (4.68)$$

wobei  $\Gamma_{EEVS}(\omega)$  als die Verlustwahrscheinlichkeit definiert ist:

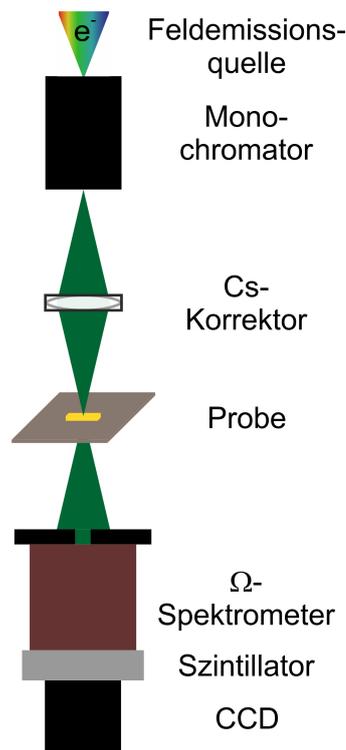
$$\Gamma_{EEVS}(\omega) = \frac{e}{\pi \hbar \omega} \int dt \text{Re} (e^{-i\omega t} \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}^{\text{ind}}(\mathbf{r}_e(t), \omega)). \quad (4.69)$$

Folglich muss man das elektrische Feld, das von dem schnellen Elektron induziert wird, berechnen, um die Verlustwahrscheinlichkeit bestimmen zu können [95, 106].

Die durch den Elektronenstrahl angeregten Moden in der Nanostruktur strahlen jedoch auch Licht ab. Dieser Prozess wird Kathodolumineszenz genannt. Mit einer geeigneten Abbildung, einem Spektrometer und einem Detektor kann so ebenfalls eine Nanostruktur mit guter räumlicher Auflösung untersucht werden [107].

## Beschreibung des Experiments

Für unsere Experimente nutzten wir ein Zeiss Libra200 MC Cs-STE-Mikroskop (CRISP)<sup>21</sup> [108], dessen Aufbau schematisch in Abbildung 4.10 illustriert ist. Als Elektronenquelle wird eine Feldemissionsquelle (FEG) verwendet, deren Beschleunigungsspannung 200 kV beträgt. Danach wird der Elektronenstrahl mit einem Monochromator spektral sehr eng gefiltert, mit einem Cs-Korrektor werden die sphärischen Abberationen korrigiert und mit elektromagnetischen Linsen wird der Elektronenstrahl unter einem Halbwinkel von 25 mrad auf die Probe fokussiert.



**Abbildung 4.10:** Skizze des Raster-Transmissionselektronenmikroskops für die EEVS.

In der Fokusebene wird der Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von weniger als 1 nm zweidimensional mit Schrittweiten von 5 nm über die Probenoberfläche gerastert. Für die EEVS ist es sehr wichtig, die 30 nm dünnen SiN-Membranen zu verwenden, da das Substrat möglichst transparent für die Elektronen sein soll.

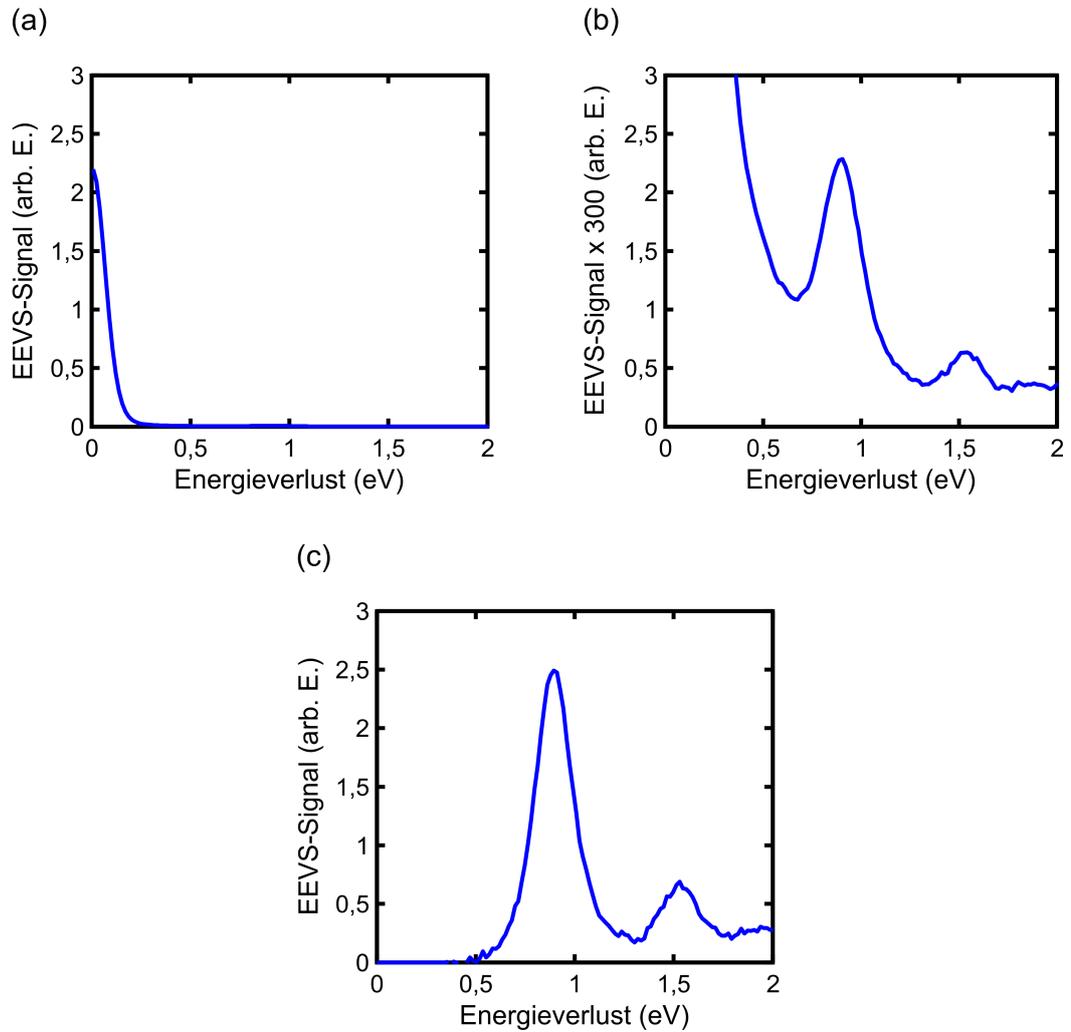
Die Elektronen, die durch die Probe weit nach außen gestreut werden, können zum Anfertigen von Dunkelfeldbildern genutzt werden. Der innere Anteil des Strahls (Aufsammelhalbwinkel: 7 mrad) wird in ein  $\Omega$ -Spektrometer eingekoppelt. Dort

<sup>21</sup>Carl Zeiss AG, Oberkochen (Deutschland)

durchlaufen die Elektronen, durch vier Magnetfelder abgelenkt, eine  $\Omega$ -förmige Bahn und erfahren je nach ihrer kinetischen Energie eine unterschiedlich starke Dispersion. Anschließend wird ihre Energiedifferenz mit einem Szintillator und einer  $2k \times 2k$  CCD-Kamera aufgezeichnet [103]. Die Aufnahmezeit beträgt pro Spektrum für ein Pixel 0,4 s.

Das so gemessene EEVS-Signal wird auf die Anzahl der Gesamtereignisse normiert und der „zero loss peak“ (ZLP) auf 0,0 eV zentriert. In Abbildung 4.11 (a) ist das so bearbeitete Signal von einem Ende einer optischen Stabantenne über dem Energieverlust aufgetragen. Das Spektrum wird vom ZLP dominiert. Der ZLP wird von allen Elektronen, bei denen es zu keiner Wechselwirkung mit der Probe kommt, gebildet. Seine Breite hängt von der Qualität des zur EEVS verwendeten Raster-Transmissionselektronenmikroskops ab.

In Abbildung 4.11 (b) ist das in (a) gezeigte Spektrum mit einem Faktor von 300 multipliziert abgebildet. Man erkennt nun bei einer Energie von 0,9 eV deutlich die fundamentale Resonanz der Stabantenne sowie eine höhere Resonanz bei 1,6 eV. Jedoch verfälschen die Ausläufer des ZLP die genaue Position und die Form der Resonanzen. Deshalb soll der ZLP möglichst präzise entfernt werden. Folgende Methode hat sich dabei bei einer Vielzahl von Tests als gut geeignet herausgestellt: Um die Resonanzen der Nanostruktur herum wird in einem großzügigem Bereich je nach Form des ZLP ein Polynom n-ten Grades an den ZLP angepasst und dieses dann vom EEVS-Signal abgezogen. Das Ergebnis dieser Prozedur ist in Abbildung 4.11 (c) dargestellt. Die beiden Resonanzen der Stabantenne sind ohne den Hintergrund des ZLP gut zu erkennen.



**Abbildung 4.11:** (a) Gemessenes EEVS-Signal einer Stabantenne, normiert und zentriert. (b) Signal aus (a) mit dem Faktor 300 multipliziert. Man erkennt nun die plasmonischen Resonanzen über dem Hintergrund der Ausläufer des ZLP. (c) EEV-Spektrum der Nanostruktur nach der Subtraktion des ZLP über dem Energieverlust. Die zwei Resonanzen der Stabantenne sind ohne den Hintergrund des ZLP zu sehen.

# 5 Ergebnisse der Spektroskopie einzelner metallischer Nanostrukturen

Im vorigen Kapitel wurde diskutiert, wie wir durch die Kombination der räumlichen Modulationstechnik mit einem Gleichweg-Interferometer den absoluten Extinktions-, den absoluten Streu- und den absoluten Absorptionsquerschnitt einer einzelnen Nanostruktur bestimmen können. Diese neuartige Spektroskopiemethode wird im Folgenden zur Charakterisierung unterschiedlicher Typen metallischer Nanoantennen<sup>1</sup> genutzt.

Zunächst wird der Einfluss verschiedener Geometrien auf die optischen Eigenschaften von Nanoantennen untersucht. Dazu wird sowohl die Form als auch die Breite der Antennen variiert. Außerdem werden einzelne Doppelstab- und „Bowtie“-Antennen charakterisiert, die für hohe elektromagnetische Feldintensitäten in dem Zwischenraum zwischen ihren beiden Armen bekannt sind. Zusätzlich wird das optische Verhalten einer Doppeldrahtantenne untersucht, die aus zwei vertikal übereinandergestapelten Antennen besteht.

Danach wird der Einfluss der Qualität von Metallen auf die Güte einer optischen Antenne diskutiert. Abschließend werden die gemessenen Resonanzpositionen des modulierten Gleichweg-Interferometers denen der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EEVS) gegenübergestellt.

Dabei vergleichen wir unsere experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Rechnungen, die auf der „discontinuous Galerkin time-domain“-Methode (DGTD) basieren.

## 5.1 Von Rohdaten zum Wirkungsquerschnitt

Bevor im Folgenden die Ergebnisse der Spektroskopie einzelner optischer Antennen präsentiert werden, sollen einige interessante Zwischenergebnisse „auf dem Weg zum

---

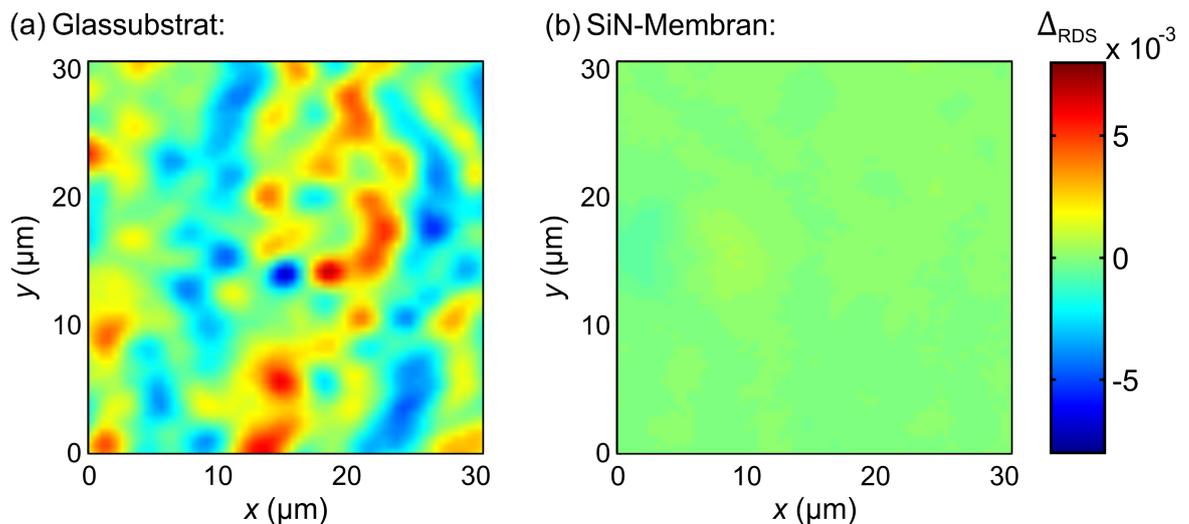
<sup>1</sup>Da die meisten der im Folgenden untersuchten Nanostrukturen in der Literatur als Antennen bezeichnet werden, wird im Folgenden von Nanoantennen beziehungsweise optischen Antennen anstatt von Nanostrukturen gesprochen.

absoluten Wirkungsquerschnitt“ vorgestellt werden. So wird zunächst diskutiert, warum wir die fragilen SiN-Membranen als Substrat benötigen. Dann werden die Rohdaten der experimentellen Messungen einer Stabantenne und das daraus gewonnene Spektrum der Streuamplitude präsentiert. Teile davon wurden von uns bereits in [43] veröffentlicht.

### 5.1.1 Einfluss des Substrats

Das von uns entwickelte modulierte Gleichweg-Interferometer ist sehr empfindlich. Mit ihm lassen sich bereits sehr kleine Phasenunterschiede zwischen den beiden Strahlen des Gleichweg-Interferometers messen.

Rastern wir zum Beispiel zweidimensional über ein gereinigtes Glassubstrat optischer Güte, messen wir im Differenzkanal  $\Delta_{\text{RDS}}$  der dimensionslosen relativen differenziellen Signale (RDS) ein räumlich wild fluktuierendes, jedoch reproduzierbares Signal mit einer Stärke von bis zu 1 % (siehe Abbildung 5.1 (a))<sup>2</sup> [43]. Es wird durch die einige Nanometer großen Rauigkeiten der Oberfläche des Glassubstrats hervorgerufen. Diese führen zu einem Phasenunterschied zwischen den beiden Strahlen des Interferometers und somit zu einem Signal im Differenzkanal.



**Abbildung 5.1:** Differenz der RDS ( $\Delta_{\text{RDS}}$ ) eines gereinigten Glassubstrats (a) und einer SiN-Membran (b). Das Glassubstrat liefert verglichen mit der SiN-Membran aufgrund der Rauigkeiten des Glases ein deutlich stärkeres Hintergrundsignal.

Signale ähnlicher Größenordnung erwarten wir auch von unseren Nanoantennen (siehe Abbildung 5.2). Das bedeutet, dass wir für unsere Nanoantennen-Experimente nahezu

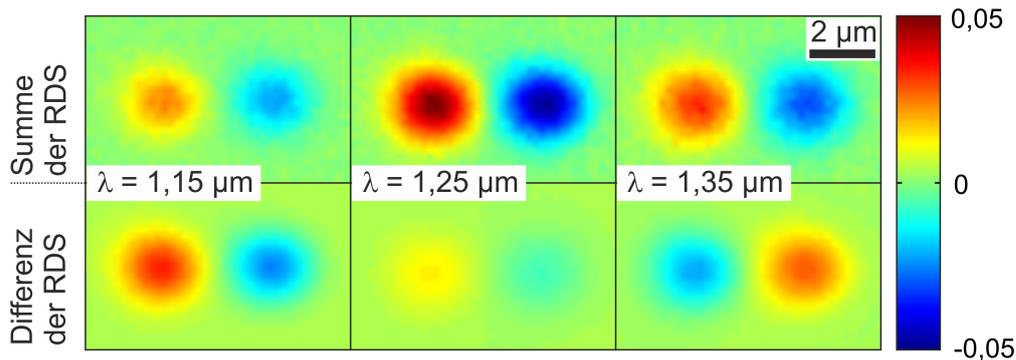
<sup>2</sup>In dieser Grafik ist der konstante Offset des Differenzkanals der RDS abgezogen, der in Folge der räumlichen Modulation des Laserstrahls entsteht und unabhängig von der Position des Laserstrahls auf der Probe ist.

atomlagenflache Substrate benötigen. Deshalb haben wir uns für die in Kapitel 3 vorgestellten 30 nm dünnen SiN-Membranen entschieden. In Abbildung 5.1 (b) erkennt man, dass sie kaum ein Hintergrundsignal im Differenzkanal der RDS liefern und sich somit für unsere Experimente gut eignen.

### 5.1.2 Relatives differenzielles Signal

Zur Bestimmung der absoluten Wirkungsquerschnitte einer Nanoantenne reicht es an sich aus, das Maximum der Summe sowie das der Differenz der RDS für verschiedene Vakuumwellenlängen  $\lambda$  zu bestimmen. Dafür ist es jedoch notwendig, die relative Position der optischen Antenne zum Fokus des Gauß'schen Strahls zu kennen. Diese Information ist experimentell aber schwer präzise zu bestimmen.

Deshalb rastern wir, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, die Probe zweidimensional senkrecht zur optischen Achse in der Fokusebene und gewinnen dabei die Summe und die Differenz der RDS. In Abbildung 5.2 sind drei solcher zweidimensionalen Datensätze einer Stabantenne mit einer Resonanzwellenlänge von  $\lambda_{\text{res}} = 1,25 \mu\text{m}$  dargestellt [43].



**Abbildung 5.2:** Summe und Differenz der RDS einer Stabantenne bei drei verschiedenen Wellenlängen – nach [43].

Im Summenkanal sind jeweils ein ausgeprägtes Maximum und ein ausgeprägtes Minimum erkennbar. Beide sind ungefähr die doppelte Modulationsamplitude  $a$  voneinander entfernt. Aus der Breite der Extrema lässt sich der Radius des Gauß'schen Strahls  $w_0$  ablesen. Damit können die mittels der Rasierklingenmethode für  $w_0$  gewonnenen Werte, die direkt in die absoluten Wirkungsquerschnitte einfließen, unabhängig bestätigt werden.

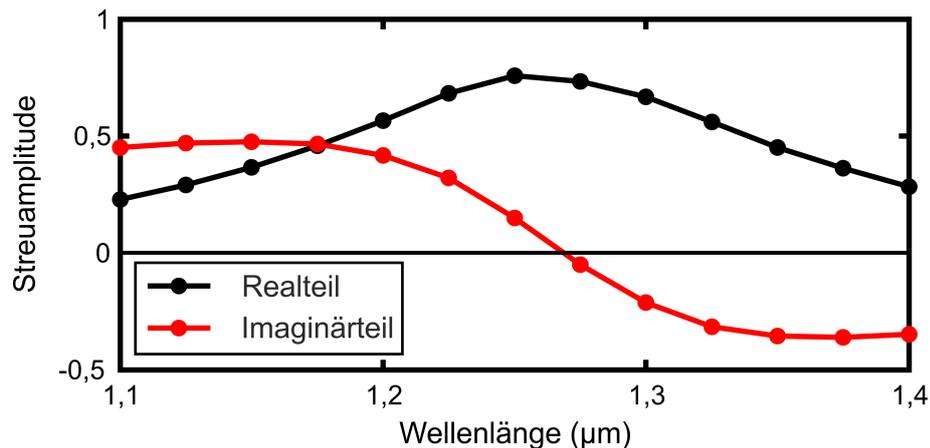
Ein positives Maximum erhalten wir im Summenkanal, wenn wir die Modulation mit der Nanoantenne im Fokus starten. Verlässt die Nanoantenne dann während der Modulation den Fokus, wird mehr Licht transmittiert. Dies führt zu einer positiven Summe der RDS. Umgekehrt erhalten wir ein Minimum, wenn wir die Modulation mit der Nanoantenne außerhalb des Fokus starten [43].

Der Differenzkanal zeigt ein ähnliches Verhalten, jedoch hängt das Vorzeichen der Differenz der RDS von der Phase der gestreuten Welle ab. Ist die optische Antenne in Resonanz, messen wir im Differenzkanal kein Signal.

Durch die in den Abschnitten 4.2.3 und 4.2.4 beschriebene Anpassung an die zweidimensionalen Messdaten lässt sich das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich verbessern und wir erhalten aus der Anpassung das Maximum der Summe und das Maximum der Differenz der RDS.

### 5.1.3 Streuamplitude

Aus den Maxima der Summe und der Differenz der RDS können wir nun für jede Wellenlänge  $\lambda$  mit den Formeln 4.59 und 4.61 die komplexe und dimensionslose Streuamplitude  $X$  in Vorwärtsrichtung berechnen. In Abbildung 5.3 sind der Real- und der Imaginärteil der Streuamplitude einer Stabantenne ( $\lambda_{\text{res}} = 1,25 \mu\text{m}$ ) über der Wellenlänge aufgetragen.



**Abbildung 5.3:** Dimensionslose Streuamplitude  $X$  einer Stabantenne über der Wellenlänge. Jeder Datenpunkt resultiert aus einem zweidimensionalen Scan in der Fokusebene – nach [43].

Der Realteil der Streuamplitude hat sein Maximum in Resonanz und bleibt immer positiv, während der Imaginärteil in Resonanz einen Nulldurchgang vollführt.

## 5.2 Verschiedene Geometrien von Nanoantennen

Viele bedeutende Eigenschaften optischer Antennen, wie zum Beispiel ihre Wirkungsquerschnitte oder ihr Strahlungswiderstand, hängen stark von ihrer Geometrie ab. Um dies systematisch zu untersuchen, haben wir mit dem von uns realisierten modulierten Gleichweg-Interferometer verschiedene Geometrien optischer Antennen und die Übergänge zwischen ihnen untersucht. Experimentelle Ergebnisse dazu wurden von uns in den Referenzen [43, 109] publiziert.

### 5.2.1 Übergang von einer Stabantenne zu einem „Split-ring resonator“

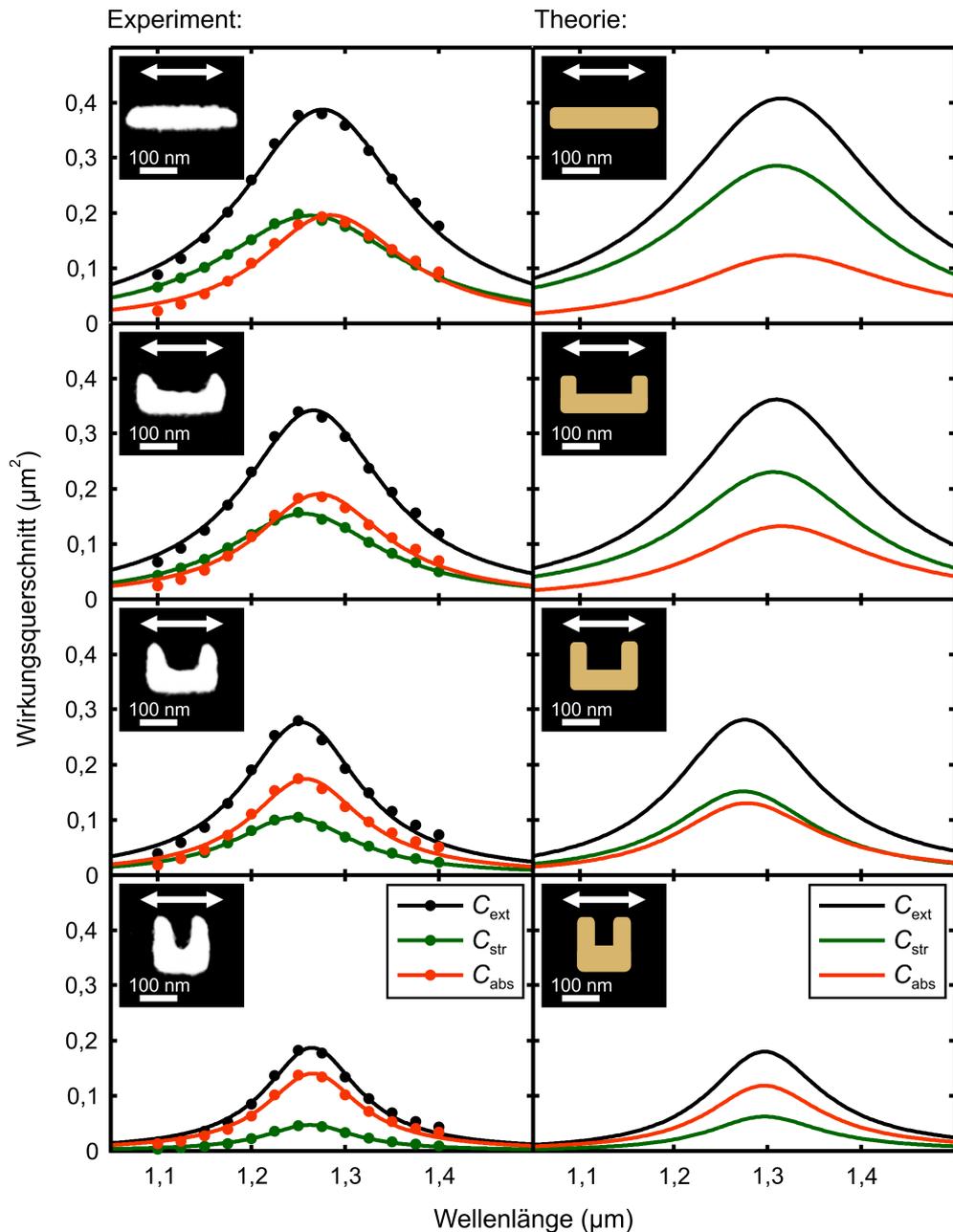
Als erstes Modellsystem für den Einfluss der Geometrie auf die optischen Eigenschaften einer Nanoantenne wurde der Übergang von einer Stabantenne zu einem „Split-ring resonator“ (SRR) untersucht [43]. Vereinfacht kann man sich eine Stabantenne als einen Metalldraht vorstellen. Klappt man die beiden Enden des Drahtes der Stabantenne immer weiter nach oben, erhält man einen SRR. Dabei wird die Form, aber nicht die Fläche der optischen Antenne verändert. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Modifikation die Resonanzposition der Antennen kaum beeinflusst [110, 111]. Somit eignet sich diese Art von Übergang gut für eine Vergleichsstudie.

In der linken Spalte von Abbildung 5.4 sind die experimentellen Ergebnisse der Messungen beim Übergang von einer Stabantenne zu einem SRR dargestellt. Die schwarzen Punkte geben die gemessenen Werte des Extinktionsquerschnitts  $C_{\text{ext}}$  und die grünen die des Streuquerschnitts  $C_{\text{str}}$  wieder. Die Differenz beider ergibt den in rot eingezeichneten Absorptionsquerschnitt  $C_{\text{abs}}$ . An den Anpassungen (durchgezogene Linien) ist zu erkennen, dass die Wirkungsquerschnittsspektren gut mit einer Lorentz-Linienform beschrieben werden können.

In der Grafik sind auch die rasterelektronenmikroskopischen (REM-) Bilder der jeweils untersuchten einzelnen Nanoantennen abgebildet. Diese wurden mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren mit einer Golddicke von 35 nm hergestellt.

Da die optischen Eigenschaften von Metallen sich mit der Wellenlänge ändern, wurde bei der Herstellung der Nanoantennen darauf geachtet, dass alle vier optischen Antennen ihre Resonanz bei der gleichen Wellenlänge von  $\lambda_{\text{res}} \approx 1,25 \mu\text{m}$  besitzen. Sie lassen sich somit gut miteinander in Beziehung bringen, weil sie die gleichen Materialeigenschaften besitzen.

Vergleichen wir die Resonanzpositionen des Extinktions-, des Streu- und des Absorptionsquerschnitts einer der Nanoantennen miteinander, erkennen wir, dass die Streuung im Vergleich zur Extinktion leicht blauverschoben und die Absorption gegenüber der Extinktion leicht rotverschoben ist. Diese experimentellen Trends



**Abbildung 5.4:** In dieser Grafik ist von oben nach unten der Übergang von einer Stabantenne zu einem SRR gezeigt. Die Punkte links sind die experimentell gemessenen Werte des Extinktionsquerschnitts  $C_{\text{ext}}$  und des Streuquerschnitts  $C_{\text{str}}$  bei horizontaler Lichtpolarisation. An diese wurde jeweils eine Lorentz-Funktion angepasst (durchgezogene Linien). Das Absorptionsquerschnittsspektrum  $C_{\text{abs}}$  ergibt sich aus der Differenz der beiden. Jeweils links oben sind die zugehörigen REM-Bilder der einzelnen Nanoantennen abgebildet. Der geometrische Querschnitt  $C_{\text{geo}}$  der Stabantenne beträgt  $C_{\text{geo}} = 0,018 \mu\text{m}^2$  und der des SRR  $C_{\text{geo}} = 0,017 \mu\text{m}^2$ . Rechts sind die Ergebnisse numerischer Rechnungen mit den Geometrieparametern aus dem Experiment abgebildet – nach [43].

stimmen mit den Ergebnissen des Oszillator-Modells eines punktförmigen Dipols (siehe Abschnitt 2.5 und [112]) überein.

Bei der Stabantenne beträgt der Streuquerschnitt in Resonanz ungefähr die Hälfte des Extinktionsquerschnitts. Streuung und Absorption sind also ungefähr gleich stark ausgeprägt. Beim Übergang zum SRR nimmt der Streuquerschnitt stark ab. Beim SRR beträgt er nur noch ein Viertel des Extinktionsquerschnitts beziehungsweise ein Drittel des Absorptionsquerschnitts. Somit verkleinert sich bei diesem Übergang auch der Extinktionsquerschnitt deutlich, der Absorptionsquerschnitt dagegen nimmt nur geringfügig ab [43].

An den experimentellen Daten ist auch gut zu erkennen, dass die Breite der Resonanz von der Stabantenne zum SRR stark abnimmt. Dies ist auf den kleiner werdenden Strahlungswiderstand zurückzuführen.

Zum besseren Verständnis der Eigenschaften von Nanoantennen ist es förderlich, die Extinktionseffizienz  $Q_{\text{ext}}$ , die Streueffizienz  $Q_{\text{str}}$  und die Absorptionseffizienz  $Q_{\text{abs}}$  der hier untersuchten optischen Antennen in Resonanz zu betrachten. Wie schon in Abschnitt 2.4 diskutiert, beschreiben die Effizienzen das Verhältnis des Wirkungsquerschnitts zum geometrischen Querschnitt einer Nanoantenne. Bei der Stabantenne ist der Extinktionsquerschnitt 22 Mal größer als die geometrische Fläche der Nanoantenne ( $Q_{\text{ext}} = 22$ ). Ihre Streueffizienz beträgt  $Q_{\text{str}} = 11$  und ihre Absorptionseffizienz ebenfalls  $Q_{\text{abs}} = 11$ . Beim SRR hat die Extinktionseffizienz einen Wert von  $Q_{\text{ext}} = 11$ , die Streueffizienz einen Wert von  $Q_{\text{str}} = 3$  und die Absorptionseffizienz einen Wert von  $Q_{\text{abs}} = 8$ .

Doch wie lässt sich das Verhalten von Streuung und Absorption beim Übergang von einer Stabantenne zu einem SRR erklären? Das elektrische Dipolmoment ist proportional zum Abstand der voneinander getrennten positiven und negativen Ladungen. Es ist offensichtlich, dass dieser Abstand bei der Stabantenne größer als bei dem SRR ist. Somit besitzt die Stabantenne ein größeres Dipolmoment als der SRR. Da der Streuquerschnitt quadratisch vom Dipolmoment abhängt, muss die Stabantenne einen deutlich größeren Streuquerschnitt als der SRR haben. Analog dazu muss auch der Strahlungswiderstand der Stabantenne deutlich größer als der des SRR sein, da auch dieser quadratisch vom Dipolmoment abhängt [43].

Da bei beiden Nanoantennentypen die Drahtlänge und der Drahtquerschnitt ähnlich groß sind, sollte sich auch ihr Ohm'scher Widerstand gleichen. Somit lassen sich die vergleichbaren experimentell gemessenen Absorptionsquerschnitte erklären.

### Theorie

Die mit dem modulierten Gleichweg-Interferometer gewonnenen experimentellen Ergebnisse sind bisher einzigartig. Deshalb können sie auch nicht mit anderen experimentellen Resultaten verglichen werden. Um sie zu überprüfen und um eventuelle

Artefakte aufzudecken, vergleichen wir sie deshalb mit numerischen Rechnungen. Diese wurden von unseren Kooperationspartnern Jens Niegemann, Richard Diehl, und Kurt Busch durchgeführt.

Dazu wird ein selbstgeschriebenes Computerprogramm verwendet, das auf der „discontinuous Galerkin time-domain“- (DGTD-) Methode basiert [43, 113]. Diese Methode kombiniert den großen Vorteil von Finite-Elemente-Methoden (FEM), ein auf die Details der Struktur anpassbares Simulationsgitter, mit den Vorteilen der „finite-difference time-domain“-Methode (FDTD) [114]. Mit der DGTD-Methode lassen sich absolute Werte für den Streu- und für den Absorptionsquerschnitt und somit auch für den Extinktionsquerschnitt einer einzelnen Nanoantenne berechnen. Sie ist folglich sehr gut zum Vergleich mit unseren experimentell gewonnenen Ergebnissen geeignet.

Zur Berechnung der Streu- und Absorptionsquerschnitte werden zunächst die Geometrieparameter der zu simulierenden Nanoantenne aus dem dazugehörigen REM-Bild gewonnen. Dann wird mit NETGEN [115] ein unstrukturiertes tetraedrisches Gitter passend zur Antenne erzeugt. Deren metallische Eigenschaften werden mit dem Drude-Modell beschrieben. Wie in Abschnitt 2.2 erklärt, wird in einem Wellenlängenbereich von  $0,8 \mu\text{m} - 2,0 \mu\text{m}$  eine Drude-Anpassung an die experimentell bestimmten Gold-Materialparameter von Johnson und Christy [31] durchgeführt. Die dabei ermittelte Plasmafrequenz beträgt  $1,38 \times 10^{16} \text{ 1/s}$  und die Dämpfung (oder Kollisionsfrequenz)  $1,08 \times 10^{14} \text{ 1/s}$ .

Es ist bekannt, dass der von uns verwendete Herstellungsprozess optischer Antennen interne Korngrenzen [68] und raue Oberflächen verursacht. Dies führt, verglichen mit den Ergebnissen von Johnson und Christy, zu einer deutlich stärkeren Dämpfung. In unseren Simulationen erhöhen wir deshalb die Dämpfung um den Faktor 1,75. Der in den numerischen Rechnungen verwendete Wert lautet  $1,88 \times 10^{14} \text{ 1/s}$ .

In den Rechnungen wird ebenfalls die 30 nm dünne SiN-Membran berücksichtigt [43]. Ihr Brechungsindex wird mit 2,0 angenommen. Mit einem 400 nm dicken „Perfectly Matched Layer“ um das Rechengebiet wird austretende Strahlung absorbiert und werden ungewollte Reflexionen verhindert. Eine geschlossene „total-field/scattered field“-Abgrenzung wird zur Anregung der optischen Antenne mit Lichtpulsen und zur Berechnung der Wirkungsquerschnittsspektren verwendet [113].

Vergleichen wir Experiment und Theorie in Abbildung 5.4 miteinander, erkennen wir eine sehr gute qualitative Übereinstimmung. Alle bisher diskutierten qualitativen Trends werden wiedergegeben und sogar die quantitativen Werte der Querschnittsflächen stimmen recht gut miteinander überein. Einzig bei der Stabantenne ergibt die Theorie mehr Streuung als das Experiment. Die Ursache dafür ist noch nicht vollständig verstanden. Wir vermuten, dass dies mit unserer einfachen Beschreibung des Einflusses der Korngrenzenstreuung und den Oberflächenrauigkeiten der Nanoantenne zusammenhängt.

### 5.2.2 Übergang von einer Stabantenne zu einer quadratischen Antenne

Im Folgenden wird der Übergang von einer dünnen Stabantenne zu einer quadratischen Antenne untersucht [109]. Dafür vergrößern wir so lange die geometrische Breite der Stabantenne, bis sie eine quadratische Grundfläche besitzt. Bei diesem Experiment wird also auch die Fläche der optischen Antenne verändert.

Für unsere experimentelle Studie haben wir eine dünne Stab-, eine rechteckige und eine quadratische Antenne mit einer Golddicke von 35 nm, wie in Kapitel 3 beschrieben, auf der 30 nm dünnen SiN-Membran angefertigt. Um die Nanoantennen gut miteinander vergleichen zu können, wurden ihre Geometrien wieder so optimiert, dass sie alle die gleiche Resonanzwellenlänge von ungefähr  $\lambda_{\text{res}} = 1,4 \mu\text{m}$  aufweisen. Dadurch haben die Antennen die gleichen Materialeigenschaften und lassen sich gut miteinander vergleichen.

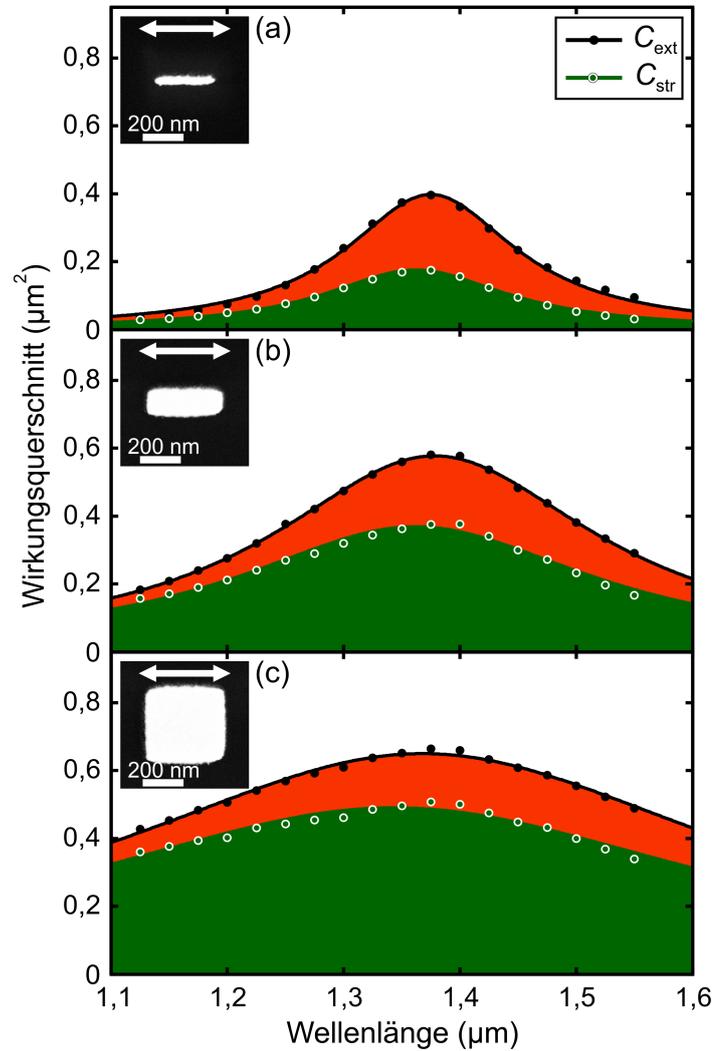
In Abbildung 5.5 sind ihre gemessenen Extinktions- und Streuquerschnitte über der Wellenlänge aufgetragen (schwarze beziehungsweise offene weiße Punkte). Die durchgezogenen Linien sind zugehörige Lorentz-Anpassungen. Die grüne Fläche unterhalb des Streuquerschnittsspektrums gibt die Streuung und die rote Fläche zwischen dem Extinktions- und dem Streuquerschnittsspektrum die Absorption wieder. Mit dieser Art der Auftragung soll das Verhältnis zwischen Streu- und Absorptionsquerschnitt hervorgehoben werden.

Anhand dieser Grafik ist zu erkennen, dass sich beim Übergang von (a) nach (c) der Streuquerschnitt sowohl absolut als auch relativ zum Extinktionsquerschnitt vergrößert. Gleichzeitig nimmt auch die Breite der Resonanz zu. Grund dafür ist der erhöhte Strahlungswiderstand. Der Absorptionsquerschnitt hingegen nimmt von (a) nach (c) leicht ab.

Diese Beobachtungen können folgendermaßen erklärt werden: Verbreitern wir die Antenne, erhöhen wir die Anzahl der an der Oszillation beteiligten freien Elektronen. Da das Dipolmoment proportional zur Anzahl der Ladungen ist, hat die quadratische Nanoantenne ein deutlich größeres Dipolmoment als die dünne Stabantenne und somit auch einen größeren Streuquerschnitt beziehungsweise Strahlungswiderstand, da beide quadratisch vom Dipolmoment abhängen [109]. Das Verhältnis von Streu- zu Extinktionsquerschnitt  $C_{\text{str}}/C_{\text{ext}}$  beträgt bei der quadratischen Antenne in Resonanz 75 %.

Den Ohm'schen Widerstand der quadratischen Antenne können wir als Parallelschaltung der Ohm'schen Widerstände mehrerer dünner Stabantennen ansehen. Somit erwarten wir einen kleineren Ohm'schen Widerstand der quadratischen Antenne im Vergleich zur dünnen Stabantenne. Dies wird im Experiment auch bestätigt.

Die dünne Stabantenne aus (a) besitzt die sehr große Extinktionseffizienz  $Q_{\text{ext}} = 38$ , die Extinktionseffizienz der quadratischen Antenne (c) beträgt  $Q_{\text{ext}} = 4,3$ . Die zugehörigen

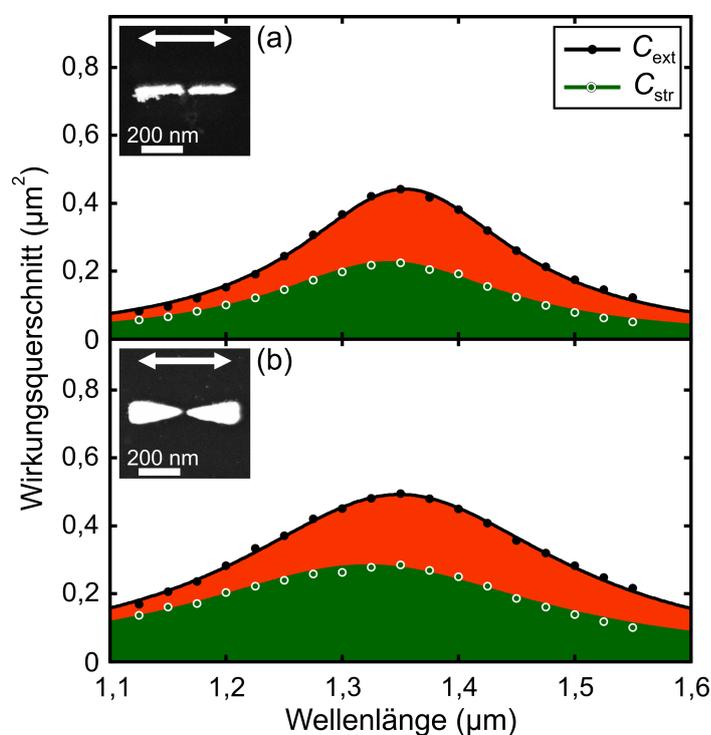


**Abbildung 5.5:** Extinktions- (schwarze Punkte) und Streuquerschnittsspektren (offene weiße Punkte) einer dünnen Stab- (a), einer rechteckigen (b) und einer quadratischen Antenne (c) bei horizontaler Lichtpolarisation. Die durchgezogenen Linien sind Lorentz-Anpassungen an die experimentellen Messdaten. Die grüne Fläche gibt den Streuquerschnitt und die rote Fläche den Absorptionsquerschnitt der jeweiligen optischen Antenne wieder. Aus den links oben gezeigten REM-Bildern bestimmen wir den geometrischen Querschnitt der dünnen Stabantenne zu  $C_{\text{geo}} = 0,011 \mu\text{m}^2$ , den der rechteckigen Antenne zu  $C_{\text{geo}} = 0,051 \mu\text{m}^2$  und den der quadratischen Antenne zu  $C_{\text{geo}} = 0,151 \mu\text{m}^2$  – nach [109].

Streu- und Absorptionseffizienzen betragen für die dünne Stabantenne  $Q_{\text{str}} = 17$  und  $Q_{\text{abs}} = 21$ . Für die quadratische Antenne ergibt sich  $Q_{\text{str}} = 3,2$  und  $Q_{\text{abs}} = 1,1$ .

### 5.2.3 Doppelstab- und „Bowtie“-Antenne

Die Doppelstab- und die „Bowtie“-Antenne sind häufig verwendete Antennentypen [11, 13], da sie hohe elektromagnetische Feldintensitäten in dem Zwischenraum zwischen ihren beiden Armen besitzen. Es ist deshalb von großem Interesse, ihre Streu- und Absorptionsquerschnitte spektroskopisch zu untersuchen. Die experimentellen Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 5.6 auf die gleiche Art und Weise wie bei Abbildung 5.5 dargestellt.



**Abbildung 5.6:** Hier sind die Extinktions- und die Streuquerschnittsspektren sowie der Anteil von Streuung und Absorption einer Doppelstab- und einer „Bowtie“-Antenne wie in Abbildung 5.5 aufgetragen. Der geometrische Querschnitt der Doppelstabantenne beträgt  $C_{\text{geo}} = 0,018 \mu\text{m}^2$  und der der „Bowtie“-Antenne  $C_{\text{geo}} = 0,032 \mu\text{m}^2$  – nach [109].

Vergleichen wir die gemessenen Spektren der Doppelstab- und der „Bowtie“-Antenne mit denen der dünnen Stabantenne aus Abbildung 5.5 (a), erkennen wir, dass der Streuquerschnitt von der dünnen Stabantenne hin zur „Bowtie“-Antenne absolut und relativ zum Extinktionsquerschnitt leicht zunimmt. Das Verhältnis von Streu- zu

Extinktionsquerschnitt  $C_{\text{str}}/C_{\text{ext}}$  beträgt in Resonanz bei der dünnen Stabantenne 44 %, bei der Doppelstabantenne 51 % und bei der „Bowtie“-Antenne 57 %. Außerdem ist die Resonanz der „Bowtie“-Antenne etwas breiter.

Somit hat die „Bowtie“-Antenne von diesen drei Antennentypen die beste Emissionseffizienz und sollte somit am besten dazu geeignet sein, die Emission eines nanoskaligen Emitters zu erhöhen [57].<sup>3</sup>

### Vergleich verschiedener Geometrien von Nanoantennen

Im Folgenden werden die bisherigen experimentellen Ergebnisse der optischen Spektroskopie verschiedener einzelner metallischer Nanoantennen zueinander in Beziehung gebracht. Dazu werden die gemessenen maximalen Wirkungsquerschnitte der dünnen Stabantenne, der Doppelstabantenne, der „Bowtie“-Antenne, der rechteckigen Antenne und der quadratischen Antenne mit dem Extinktionsquerschnitt eines idealen punktförmigen Dipols und dem Maximum der Absorption eines punktförmigen Dipols verglichen. Dies ist in Abbildung 5.7 gezeigt.

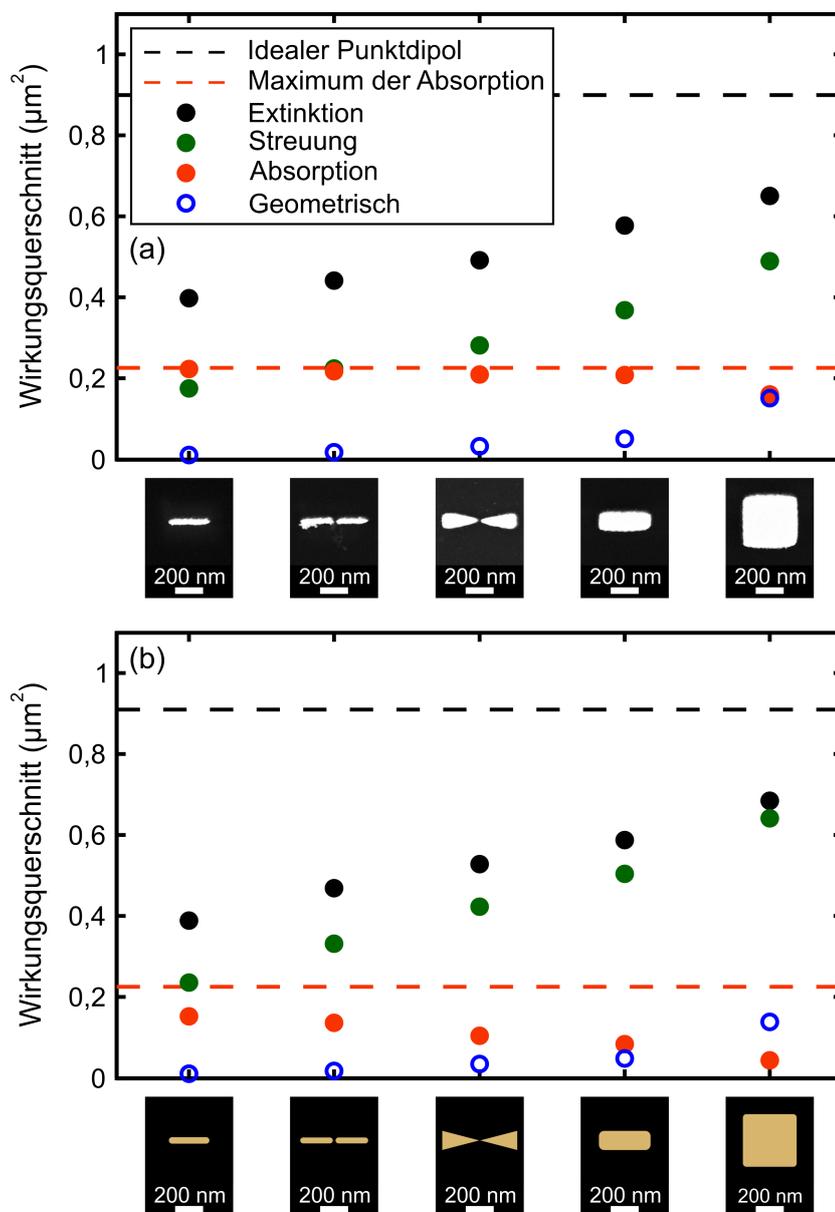
Wie in Abschnitt 2.5 erläutert gilt für den Extinktionsquerschnitt eines idealen punktförmigen Dipols  $C_{\text{opt}} = C_{\text{ext}}^{\text{max}} = C_{\text{str}}^{\text{max}} = 3\lambda^2/(2\pi)$ . Bei der Resonanzwellenlänge der quadratischen Antenne von  $\lambda_{\text{res}} = 1,37 \mu\text{m}$  hat dieser einen Wert von  $C_{\text{opt}} = 0,9 \mu\text{m}^2$ . Somit ist der gemessene maximale Extinktionsquerschnitt der quadratischen Antenne von  $C_{\text{ext}} = 0,65 \mu\text{m}^2$  nur 28 % kleiner als das Limit eines idealen Dipols. Dem entspricht auch, dass die quadratische Antenne wenig Absorption zeigt [109].

Das Maximum der Absorption  $C_{\text{abs}}^{\text{max}} = 3\lambda^2/(8\pi)$  hat bei der Resonanzwellenlänge von  $\lambda_{\text{res}} = 1,37 \mu\text{m}$  einen Wert von  $C_{\text{abs}}^{\text{max}} = 0,22 \mu\text{m}^2$ . Wie in Abschnitt 2.5 gezeigt gilt dies für den Fall  $C_{\text{abs}} = C_{\text{str}}$ . An Abbildung 5.7 (a) sieht man, dass dies im Experiment bestätigt wird.

In Abbildung 5.7 (b) sind zugehörige numerische Rechnungen der experimentell untersuchten optischen Antennen illustriert. Diese zeigen eine sehr gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Alle diskutierten Trends werden wiedergegeben. Wie bereits in Abschnitt 5.2.1 diskutiert sind die Streuquerschnitte der Nanoantennen auch hier in der Theorie etwas größer als im Experiment.

---

<sup>3</sup>Die elektromagnetischen Nahfeldintensitäten der Nanoantennen, die hierfür auch eine bedeutende Rolle spielen, werden bei unserer Diskussion hier nicht berücksichtigt. Um diese zu untersuchen, wird eine Nahfeld-Spektroskopiemethode benötigt.



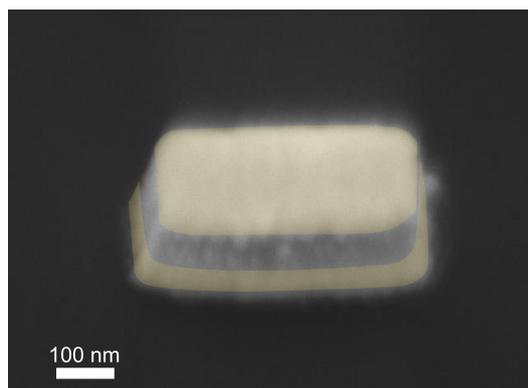
**Abbildung 5.7:** (a) Hier sind die Extinktions- (schwarze Punkte), die Streu- (grüne Punkte), die Absorptions- (rote Punkte) und die geometrischen (offene blaue Punkte) Querschnitte einer dünnen Stab-, einer Doppelstab-, einer „Bowtie“- , einer rechteckigen und einer quadratischen Antenne (von links nach rechts) in Resonanz dargestellt. Die schwarz gestrichelte horizontale Linie gibt den maximalen Exinktionsquerschnitt eines idealen punktförmigen Dipols und die rot gestrichelte Linie die maximale Absorption eines punktförmigen Dipols an. (b) In dieser Teilgrafik sind die Ergebnisse zugehöriger numerischer Simulationen, mit den Geometrieparametern aus dem Experiment, abgebildet – nach [109].

### 5.2.4 Doppeldrahtantenne

Bisher wurden ausschließlich Geometrien von Nanoantennen diskutiert, die sich in ihrer lateralen Form und Größe unterscheiden. Im Folgenden werden die Streuung und die Absorption einer einzelnen Doppeldrahtantenne untersucht. Diese besteht aus zwei vertikal übereinandergestapelten metallischen Antennen, die durch eine dielektrische Schicht voneinander getrennt sind. Da die beiden Antennen in der Ausbreitungsrichtung des Lichts übereinanderliegen, ist die Symmetrie gebrochen [54].

Die nachfolgend vorgestellten Ergebnisse entstanden in Kooperation mit dem Bachelorstudenten Steven Weitemeyer und wurden von uns bereits in [116] veröffentlicht.

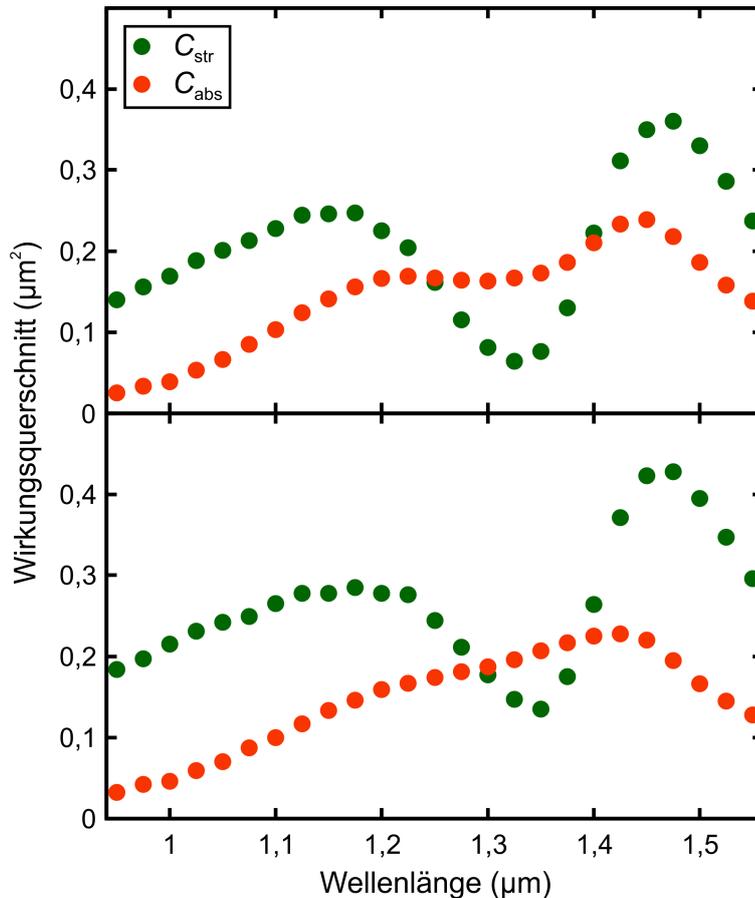
Zur Herstellung einzelner Doppeldrahtantennen verwendeten wir den in Kapitel 3 beschriebenen von uns optimierten Herstellungsprozess. Doch anstatt nur eine Metallschicht aufzudampfen, dampften wir zuerst 30 nm Gold, dann 50 nm Magnesiumfluorid ( $\text{MgF}_2$ ) und abschließend wieder 30 nm Gold auf. Abbildung 5.8 zeigt eine von uns hergestellte und vermessene Doppeldrahtantenne [116].



**Abbildung 5.8:** Elektronenmikroskopische Aufnahme einer von uns hergestellten und vermessenen Doppeldrahtantenne. Das Bild wurde unter einem Winkel von  $45^\circ$  aufgenommen und eingefärbt – aus [116].

Die gemessenen Streu- (grün) und Absorptionsquerschnittsspektren (rot) zweier einzelner Doppeldrahtantennen sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Beim Streuquerschnitt ist bei einer Wellenlänge von knapp unter  $1,2 \mu\text{m}$  und bei einer Wellenlänge von knapp unter  $1,5 \mu\text{m}$  jeweils eine ausgeprägte Resonanz zu erkennen. Diese Maxima sind bei der Absorption nur schwach ausgeprägt, beziehungsweise kaum auszumachen. Außerdem liegen die beiden Maxima hier näher zusammen. Dieses Verhalten konnte ebenfalls bei weiteren, hier nicht gezeigten Doppeldrahtantennen beobachtet werden.

Wie schon früher an Feldern von Doppeldrahtantennen beobachtet wurde [54], zeigen Doppeldrahtantennen zwei effektive orthogonale Moden (siehe Abschnitt 2.8.2): eine symmetrische, mit kleinerer Resonanzwellenlänge (hochenergetisch), und eine



**Abbildung 5.9:** Gemessene Streu- (grün) und Absorptionsquerschnittsspektren (rot) zweier ähnlicher Doppeldrahtantennen. Das untere Spektrum stammt von der in Abbildung 5.8 gezeigten Doppeldrahtantenne. Es sind gut die unterschiedlichen Linienformen von Streuung und Absorption zu erkennen. Die Positionen der Maxima von Streuung und Absorption unterscheiden sich deutlich – nach [116].

antisymmetrische, mit größerer Resonanzwellenlänge (niederenergetisch). Im Gegensatz zur Doppelstabantenne können hier, aufgrund der bei der Anregung gebrochenen Symmetrie, beide Antennenresonanzen angeregt werden [54].

Im Unterschied zu unseren bisherigen Ergebnissen unterscheiden sich bei der Doppeldrahtantenne die Linienformen von Streuung und Absorption stark. Sie lassen sich nicht mehr mit einer Lorentz-Funktion beschreiben. Solche Linienformen von Streuung und Absorption wurden unseres Wissens nach bisher noch nicht an Einzelstrukturen experimentell gemessen.

Wie lassen sich diese unerwarteten Linienformen erklären? Dazu dient ein einfaches Modell, bei dem die Interferenz zweier sich spektral überlappender komplexer

Streuamplituden betrachtet wird.

Die komplexe Streuamplitude einer einzelnen Resonanz beziehungsweise eines einzelnen harmonischen Oszillators lautet [116]:

$$X_i(\omega) = \frac{-is_i}{-\omega^2 - i\omega\gamma_i + \Omega_i^2}, \quad (5.1)$$

wobei  $s_i$  die Oszillatorstärke,  $\gamma_i$  die Dämpfung und  $\Omega_i$  die resonante Kreisfrequenz der mit  $i$  bezeichneten Resonanz ist.

Es lässt sich unkompliziert zeigen, dass das System zweier gekoppelter harmonischer Oszillatoren zwei orthogonale Eigenmoden mit folgender Gesamtstreuamplitude besitzt:

$$X(\omega) = X_1(\omega) + X_2(\omega). \quad (5.2)$$

Im Allgemeinen unterscheiden sich dabei die Oszillatorstärken, die Dämpfungen und die Eigenfrequenzen von  $X_1$  und  $X_2$ . Die Oszillatorstärken sind generell komplexwertig. Dies resultiert aus dem betrachteten System zweier gekoppelter Oszillatoren, bei dem einer von beiden mit einer gewissen Phasenverzögerung angeregt wird. Bei der von uns im Experiment verwendeten Anregungsgeometrie wird die untere Antenne, die sich auf dem Substrat befindet, mit einer gewissen Phasenverzögerung im Vergleich zur oberen Antenne angeregt.

Abbildung 5.10 zeigt die Ergebnisse dieses Modells mit einem Satz von Parametern, die so gewählt sind, dass die berechneten Spektren mit den experimentellen Spektren der unteren Doppelstabantenne aus Abbildung 5.9 qualitativ übereinstimmen. Dabei verwenden wir zur Vereinfachung eine konstante Dämpfung  $\gamma_i$  [116].<sup>4</sup>

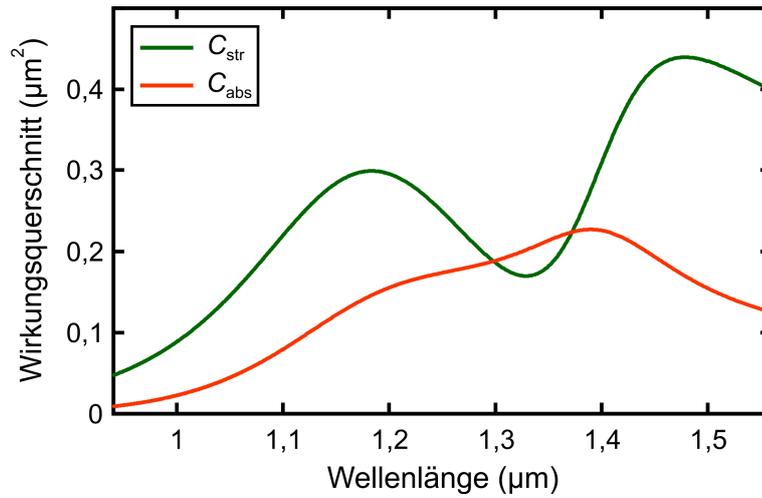
Trotz seiner Einfachheit stimmen die Ergebnisse des Modells qualitativ gut mit denen des Experiments überein. Alle experimentellen Trends sind im Modell zu sehen und auch die Linienformen von Streuung und Absorption unterscheiden sich deutlich.

Die Ursache der unterschiedlichen Linienformen von Streuung und Absorption liegt in der Interferenz der Streuamplituden begründet. An den Gleichungen für den Streu- und den Absorptionsquerschnitt (siehe Abschnitt 4.2.4) sieht man, dass die Quadrate der Real- und der Imaginärteile der Streuamplituden vermischt werden. Dadurch treten nichttriviale Interferenzeffekte zwischen den Beiträgen der beiden Resonanzen auf [116].

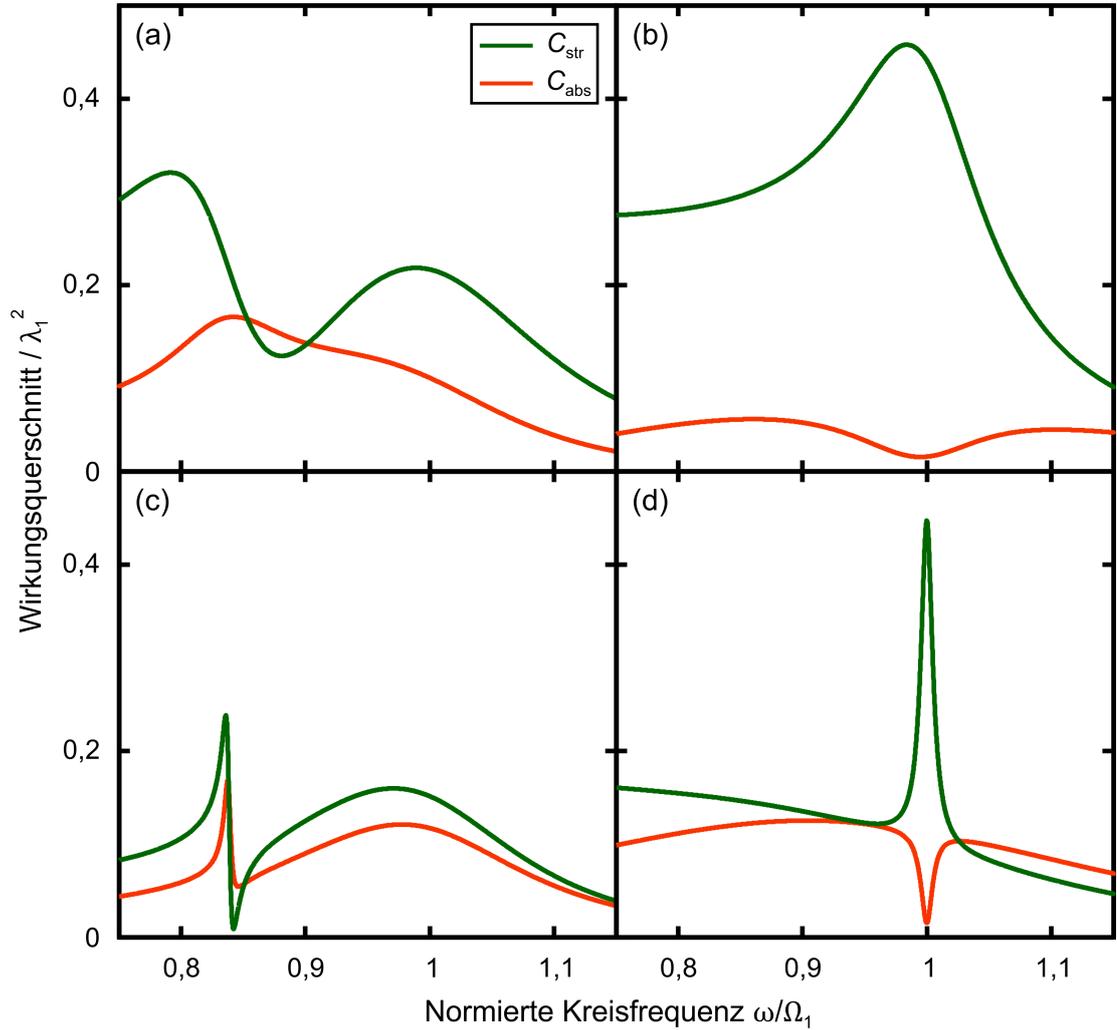
Um ein besseres Gefühl dafür zu bekommen, welche Arten von Linienformen mit diesem Modell gekoppelter Oszillatoren möglich sind, haben wir unterschiedliche Parameter für die Oszillatorstärke, die Dämpfung und die resonante Kreisfrequenz getestet. In Abbildung 5.11 sind dazu vier Beispiele zu sehen. Zum besseren Vergleich sind die Spektren links oben in der Abbildung mit den gleichen Parametern, die auch in Abbildung 5.10 verwendet wurden, berechnet worden. Es lässt sich gut erkennen, dass mit unserem Modell verschiedenste Linienformen, wie zum Beispiel auch Fano-artige Resonanzen [117], zu erzielen sind.

---

<sup>4</sup>Eigentlich müsste hier neben der frequenzunabhängigen Ohm'schen Dämpfung eine frequenzabhängige Strahlungsdämpfung angenommen werden.



**Abbildung 5.10:** Berechnete Streu- (grün) und Absorptionsquerschnittsspektren (rot), basierend auf dem einfachen Modell zweier gekoppelter Oszillatoren. Die Parameter sind so gewählt, dass die Spektren denen der unteren Doppeldrahtantenne aus Abbildung 5.9 möglichst nahe kommen. Sie lauten:  $s_1 = (8,30 + 0,20i) \times 10^{29} \text{ 1/s}^2$ ,  $\gamma_1 = 4,60 \times 10^{14} \text{ 1/s}$ ,  $\Omega_1 = 1,61 \times 10^{15} \text{ 1/s}$ ,  $s_2 = (0,75 + 1,40i) \times 10^{29} \text{ 1/s}^2$ ,  $\gamma_2 = 1,84 \times 10^{14} \text{ 1/s}$  und  $\Omega_2 = 1,35 \times 10^{15} \text{ 1/s}$  – nach [116].



**Abbildung 5.11:** Berechnete Streu- (grün) und Absorptionsquerschnittsspektren (rot) des Systems zweier gekoppelter Oszillatoren für vier verschiedene Parametersätze. Die Wirkungsquerschnitte sind in Abhängigkeit von  $\lambda_1^2$  abgebildet, wobei die Resonanzwellenlänge  $\lambda_1$  die zur resonanten Kreisfrequenz  $\Omega_1$  gehörende Wellenlänge ist. Es ist schön zu sehen, dass durch die Interferenz der beiden orthogonalen Resonanzen eine Vielzahl von unterschiedlichen, auch Fano-ähnlichen ((c) und (d)), Linienformen entstehen kann, wobei das Streuquerschnittsspektrum generell eine andere Form als das Absorptionsquerschnittsspektrum annimmt. Die Parameter in Abbildung (a) sind die gleichen wie in Abbildung 5.10. Die weiteren Parameter lauten: (b)  $s_1/\Omega_1^2 = 0,400 + 0,009i$ ,  $\gamma_1/\Omega_1 = 0,600$ ,  $s_2/\Omega_1^2 = 0,102 + 0,018i$ ,  $\gamma_2/\Omega_1 = 0,133$  und  $\Omega_2/\Omega_1 = 1$ . (c)  $s_1/\Omega_1^2 = 0,212 + 0,012i$ ,  $\gamma_1/\Omega_1 = 0,248$ ,  $s_2/\Omega_1^2 = 0,002 + 0,004i$ ,  $\gamma_2/\Omega_1 = 0,006$  und  $\Omega_2/\Omega_1 = 0,839$ . (d)  $s_1/\Omega_1^2 = 0,400$ ,  $\gamma_1/\Omega_1 = 0,600$ ,  $s_2/\Omega_1^2 = 0,009$ ,  $\gamma_2/\Omega_1 = 0,011$  und  $\Omega_2/\Omega_1 = 1$  – nach [116].

## 5.3 Verschiedene Antennenmaterialien

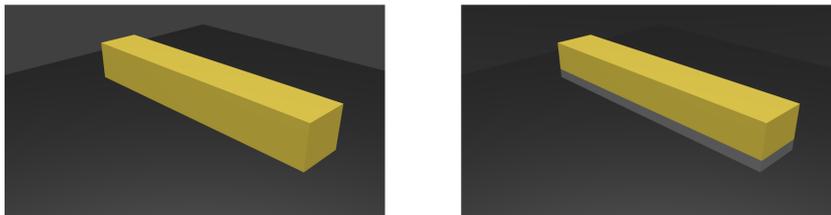
Im vorigen Abschnitt wurde anhand verschiedener Beispiele der Einfluss der Geometrie von Nanoantennen auf ihr optisches Verhalten untersucht. Durch die Veränderung von Form und Fläche der Antennen konnten wir bei gleicher Resonanzwellenlänge ihre Eigenschaften, dabei besonders den Streu-, aber auch den Exinktions- und den Absorptionsquerschnitt, massiv beeinflussen.

Allerdings haben auch die Art und die Qualität des Antennenmaterials einen großen Einfluss auf ihre optischen Eigenschaften. Die physikalisch relevante Größe ist hier der Ohm'sche Widerstand der optischen Antenne. Teile des Folgenden wurden von uns schon in [43] publiziert.

In Kapitel 3 wurde bereits kurz diskutiert, dass oft mit 2 – 10 nm dünnen Haftsichten aus Chrom oder Titan die Adhäsion typischer Antennenmaterialien, wie beispielsweise Gold oder Silber, auf einem Substrat verbessert wird [51, 118]. Es ist aber auch bekannt, dass die optischen Eigenschaften der Metalle Chrom und Titan im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich aufgrund ihrer hohen Verluste von geringer Qualität sind [119].

Das von uns entwickelte modulierte Gleichweg-Interferometer eignet sich hervorragend dafür, den Einfluss der Metallqualität auf die Güte einer optischen Antenne zu untersuchen, da mit diesem zwischen deren Streuung und Absorption unterschieden werden kann.

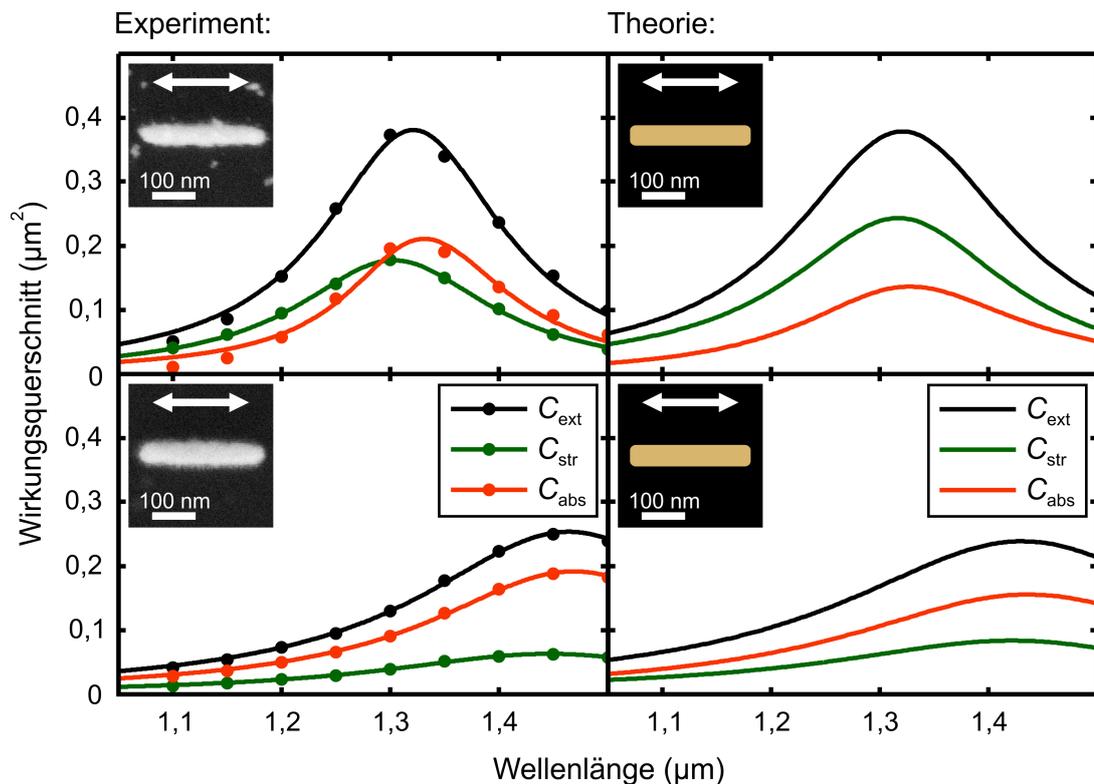
Für unsere Untersuchungen stellten wir eine Nanoantenne mit einem 35 nm dünnen Goldfilm und eine Nanoantenne mit einer ungefähr 10 nm dünnen Chromschicht unter einem 25 nm dünnen Goldfilm her. In Abbildung 5.12 sind beide Typen abgebildet.



**Abbildung 5.12:** Links ist die rein goldene Nanoantenne und rechts die Nanoantenne mit einer dünnen Chromschicht unter dem Goldfilm abgebildet.

In der linken Spalte von Abbildung 5.13 sind oben die Wirkungsquerschnittsspektren der Nanoantenne aus reinem Gold und unten die der Nanoantenne mit einer cirka 10 nm dünnen Chromschicht unter dem 25 nm dünnen Goldfilm abgebildet.

Wie bisher geben die schwarzen Punkte den Extinktions-, die grünen Punkte den Streu- und die roten Punkte den Absorptionsquerschnitt wieder. Die durchgezogenen Linien sind Lorentz-Anpassungen an die Messdaten.



**Abbildung 5.13:** Oben sind die experimentellen und die theoretischen Ergebnisse der optischen Antenne mit einer 35 nm dünnen Goldschicht abgebildet, unten die der Nanoantenne mit einer ungefähr 10 nm dünnen Chromschicht unter einem 25 nm dünnen Goldfilm – nach [43].

Da Chrom in dem von uns genutzten Spektralbereich eine größere Dämpfung als Gold besitzt, erhöht sich der Ohm'sche Widerstand der Antenne mit einer Chromschicht. An den Ergebnissen unseres Vergleichsexperiments erkennt man deutlich, dass die cirka 10 nm dünne Chromschicht massive Auswirkungen auf das resonante Verhalten der optischen Antenne hat. Das Verhältnis von Streu- zu Absorptionsquerschnitt  $C_{\text{str}}/C_{\text{abs}}$  verringert sich auf weniger als die Hälfte. Auch verschiebt sich die Resonanzposition um etwa 150 nm ins Rote. Deshalb ist der Einsatz von 5 – 10 nm dünnen Haftsichten, natürlich abhängig vom Verwendungszweck der Nanoantenne, kritisch zu bewerten.

Um genauer zu untersuchen, welchen Einfluss eine sehr dünne Haftsicht auf die optischen Eigenschaften einer Nanoantenne hat, stellten wir zusätzlich auch eine optische Antenne mit einer nur cirka 1 nm dünnen Chromschicht unter einem 35 nm dünnen Goldfilm her. Die experimentellen Ergebnisse unterscheiden sich, innerhalb der experimentellen Herstellungs- und Messtoleranzen, nicht auffallend von denen der Nanoantenne aus reinem Gold (hier nicht gezeigt). Falls nötig, sollten deshalb immer

möglichst dünne Adhäsionsschichten verwendet werden, um die optischen Eigenschaften der Nanoantenne nach Möglichkeit nicht zu verändern. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen von Referenz [120].

In der rechten Spalte von Abbildung 5.13 sind zugehörige numerische Rechnungen gezeigt. Dazu werden wieder die Geometrieparameter der im Experiment vermessenen optischen Antennen verwendet. Die metallischen Eigenschaften von Chrom werden durch eine Drude-Lorentz-Anpassung an die experimentellen Daten von Johnson und Christy für Chrom [119] bestimmt (siehe das ergänzende Material zu [43]). Alle oben besprochenen experimentellen Trends werden in den numerischen Rechnungen qualitativ sehr gut bestätigt.

## 5.4 Vergleich der EEVS mit der optischen Spektroskopie

Bisher haben wir bei unseren Experimenten an einzelnen metallischen Nanoantennen immer das modulierte Gleichweg-Interferometer genutzt. Zur noch umfassenderen Charakterisierung optischer Antennen bietet es sich an, diese Methode mit einer Technik, mit der die Nahfelder einer Nanoantenne untersucht werden können zu ergänzen und die Ergebnisse beider Methoden miteinander zu vergleichen. Die Technik der Wahl ist bei uns die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EEVS), die in Abschnitt 4.3 beschrieben wurde. Unsere Resultate dazu wurden bereits in Referenz [121] veröffentlicht.

Der Vorteil der EEVS gegenüber optischen Fernfeld-Spektroskopiemethoden ist ihre deutlich bessere räumliche Auflösung aufgrund der kleinen de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen. Zusätzlich können mit ihr auch Resonanzen angeregt werden, die kein oder ein nur sehr kleines elektrisches Dipolmoment besitzen [121].

Der Vorteil der optischen Spektroskopie gegenüber der EEVS hingegen ist, dass sie aktuell eine deutlich bessere spektrale Auflösung besitzt. Die spektrale Auflösung der EEVS ist durch den „zero loss peak“ (ZLP) auf spektrale Linienbreiten  $> 100$  meV limitiert, während die optische Spektroskopie Linienbreiten im  $\mu$ eV-Bereich auflösen kann. Die typische Breite der Resonanzen optischer Antennen beträgt einige 10 meV.

Eine in diesem Zusammenhang bedeutende Fragestellung ist, ob man bei der Spektroskopie einzelner Nanoantennen mit Photonen oder mit Elektronen die gleiche oder unterschiedliche Resonanzpositionen erhält [121]. Anhand der Literatur lässt sich diese Frage nicht eindeutig beantworten: Bereits 1970 verglichen Kreibig *et al.* [104] EEV- und optische Spektren von kolloidalen Gold- und Silber-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 10 bis 100 nm miteinander. Bei dieser Art und Größe der Antennen muss beachtet werden, dass neben Intrabandübergängen auch Interbandübergänge im Metall eine bedeutende Rolle spielen. Kreibig *et al.* kamen zu dem Ergebnis, dass die Resonanzpositionen der EEVS im Vergleich zu den Resonanzpositionen

optischer Extinktionsmessungen systematisch blauverschoben sind und dass bei größer werdenden Partikeln die Blauverschiebung zunimmt. Bei einem Silberpartikel mit einem Durchmesser von 80 nm erreicht sie einen Wert von 800 meV [104]. Eine im Vergleich zur Optik ähnliche Blauverschiebung der EEVS wurde in einer später veröffentlichten theoretischen Arbeit über Rotationsellipsoide aus Gold publiziert [122]. Aus einer weiteren experimentellen Arbeit, bei der höhere Resonanzen silberner Nanostäbchen untersucht wurden, lässt sich kein Zusammenhang zwischen der EEVS und der optischen Dunkelfeld-Spektroskopie herauslesen [123].

Bei einer neueren experimentellen Arbeit über Nanodekaeder aus Gold wurde eine Blauverschiebung der Resonanzposition der EEVS gegenüber der Resonanzposition von Streu- und Kathodolumineszenzmessungen von etwa 100 meV gemessen [107]. Die Autoren vergleichen ihre experimentellen Ergebnisse mit einer kurz zuvor veröffentlichten Arbeit, die auf einem einfachen harmonischen Oszillatormodell basiert [124] und selbst wiederum von davor publizierten numerischen Rechnungen inspiriert wurde [125]. Das harmonische Oszillatormodell [124] ergibt, dass die Resonanzen im Nahfeld gegenüber denen im Fernfeld rotverschoben sind. Betrachtet man die EEVS als Technik zur Untersuchung von Nahfeldern, ergeben Experiment [107] und Theorie [124] Verschiebungen der Resonanzposition in unterschiedliche Richtungen. Eine weitere theoretische Veröffentlichung fand keine auffallenden Unterschiede der Resonanzpositionen zwischen der EEVS und der Optik [126]. Aufgrund dieser unklaren Situation begannen wir mit unserer Arbeit zu dieser Fragestellung.

Zunächst möchten wir die Gründe diskutieren, die eine anscheinend unterschiedliche Resonanzposition bei aufeinander folgenden Messungen der EEVS und der Optik verursachen können [121]:

1. Optische Spektroskopieexperimente werden normalerweise bei Umgebungsbedingungen durchgeführt. Deshalb kann die Probe von einem dünnen Wasserfilm bedeckt sein. Da Wasser einen größeren Brechungsindex als Luft besitzt und die EEVS Hochvakuum benötigt, wo dieser Effekt nicht auftreten kann, kann dies zu einer Blauverschiebung der Resonanzposition bei der EEVS verglichen mit der Optik führen.
2. Um die Hochvakuumkammer eines EEVS-Mikroskops nicht zu verschmutzen, müssen EEVS-Proben vor ihrem Einbau für einige Minuten mit einem Luftplasma gereinigt werden. Solch eine Behandlung der Proben ist für die optische Spektroskopie nicht nötig und auch nicht üblich. Bei der Plasmareinigung werden hauptsächlich organische Reste aus dem Herstellungsprozess der Nanoantennen entfernt. Der Brechungsindex der Umgebung wird so verringert; dies führt zu einer Blauverschiebung der Resonanzposition beim Wechsel von der optischen zur EEV-Spektroskopie.
3. Setzt man die Probe längere Zeit dem Elektronenstrahl in einem EEVS-Mikroskop aus, führt dies zu Kohlenstoffablagerungen auf der Probe. Daraus resultiert mit der

Zeit eine Rotverschiebung der Antennenresonanz aufgrund des größer werdenden Brechungsindex der Umgebung.

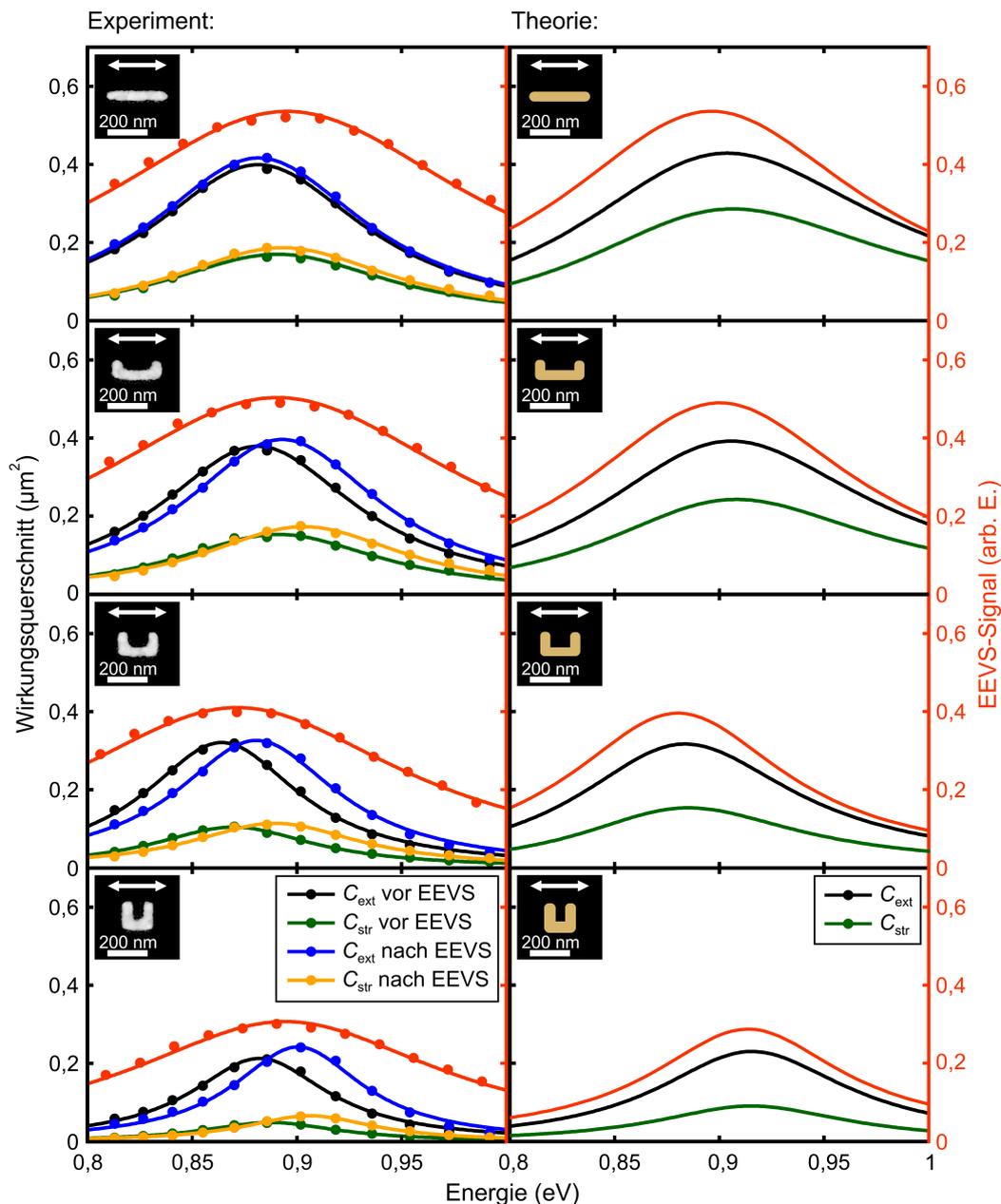
4. Die typische Primärenergie des Elektronenstrahls eines EEVS-Mikroskops beträgt 100 keV, während der Energieverlust in Resonanz eine Größe von etwa 1 eV hat. Durch diesen Größenunterschied bedingt muss bei einer Anpassung an die Resonanz von einem Fehler der Resonanzposition in der Größenordnung von 10 – 20 meV ausgegangen werden. Beim von uns verwendeten modernen EEVS-Mikroskop liegt der absolute Fehler der Energieskala der Elektronen auch bei etwa 10 – 20 meV. Bei optischen Messungen kann die Resonanzposition (bei guter Datenqualität) deutlich präziser bestimmt werden.
5. Bei der EEVS können bei Proben mit ungenügender Leitfähigkeit Aufladungseffekte auftreten. Durch die Aufladung des Metalls verschiebt sich die Plasmaenergie und somit auch die Resonanzposition der Nanoantenne. Besonders bei dünnen Nanostrukturen tritt dieser Effekt auf [127].

Für unser Vergleichsexperiment stellten wir mit dem in Kapitel 3 besprochenen Elektronenstrahlolithografieprozess mehrere Nanoantennen mit einem 35 nm dünnen Goldfilm auf der 30 nm dünnen SiN-Membran her [121].

Um möglichst viele Informationen über die oben diskutierten Artefakte zu erhalten, vermaßen wir die Proben zuerst optisch, dann mittels der EEVS und danach nochmals optisch. Unterschiede zwischen der ersten und der zweiten optischen Messung können so auf die Probenpräparation für die EEVS-Experimente und/oder auf die EEVS-Experimente selbst zurückgeführt werden.

Die linke Spalte von Abbildung 5.14 zeigt die experimentellen Ergebnisse der optischen und der EEV-Spektroskopie von vier einzelnen Nanoantennen [121]. Wir haben wieder den Übergang von einer Stabantenne (oben) zu einem SRR (unten) untersucht. Die optischen Extinktions- und Streuquerschnitte vor der EEVS sind als schwarze beziehungsweise grüne Punkte abgebildet. Die nach der EEVS gemessenen Extinktions- und Streuquerschnitte sind als blaue beziehungsweise orange Punkte illustriert. Die EEVS-Ergebnisse sind in rot dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind die jeweils dazugehörigen Anpassungen mit einer Lorentz-Funktion.

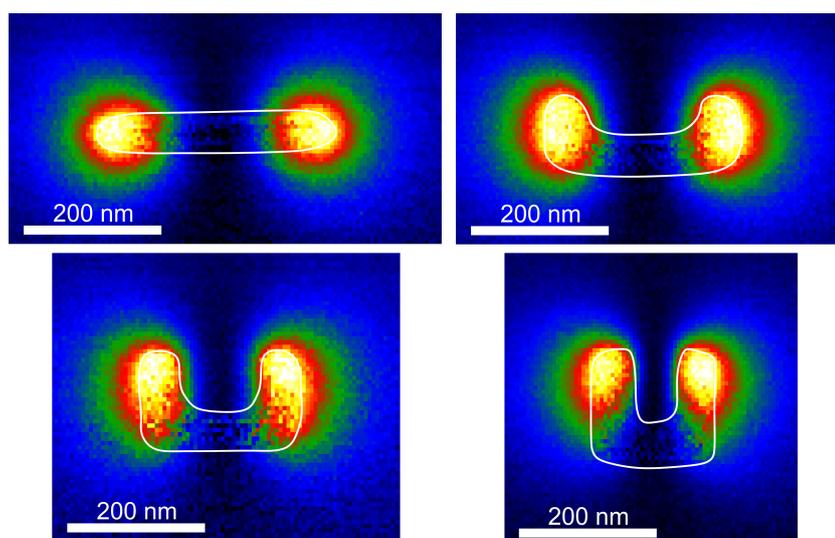
Vergleichen wir die optischen Spektren vor und nach der EEVS, erkennen wir bei den drei unteren Antennen eine Blauverschiebung durch den EEVS-Prozess. Nur die obere Stabantenne zeigt diesen Trend nicht. Analog zu den in Abschnitt 5.2.1 gemachten Beobachtungen sind die Streuspektren vor und nach der EEVS im Vergleich zu den Extinktionsspektren blauverschoben. An dieser Grafik ist ebenfalls ersichtlich, dass die EEV-Spektren aufgrund der beschränkten Auflösung dieser Methode deutlich breiter als die optischen Spektren sind. Die Resonanzposition der EEV-Spektren ist im Vergleich zu den optischen Extinktionsspektren vor der EEVS blauverschoben. Vergleichen wir die EEV-Spektren mit den optischen Messungen nach der EEVS fällt auf, dass bei den drei



**Abbildung 5.14:** Links sind die quantitativen optischen und EEV-Spektren von vier optischen Goldantennen gezeigt. Die Achsenbeschriftung „Energie“ steht bei den optischen Messungen für die Photonenenergie und bei den EEVS-Messungen für den Energieverlust der Elektronen. Jeweils links oben sind die zu den jeweiligen optischen Antennen gehörenden transmissionselektronenmikroskopischen Bilder abgebildet. Die EEV-Spektren sind in rot aufgetragen; der Farbcode der optischen Messungen vor und nach den EEVS-Messungen wird in der untersten Grafik definiert. Die optischen Messungen wurden bei horizontaler Lichtpolarisation durchgeführt. Rechts sind numerische Rechnungen mit den Geometrieparametern, die aus den TEM-Bildern gewonnen wurden, abgebildet – nach [121].

unteren Antennen das EEVS-Maximum leicht rotverschoben gegenüber dem Maximum der Exinktionsspektren ist. Die obere Stabantenne zeigt auch hier einen anderen Trend.

Um die gute Qualität unserer EEVS-Daten hervorzuheben, sind in Abbildung 5.15 die EEVS-Karten derselben einzelnen optischen Antennen wie in Abbildung 5.14 in Resonanz dargestellt [121]. Die in Abbildung 5.14 abgebildeten EEV-Spektren stammen von den Bereichen an den Enden der Antennen, die ein großes EEV-Signal liefern. Dabei spielt es keine Rolle, an welcher Position genau die EEV-Spektren aufgenommen wurden: Die Resonanzposition und die Breite der Spektren bleiben gleich.



**Abbildung 5.15:** EEVS-Karten derselben Nanoantennen wie in Abbildung 5.14. Die dünnen weißen Linien illustrieren die geometrischen Flächen der optischen Antennen, die aus ihren TEM-Bildern gewonnen wurden. Die in Abbildung 5.14 gezeigten EEV-Spektren werden an den Stellen mit großem EEV-Signal aufgenommen – nach [121].

Zusätzlich vergleichen wir unsere experimentellen Ergebnisse mit numerischen Rechnungen der Streu-, der Extinktions- und der EEV-Spektren [121]. Diese sind in der rechten Spalte von Abbildung 5.14 dargestellt. Die Geometriedaten für die Simulationen sind direkt den jeweiligen TEM-Bildern der einzelnen optischen Antennen entnommen. Die Rechnungen wurden wieder mit einem selbstgeschriebenen DGTD-Code durchgeführt [113]. Die EEV-Spektren erhält man dadurch, dass für jeden Punkt der Elektronenbahn die Fourier-Transformation des induzierten elektrischen Feldes  $\mathbf{E}^{\text{ind}}$  berechnet wird [103, 128].

Die berechneten EEV-Spektren sind im Vergleich zu den berechneten Extinktionsquerschnittsspektren leicht rotverschoben. Ebenfalls kann eine Blauverschiebung der Streu- zu den Extinktionsquerschnittsspektren beobachtet werden. Somit sind diese Ergebnisse konsistent zu früheren theoretischen Arbeiten [112, 124].

Wie bereits diskutiert ist die Resonanz eines SRR aufgrund seines kleineren Strahlungswiderstands schmaler als die einer Stabantenne. Diesen Trend erkennen wir in der Theorie sowohl bei den optischen als auch bei den EEV-Spektren. Die Linienbreiten der EEVS und der Optik sind hier gleich. Im Experiment dagegen wird die Breite der EEV-Spektren hauptsächlich von der Apparatefunktion des genutzten TEMs bestimmt [121].

Um die oben aufgezählten möglichen Artefakte der Resonanzpositionen zwischen der EEVS und der Optik weiter zu untersuchen, charakterisierten wir einen weiteren Satz optischer Antennen zuerst optisch, reinigten dann die Probe für 2 Minuten in einem Luftplasma und untersuchten sie dann noch einmal optisch (hier nicht gezeigt). Dabei verschoben sich die gemessenen Resonanzpositionen zu höheren Energien, ähnlich wie die Resonanzpositionen der in Abbildung 5.14 gezeigten Nanoantennen, die zwischen den beiden optischen Messungen noch mit der EEVS untersucht wurden. Daraus können wir schließen, dass die Hauptursache dieser Verschiebung mit großer Wahrscheinlichkeit die Entfernung der organischen Lösungsmittelreste ist. Da die Antennen vor der EEVS mit einem Luftplasma gereinigt werden, erscheint es sinnvoll, die EEVS-Messungen mit den optischen Messungen nach der EEVS zu vergleichen.

Bis auf den Ausreißer der Stabantenne kann man sowohl im Experiment als auch in der Theorie eine sehr schwach ausgeprägte Rotverschiebung der EEVS zur Optik erkennen. Diese Rotverschiebung ist, im Vergleich mit den oben diskutierten möglichen experimentellen Artefakten, jedoch so klein, dass man nicht von einer signifikanten Verschiebung der Resonanzposition zwischen der EEV- und der optischen Spektroskopie sprechen kann.

### 5.5 Fehlerquellen und Limitierung

Abschließend werden mögliche Fehler des modulierten Gleichweg-Interferometers diskutiert [43].

Der statistische Fehler und die alltäglichen Abweichungen der gemessenen Wirkungsquerschnitte voneinander betragen lediglich einige wenige Prozent und könnten noch weiter minimiert werden. Bei einem Vergleich der Ergebnisse der beiden goldenen Stabantennen aus den Abbildungen 5.4 und 5.13 ist zu erkennen, dass die Reproduzierbarkeit zwischen ähnlichen optischen Antennen auch in diesem Rahmen liegt.

Systematische Fehler unseres Experiments erhalten wir dadurch, dass wir die Näherung eines idealen elektrischen Dipols in unserer Auswertung verwenden (siehe Abschnitt 2.6.2) und weil die aufsammelnde Linse nach der Probe eine größere numerische Apertur als der einlaufende Strahl besitzt. Der Vergleich mit der Theorie, die diese Näherungen nicht verwendet, setzt dem systematischen Fehler aber Grenzen [43].

Die Abweichung einer optischen Antenne vom Verhalten eines idealen Dipols hängt von ihrem Typ und ihrer Größe sowie von der verwendeten Wellenlänge ab. Zum Beispiel kann unser Aufbau nicht zur Untersuchung einer Yagi-Uda-Nanoantenne [56] verwendet werden, da diese nicht dipolartig abstrahlt. Zur Charakterisierung solcher Antennen müsste unsere Auswertung überarbeitet werden.

Im Gegensatz dazu ist bei den in dieser Arbeit untersuchten optischen Antennen die Auswertung unabhängig von der jeweils charakterisierten Nanoantenne.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die quantitative Bestimmung des Streu- und des Absorptionsquerschnittsspektrums einer einzelnen metallischen Nanostruktur. Dafür haben wir die empfindliche räumliche Modulationstechnik mit einem Gleichweg-Interferometer kombiniert. Diese neue optische Spektroskopiemethode ermöglichte es uns, erstmals direkt, simultan und quantitativ das Extinktions-, das Streu- und das Absorptionsquerschnittsspektrum einer einzelnen dipolartig abstrahlenden Nanostruktur zu bestimmen.

Mit dieser bisher einzigartigen Technik konnten wir verschiedene Geometrien und Materialien von Nanoantennen untersuchen. Dabei wurden unterschiedliche Verhältnisse von Streuung zu Absorption und zudem erstmals auch sich deutlich unterscheidende Linienformen von Streuung und Absorption beobachtet. Außerdem verglichen wir die Ergebnisse unserer optischen Fernfeldmessungen mit den Resultaten der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EEVS), die als Nahfeldmethode angesehen werden kann. Dabei konnten wir keine signifikanten Abweichungen der gemessenen Resonanzpositionen zwischen den beiden Techniken feststellen. Alle experimentellen Ergebnisse stimmen gut mit entsprechenden numerischen Rechnungen überein.

Zur Herstellung einzelner Nanostrukturen optimierten wir unseren aktuellen Standard-Elektronenstrahlolithografieprozess dahingehend, dass wir auf 30 nm dünnen SiN-Membranen Nanostrukturen ohne zusätzliche Adhäsionsschicht herstellen konnten. Mit diesem Verfahren war es uns möglich, verschiedene Geometrien von Nanoantennen mit Strukturgrößen von kleiner als 20 nm zu erzielen. Zudem konnten wir erstmals auch vertikal gestapelte optische Antennen auf einer hauchdünnen SiN-Membran herstellen.

Durch die Kombination der empfindlichen räumlichen Modulationstechnik mit einem Gleichweg-Interferometer entwickelten wir eine neuartige Fernfeld-Spektroskopiemethode, die es uns erlaubt, in einem Wellenlängenbereich von  $0,5 - 1,6 \mu\text{m}$  den Real- und den Imaginärteil der Streuamplitude in Vorwärtsrichtung zu messen. Dabei wird bei der Auswertung die Näherung eines idealen elektrischen Dipols verwendet. Mit dem modulierten Gleichweg-Interferometer konnten wir so den absoluten Extinktions- und den absoluten Streuquerschnitt einzelner Nanostrukturen bestimmen. Der absolute Absorptionsquerschnitt ergibt sich schließlich aus der Differenz von Extinktions- und Streuquerschnitt. So konnten erstmals experimentell der absolute Streuquerschnitt einer einzelnen Nanostruktur ermittelt und das Verhältnis von

Streuung zu Absorption beziehungsweise Extinktion einer einzelnen Nanostruktur direkt in einem Experiment vermessen werden.

Daraufhin untersuchten wir mit unserem modulierten Gleichweg-Interferometer verschiedene Geometrien von Nanostrukturen aus Gold, die auch als Nanoantennen beschrieben werden können, sowie die Übergänge zwischen ihnen. Dabei wurde darauf geachtet, dass alle untersuchten optischen Antennen ihre Resonanzposition in einem ähnlichen Wellenlängenbereich besitzen, um diese gut miteinander vergleichen zu können.

Beim Übergang von einer Stabantenne zu einem „Split-ring resonator“ (SRR), bei dem im Vergleich zur Stabantenne nur die Form der Antennen verändert wird, nehmen der maximale Streuquerschnitt und die Breite der Resonanz deutlich ab. Das kann mit dem kleiner werdenden Dipolmoment infolge der abnehmenden Entfernung der getrennten Ladungen voneinander und des deshalb kleiner werdenden Strahlungswiderstandes erklärt werden. Die Absorption der Nanoantennen dagegen nimmt nur leicht ab, da der Ohm'sche Widerstand der Antennen ähnlich bleibt. Beim SRR sind deshalb nur noch 25 % des resonanten Extinktionsquerschnitts durch Streuung bedingt, wohingegen 75 % auf Absorption beruhen. Bei der Stabantenne haben Streuung und Absorption etwa die gleiche Größe.

Als nächstes Modellsystem untersuchten wir den Übergang von einer dünnen Stabantenne zu einer quadratischen Antenne. Durch die Verbreiterung der Nanoantenne vergrößert sich ihr Dipolmoment aufgrund der größer werdenden Anzahl oszillierender Elektronen. Da der Streuquerschnitt und der Strahlungswiderstand der Antenne quadratisch vom Dipolmoment abhängen, nehmen auch sie bei diesem Übergang rasch zu. Der Absorptionsquerschnitt dagegen nimmt leicht ab, weil der Ohm'sche Widerstand einer quadratischen Antenne als Parallelschaltung der Widerstände mehrerer dünner Stabantennen beschrieben werden kann.

Der gemessene resonante Extinktionsquerschnitt  $C_{\text{ext}} = 0,65 \mu\text{m}^2$  der quadratischen Antenne in Resonanz liegt nur noch 28 % unter dem Limit eines idealen punktförmigen Dipols bei der Resonanzwellenlänge der quadratischen Antenne. Dementsprechend besitzt diese Antenne auch nur noch einen sehr kleinen Absorptionsquerschnitt. Das Verhältnis von resonantem Streu- zu resonantem Extinktionsquerschnitt beträgt bei ihr 75 %.

Die Extinktionseffizienz, also das Verhältnis des Extinktionsquerschnitts zur geometrischen Fläche der Antenne, ist dagegen bei der dünnen Stabantenne mit einem Wert von  $Q_{\text{ext}} = 38$  am größten. Das bedeutet, dass die imaginäre aus dem Strahl entfernte Fläche (der „Schatten“ der Antenne) 38 Mal größer als die geometrische Fläche der Antenne ist.

Des Weiteren untersuchten wir eine Doppelstab- und eine „Bowtie-Antenne“. Diese Antennentypen sind für ihre großen elektromagnetischen Feldintensitäten in dem Zwischenraum zwischen ihren beiden Armen bekannt. Werden diese beiden Antennen

---

mit der dünnen Stabantenne verglichen, erkennt man nur kleine Unterschiede in den Streu- und den Absorptionsquerschnittsspektren. Das Verhältnis von maximalem Streu- zu maximalem Extinktionsquerschnitt und die Breite der Resonanz nehmen von der dünnen Stabantenne über die Doppelstabantenne zur „Bowtie“-Antenne leicht zu.

Bei den bisher hier diskutierten Nanoantennen wurde nur die laterale Geometrie verändert. Dabei konnten wir optische Antennen mit relativ viel Streuung und optische Antennen mit relativ viel Absorption beobachten. Während bei der quadratischen Antenne 75 % des resonanten Extinktionsquerschnitts durch Streuung bedingt sind, werden beim SRR 75 % des resonanten Extinktionsquerschnitts durch Absorption verursacht. Die Linienform aller dieser Resonanzen kann gut mit einer Lorentz-Funktion beschrieben werden.

Unsere experimentellen Ergebnisse stimmen qualitativ sehr gut mit numerischen Rechnungen überein, die auf der „discontinuous Galerkin time-domain“-Methode basieren. Quantitativ ergeben die Rechnungen etwas größere Streuquerschnitte als das Experiment. Die Ursache hierfür ist noch nicht ganz verstanden. Eine mögliche Erklärung ist, dass dies an der einfachen Modellierung der Metallverluste liegt.

Danach charakterisierten wir mit der Doppeldrahtantenne einen Antennentyp, der aus zwei vertikal übereinandergestapelten Goldantennen besteht, die von einer Zwischenschicht aus Magnesiumfluorid getrennt sind. Da bei der Anregung der Doppeldrahtantenne die Symmetrie gebrochen wird, kann sowohl die symmetrische als auch die antisymmetrische Mode des Systems der beiden gekoppelten Antennen angeregt werden. An der Doppeldrahtantenne konnten wir erstmals außergewöhnliche, sich stark unterscheidende Linienformen von Streuung und Absorption beobachten. Dies kann mit der Interferenz der beiden sich spektral überlappenden komplexen Streuamplituden der beiden effektiven orthogonalen Moden der Doppeldrahtantenne erklärt werden. Mit dem Modell gekoppelter Oszillatoren konnten wir weitere interessante Linienformen von Streuung und Absorption berechnen, darunter auch Fano-artige Resonanzen.

Die optischen Eigenschaften einer Nanoantenne sind jedoch nicht nur eine Funktion ihrer Geometrie. Sie sind auch stark von der Qualität des verwendeten Antennenmaterials abhängig. Um dies zu untersuchen, fertigten wir eine Nanoantenne mit einem 35 nm dünnen Goldfilm und eine Nanoantenne mit einer etwa 10 nm dünnen Chromschicht unter einem 25 nm dünnen Goldfilm an. Ansonsten sind beide Nanoantennen nominell identisch. Die zusätzliche Chromschicht führt zu einer drastischen Abnahme des Verhältnisses von Streuung zu Absorption und zu einer starken Rotverschiebung der Resonanzposition. Die Streu- und die Absorptionsquerschnitte optischer Antennen sind demnach stark vom Material abhängig.

Eine sehr dünne ( $< 1$  nm) Chromschicht hatte keinen offensichtlichen Einfluss auf die Güte der optischen Antenne. Deshalb sollte man 5 – 10 nm dicke Chromhaftsichten, wie sie oft in der Literatur zur Verbesserung der Adhäsion vorgeschlagen werden, durch möglichst dünne Haftsichten ersetzen, falls überhaupt nötig.

Wir verglichen die Ergebnisse unserer optischen Fernfeld-Spektroskopietechnik auch mit den Resultaten der EEVS, die eine bedeutende Technik zur Untersuchung von Nahfeldern ist. Die EEVS besitzt eine sehr gute laterale Auflösung, während sich die optische Spektroskopie durch eine sehr gute spektrale Auflösung auszeichnet. In der Literatur finden sich widersprüchliche Angaben, ob beide Methoden übereinstimmende oder unterschiedliche Resonanzpositionen bei der Spektroskopie einer Nanoantenne liefern. Deshalb führten wir hierzu eine sorgfältige Vergleichsstudie durch, bei der wir auch mögliche experimentelle Artefakte berücksichtigten, die zu einer unterschiedlichen Resonanzposition führen können. An mehreren optischen Antennen konnten wir keine signifikanten Unterschiede der Resonanzpositionen beider Methoden feststellen, was auch durch entsprechende numerische Rechnungen bestätigt wurde.

Im Folgenden wollen wir noch einen kurzen Ausblick in die Zukunft wagen, da es noch viele spannende Fragestellungen gibt, zu deren Untersuchung sich das modulierte Gleichweg-Interferometer anbietet.

So wäre es sicher interessant, noch weitere Geometrien von optischen Antennen zu charakterisieren. Hier seien beispielsweise metallische Hohlkugeln („Nanoshells“) [129] oder Nanomatroschkas [130] zu nennen, die bei der fotothermischen Krebstherapie eingesetzt werden. Interessante Ergebnisse erzielt man sicher auch bei Untersuchungen an anderen Systemen gekoppelter Nanoantennen. Bisher wurden zum Beispiel Antennensysteme mit Fano-artigen Resonanzen, die in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben, noch nicht einzeln bezüglich ihrer Streu- und ihrer Absorptionsquerschnittsspektren untersucht.

Des Weiteren bietet es sich an, mit dem modulierten Gleichweg-Interferometer weitere Materialstudien durchzuführen, indem man beispielsweise die optischen Eigenschaften von monokristallinem mit denen von polykristallinem Gold in Beziehung bringt oder Nanoantennen aus anderen Metallen untersucht. Vor Kurzem wurde auch eine interessante Arbeit zu dielektrischen Nanoantennen veröffentlicht [131]. Diese Antennen könnten ebenfalls mit der Kombination der empfindlichen räumlichen Modulationstechnik und einem Gleichweg-Interferometer charakterisiert werden.

Mit einer stabileren Lichtquelle könnte auch die Messtechnik so weiterentwickelt werden, dass die Bestimmung des absoluten Absorptionsquerschnitts einzelner Quantenpunkte möglich wird.

Mit dem modulierten Gleichweg-Interferometer wurde von uns eine neue Spektroskopiemethode entwickelt, mit der die Extinktions-, die Streu- und somit auch die Absorptionsquerschnittsspektren einzelner metallischer Nanostrukturen simultan und quantitativ vermessen werden können. Gelingt es, den Aufbau weiter zu automatisieren, könnte diese Spektroskopietechnik die zukünftige Standardmethode zur Untersuchung einzelner Nanostrukturen werden.

# Literatur

- [1] D. Johnson-McDaniel, C. A. Barret, A. Sharafi und T. T. Salguero. „Nanoscience of an Ancient Pigment“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013), S. 1677.
- [2] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax und C. Higgitt. „The Lycurgus Cup – A Roman Nanotechnology“. In: *Gold Bull.* 40 (2007), S. 270.
- [3] M. Josè-Yacamán, L. Rendón, J. Arenas und M. C. Serra Puche. „Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material“. In: *Science* 273 (1996), S. 223.
- [4] M. Faraday. „The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light“. In: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 147 (1857), S. 145.
- [5] P. P. Edwards und J. M. Thomas. „Gold in a Metallic Divided State – From Faraday to Present-Day Nanoscience“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007), S. 5480.
- [6] R. Zsigmondy. *Colloids and the Ultramicroscope*. New York: Wiley, 1909.
- [7] T. Mappes, N. Jahr, A. Csáki, N. Vogler, J. Popp und W. Fritzsche. „Die Erfindung des Immersions-Ultramikroskops 1912 – Beginn der Nanotechnologie?“ In: *Angew. Chem.* 124 (2012), S. 11370.
- [8] M. Knoll und E. Ruska. „Das Elektronenmikroskop“. In: *Z. Physik* 78 (1932), S. 318.
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel. „Tunneling through a controllable vacuum gap“. In: *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982), S. 178.
- [10] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. „Atomic Force Microscope“. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), S. 930.
- [11] L. Novotny und N. van Hulst. „Antennas for light“. In: *Nature Photon.* 5 (2011), S. 83.
- [12] P. Biagioni, J.-S. Huang und B. Hecht. „Nanoantennas for visible and infrared radiation“. In: *Rep. Prog. Phys.* 75 (2012), S. 024402.
- [13] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen und W. E. Moerner. „Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna“. In: *Nature Photon.* 3 (2009), S. 654.

- [14] T. S. van Zanten, M. J. Lopez-Bosque und M. F. Garcia-Parajo. „Imaging Individual Proteins and Nanodomains on Intact Cell Membranes with a Probe-Based Optical Antenna“. In: *Small* 6 (2010), S. 270.
- [15] S. Linden, C. Enkrich, M. Wegener, J. Zhou, T. Koschny und C. M. Soukoulis. „Magnetic Response of Metamaterials at 100 Terahertz“. In: *Science* 306 (2004), S. 1351.
- [16] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas und J. L. West. „Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance“. In: *PNAS* 100 (2003), S. 13549.
- [17] N. Liu, M. L. Tang, M. Hentschel, H. Giessen und A. P. Alivisatos. „Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus“. In: *Nature Mat.* 10 (2011), S. 631.
- [18] P. Zijlstra und M. Orrit. „Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications“. In: *Rep. Prog. Phys.* 74 (2011), S. 106401.
- [19] S. Schultz, D. R. Smith, J. J. Mock und D. A. Schultz. „Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels“. In: *PNAS* 97 (2000), S. 996.
- [20] K. Mawatari, T. Kitamori und T. Sawada. „Individual Detection of Single-Nanometer-Sized Particles in Liquid by Photothermal Microscope“. In: *Anal. Chem.* 70 (1998), S. 5037.
- [21] L. Cognet, S. Berciaud, D. Lasne und B. Lounis. „Photothermal Methods for Single Nonluminescent Nano-Objects“. In: *Anal. Chem.* 80 (2008), S. 2288.
- [22] A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. R. Huntzinger, L. Arnaud, P. Billaud und M. Broyer. „Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption“. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 127401.
- [23] O. L. Muskens, N. Del Fatti, F. Vallée, J. R. Huntzinger, P. Billaud und M. Broyer. „Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization“. In: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), S. 063109.
- [24] G. Baffou, P. Bon, J. Savatier, J. Polleux, M. Zhu, M. Merlin, H. Rigneault und S. Monneret. „Thermal Imaging of Nanostructures by Quantitative Phase Analysis“. In: *ACS Nano* 6 (2012), S. 2452.
- [25] J. S. Batchelder und M. A. Taubenblatt. „Interferometric detection of forward scattered light from small particles“. In: *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989), S. 215.
- [26] L. Novotny und B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [27] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York: Springer, 2007.

- 
- [28] C. F. Bohren und D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: Wiley, 1983.
- [29] J. C. Maxwell. „A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field“. In: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 155 (1865), S. 459.
- [30] P. Drude. „Zur Elektronentheorie der Metalle“. In: *Ann. Phys.* 306 (1900), S. 566.
- [31] P. B. Johnson und R. W. Christy. „Optical Constants of the Noble Metals“. In: *Phys. Rev. B* 6 (1972), S. 4370.
- [32] B. E. A. Saleh und M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. Hoboken: Wiley, 2007.
- [33] M. J. Berg, C. M. Sorensen und A. Chakrabarti. „Extinction and the optical theorem. Part I. Single particles“. In: *J. Opt. Soc. Am. A* 25 (2008), S. 1504.
- [34] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. New York: Wiley, 1998.
- [35] C. A. Balanis. *Antenna Theory: Analysis and Design*. Hoboken: Wiley, 2005.
- [36] G. Mie. „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“. In: *Ann. Phys.* 330 (1908), S. 377.
- [37] H. C. van de Hulst. *Light scattering by small particles*. New York: Wiley, 1957.
- [38] J. A. Stratton. *Electromagnetic Theory*. New York: McGraw-Hill, 1941.
- [39] C. Sönnichsen. „Plasmons in metal nanostructures“. Diss. Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001.
- [40] U. Kreibig und M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin: Springer, 1995.
- [41] M. Meier und A. Wokaun. „Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization“. In: *Opt. Lett.* 8 (1983), S. 581.
- [42] P. Bharadwaj, B. Deutsch und L. Novotny. „Optical Antennas“. In: *Adv. Opt. Photon.* 1 (2009), S. 438.
- [43] M. Husnik, S. Linden, R. Diehl, J. Niegemann, K. Busch und M. Wegener. „Quantitative Experimental Determination of Scattering and Absorption Cross-Section Spectra of Individual Optical Metallic Nanoantennas“. In: *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012), S. 233902.
- [44] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins und W. J. Stewart. „Magnetism from Conductors and Enhanced Nonlinear Phenomena“. In: *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 47 (1999), S. 2075.
- [45] M. Husnik, M. W. Klein, N. Feth, M. König, J. Niegemann, K. Busch, S. Linden und M. Wegener. „Absolute extinction cross-section of individual magnetic split-ring resonators“. In: *Nature Photon.* 2 (2008), S. 614.

- [46] C. Enkrich, M. Wegener, S. Linden, S. Burger, L. Zschiedrich, F. Schmidt, J. F. Zhou, T. Koschny und C. M. Soukoulis. „Magnetic Metamaterials at Telecommunication and Visible Frequencies“. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 203901.
- [47] P. Mühlischlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht und D. W. Pohl. „Resonant Optical Antennas“. In: *Science* 308 (2005), S. 1607.
- [48] J.-S. Huang, J. Kern, P. Geisler, P. Weinmann, M. Kamp, A. Forchel, P. Biagioni und B. Hecht. „Mode Imaging and Selection in Strongly Coupled Nanoantennas“. In: *Nano Lett.* 10 (2010), S. 2105.
- [49] P. Anger, P. Bharadwaj und L. Novotny. „Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence“. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), S. 113002.
- [50] K. B. Crozier, A. Sundaramurthy, G. S. Kino und C. F. Quate. „Optical antennas: Resonators for local field enhancement“. In: *J. Appl. Phys.* 94 (2003), S. 4632.
- [51] D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, G. Kino und W. E. Moerner. „Gap-Dependent Optical Coupling of Single “Bowtie” Nanoantennas Resonant in the Visible“. In: *Nano Lett.* 4 (2004), S. 957.
- [52] A. N. Lagarkov und A. K. Sarychev. „Electromagnetic properties of composites containing elongated conducting inclusions“. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), S. 6318.
- [53] V. A. Podolskiy, A. K. Sarychev und V. M. Shalaev. „Plasmon modes and negative refraction in metal nanowire composites“. In: *Opt. Express* 11 (2003), S. 735.
- [54] G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, J. F. Zhou, C. M. Soukoulis und S. Linden. „Cut-wire pairs and plate pairs as magnetic atoms for optical metamaterials“. In: *Opt. Lett.* 30 (2005), S. 3198.
- [55] V. M. Shalaev, W. Cai, U. K. Chettiar, H.-K. Yuan, A. K. Sarychev, V. P. Drachev und A. V. Kildishev. „Negative index of refraction in optical metamaterials“. In: *Opt. Lett.* 30 (2005), S. 3356.
- [56] A. G. Curto, G. Volpe, T. H. Taminiau, M. P. Kreuzer, R. Quidant und N. F. van Hulst. „Unidirectional Emission of a Quantum Dot Coupled to a Nanoantenna“. In: *Science* 329 (2010), S. 930.
- [57] J. N. Farahani, D. W. Pohl, H.-J. Eisler und B. Hecht. „Single Quantum Dot Coupled to a Scanning Optical Antenna: A Tunable Superemitter“. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 017402.
- [58] S. Lal, S. E. Clare und N. J. Halas. „Nanoshell-Enabled Photothermal Cancer Therapy: Impending Clinical Impact“. In: *Acc. Chem. Res.* 41 (2008), S. 1842.
- [59] A. Alù und N. Engheta. „Cloaking a Sensor“. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), S. 233901.

- 
- [60] A. Alù und N. Engheta. „Achieving transparency with plasmonic and metamaterial coatings“. In: *Phys. Rev. E* 72 (2005), S. 016623.
- [61] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan und M. A. El-Sayed. „Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes“. In: *Chem. Rev.* 105 (2005), S. 1025.
- [62] M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney und L. M. Liz-Marzán. „Shape control in gold nanoparticle synthesis“. In: *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008), S. 1783.
- [63] M. Decker, R. Zhao, C. M. Soukoulis, S. Linden und M. Wegener. „Twisted split-ring-resonator photonic metamaterial with huge optical activity“. In: *Opt. Lett.* 35 (2010), S. 1593.
- [64] G. Boudarham, N. Feth, V. Myroshnychenko, S. Linden, J. G. de Abajo, M. Wegener und M. Kociak. „Spectral Imaging of Individual Split-Ring Resonators“. In: *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), S. 255501.
- [65] A. L. Koh, D. W. McComb, S. A. Maier, H. Y. Low und J. K. W. Yang. „Sub-10 nm patterning of gold nanostructures on silicon-nitride membranes for plasmon mapping with electron energy-loss spectroscopy“. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 28 (2010), C6O45.
- [66] T. H. P. Chang. „Proximity effect in electron-beam lithography“. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975), S. 1271.
- [67] B. Cord, J. Lutkenhaus und K. K. Berggren. „Optimal temperature for development of poly(methylmethacrylate)“. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 25 (2007), S. 2013.
- [68] M. Kuttge, E. J. R. Vesseur, J. Verhoeven, H. J. Lezec, H. A. Atwater und A. Polman. „Loss mechanisms of surface plasmon polaritons on gold probed by cathodoluminescence imaging spectroscopy“. In: *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), S. 113110.
- [69] K.-P. Chen, V. P. Drachev, J. D. Borneman, A. V. Kildishev und V. M. Shalaev. „Drude Relaxation Rate in Grained Gold Nanoantennas“. In: *Nano Lett.* 10 (2010), S. 916.
- [70] C. Lofton und W. Sigmund. „Mechanisms Controlling Crystal Habits of Gold and Silver Colloids“. In: *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005), S. 1197.
- [71] J.-S. Huang, V. Callegari, P. Geisler, C. Brüning, J. Kern, J. C. Prangsma, X. Wu, T. Feichtner, J. Ziegler, P. Weinmann, M. Kamp, A. Forchel, P. Biagioni, U. Sennhauser und B. Hecht. „Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry“. In: *Nat. Com.* 150 (2010).
- [72] I. Sersic, M. Frimmer, E. Verhagen und A. F. Koenderink. „Electric and Magnetic Dipole Coupling in Near-Infrared Split-Ring Metamaterial Arrays“. In: *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009), S. 213902.

- [73] N. Feth, M. König, M. Husnik, K. Stannigel, J. Niegemann, K. Busch, M. Wegener und S. Linden. „Electromagnetic interaction of split-ring resonators: The role of separation and relative orientation“. In: *Opt. Express* 18 (2010), S. 6545.
- [74] M. Decker, N. Feth, C. M. Soukoulis, S. Linden und M. Wegener. „Retarded long-range interaction in split-ring-resonator square arrays“. In: *Phys. Rev. B* 84 (2011), S. 085416.
- [75] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson und P. Mulvaney. „Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods“. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 077402.
- [76] E. Ringe, B. Sharma, A.-I. Henry, L. D. Marks und R. P. Van Duyne. „Single nanoparticle plasmonics“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013), S. 4110.
- [77] C. Sönnichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. von Plessen, J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, V. Z-H. Chan, J. P. Spatz und M. Möller. „Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy“. In: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), S. 2949.
- [78] S. Berciaud, L. Cognet, G. A. Blab und B. Lounis. „Photothermal Heterodyne Imaging of Individual Nonfluorescent Nanoclusters and Nanocrystals“. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 257402.
- [79] A. Gaiduk, M. Yorulmaz, P. V. Ruijgrok und M. Orrit. „Room-Temperature Detection of a Single Molecule’s Absorption by Photothermal Contrast“. In: *Science* 330 (2010), S. 353.
- [80] P. Berto, E. B. Ureña, P. Bon, R. Quidant, H. Rigneault und G. Baffou. „Quantitative absorption spectroscopy of nano-objects“. In: *Phys. Rev. B* 86 (2012), S. 165417.
- [81] J. Primot und N. Guérineau. „Extended Hartmann test based on the pseudoguiding property of a Hartmann mask completed by a phase chessboard“. In: *Appl. Opt.* 39 (2000), S. 5715.
- [82] T. Plakhotnik und V. Palm. „Interferometric Signatures of Single Molecules“. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 183602.
- [83] M. W. Klein. „Theory for the Single-Particle Extinction Experiment“. unveröffentlicht. 2007.
- [84] M. Husnik. „Spektroskopische Untersuchung des absoluten Extinktionsquerschnitts eines einzelnen Split-Ring-Resonators“. Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 2008.
- [85] N. Feth. „Nonlinear optics of planar metamaterial arrays and spectroscopy of individual “photonic atoms”“. Diss. Karlsruher Institut für Technologie, 2010.

- 
- [86] L. J. E. Anderson, K. M. Mayer, R. D. Fraleigh, Y. Yang, S. Lee und J. H. Hafner. „Quantitative Measurement of Individual Gold Nanoparticle Scattering Cross Sections“. In: *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), S. 11127.
- [87] A. Tcherniak, J. W. Ha, S. Dominguez-Medina, L. S. Slaughter und S. Link. „Probing a Century Old Prediction One Plasmonic Particle at a Time“. In: *Nano Lett.* 10 (2010), S. 1398.
- [88] M. A. Taubenblatt und J. S. Batchelder. „Measurement of the size and refractive index of a small particle using the complex forward-scattered electromagnetic field“. In: *Appl. Opt.* 30 (1991), S. 4972.
- [89] Y. Matsuo und K. Sasaki. „Time-resolved Laser Scattering Spectroscopy of a Single Metallic Nanoparticle“. In: *Jap. J. Appl. Phys.* 40 (2001), S. 6143.
- [90] P. Stoller, V. Jacobsen und V. Sandoghdar. „Measurement of the complex dielectric constant of a single gold nanoparticle“. In: *Opt. Lett.* 31 (2006), S. 2474.
- [91] G. Zumofen, N. M. Mojarad, V. Sandoghdar und M. Agio. „Perfect Reflection of Light by an Oscillating Dipole“. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), S. 180404.
- [92] N. M. Mojarad, V. Sandoghdar und M. Agio. „Plasmon spectra of nanospheres under a tightly focused beam“. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 25 (2008), S. 651.
- [93] E. Hecht. *Optik*. München: Oldenbourg, 2005.
- [94] Y. Suzuki und A. Tachibana. „Measurement of the  $\mu\text{m}$  sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge“. In: *Appl. Opt.* 14 (1975), S. 2809.
- [95] F. J. García de Abajo. „Optical excitations in electron microscopy“. In: *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010), S. 209.
- [96] D. W. Pohl, W. Denk und M. Lanz. „Optical stethoscopy: Image recording with resolution  $\lambda/20$ “. In: *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984), S. 651.
- [97] A. Hartschuh. „Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008), S. 8178.
- [98] Y. Oshikane, T. Kataoka, M. Okuda, S. Hara, H. Inoue und M. Nakano. „Observation of nanostructure by scanning near-field optical microscope with small sphere probe“. In: *Sci. Tech. Adv. Mater.* 8 (2007), S. 181.
- [99] J. Hillier und R. F. Baker. „Microanalysis by Means of Electrons“. In: *Appl. Phys. Lett.* 15 (1944), S. 663.
- [100] R. F. Egerton. „Electron energy-loss spectroscopy in the TEM“. In: *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009), S. 016502.
- [101] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, F. J. García de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán und C. Colliex. „Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle“. In: *Nature Phys.* 3 (2007), S. 348.

- [102] A. L. Koh, A. I. Fernández-Domínguez, D. W. McComb, S. A. Maier und J. K. W. Yang. „High-Resolution Mapping of Electron-Beam-Excited Plasmon Modes in Lithographically Defined Gold Nanostructures“. In: *Nano Lett.* 11 (2011), S. 1323.
- [103] F. von Cube, S. Irsen, J. Niegemann, C. Matyssek, W. Hergert, K. Busch und S. Linden. „Spatio-spectral characterization of photonic meta-atoms with electron energy-loss spectroscopy“. In: *Opt. Mater. Exp.* 1 (2011), S. 1009.
- [104] U. Kreibig und P. Zacharias. „Surface Plasma Resonances in Small Spherical Silver and Gold Particles“. In: *Z. Phys.* 231 (1970), S. 128.
- [105] R. H. Ritchie. „Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films“. In: *Phys. Rev.* 106 (1957), S. 874.
- [106] F. J. García de Abajo und M. Kociak. „Probing the Photonic Local Density of States with Electron Energy Loss Spectroscopy“. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), S. 106804.
- [107] V. Myroshnychenko, J. Nelayah, G. Adamo, N. Geuquet, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, K. F. MacDonald, L. Henrard, L. M. Liz-Marzán, N. I. Zheludev, M. Kociak und F. J. García de Abajo. „Plasmon Spectroscopy and Imaging of Individual Gold Nanodecahedra: A Combined Optical Microscopy, Cathodoluminescence, and Electron Energy-Loss Spectroscopy Study“. In: *Nano Lett.* 12 (2012), S. 4172.
- [108] T. Walther, E. Quandt, H. Stegmann, A. Thesen und G. Benner. „First experimental test of a new monochromated and aberration-corrected 200 kV field-emission scanning transmission electron microscope“. In: *Ultramicroscopy* 106 (2006), S. 963.
- [109] M. Husnik, J. Niegemann, K. Busch und M. Wegener. „Quantitative spectroscopy on individual wire, slot, bow-tie, rectangular, and square-shaped optical antennas“. In: *Opt. Lett.*, akzeptiert (2013).
- [110] A. Pors, M. Willatzen, O. Albrektsen und S. I. Bozhevolnyi. „From plasmonic nanoantennas to split-ring resonators: tuning scattering strength“. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 27 (2010), S. 1680.
- [111] M. G. Nielsen, A. Pors, R. B. Nielsen, A. Boltasseva, O. Albrektsen und S. I. Bozhevolnyi. „Demonstration of scattering suppression in retardation-based plasmonic nanoantennas“. In: *Opt. Express* 18 (2010), S. 14802.
- [112] M. A. Kats, N. Yu, P. Genevet, Z. Gaburro und F. Capasso. „Effect of radiation damping on the spectral response of plasmonic components“. In: *Opt. Express* 19 (2011), S. 21748.
- [113] K. Busch, M. König und J. Niegemann. „Discontinuous Galerkin methods in nanophotonics“. In: *Laser Photon. Rev.* 5 (2011), S. 773.

- 
- [114] J. Niegemann, W. Pernice und K. Busch. „Simulation of optical resonators using DGTD and FDTD“. In: *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 11 (2009), S. 114015.
- [115] J. Schöberl. „NETGEN An advancing front 2D/3D-mesh generator based on abstract rules“. In: *Comput. Visual Sci.* 1 (1997), S. 41.
- [116] S. Weitemeyer, M. Husnik und M. Wegener. „Observation of unusual absorption and scattering cross-section line shapes of individual optical double-wire antennas“. Eingereicht (2013).
- [117] B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen und C. T. Chong. „The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials“. In: *Nature Mat.* 9 (2010), S. 707.
- [118] M. Abdelsalam, P. N. Bartlett, A. E. Russell, J. J. Baumberg, E. J. Calvo, N. G. Tognalli und A. Fainstein. „Quantitative Electrochemical SERS of Flavin at a Structured Silver Surface“. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 7018.
- [119] P. B. Johnson und R. W. Christy. „Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd“. In: *Phys. Rev. B* 9 (1974), S. 5056.
- [120] T. Siegfried, Y. Ekinici, O. J. F. Martin und H. Sigg. „Engineering Metal Adhesion Layers That Do Not Deteriorate Plasmon Resonances“. In: *ACS Nano* 7 (2013), S. 2751.
- [121] M. Husnik, F. von Cube, S. Irsen, S. Linden, J. Niegemann, K. Busch und M. Wegener. „Comparison of electron energy-loss and quantitative optical spectroscopy on individual optical gold antennas“. In: *Nanophotonics* 2 (2013), S. 241.
- [122] M. N'Gom, J. Ringnalda, J. F. Mansfield, A. Agarwal, N. Kotov, N. J. Zaluzec und T. B. Norris. „Single Particle Plasmon Spectroscopy of Silver Nanowires and Gold Nanorods“. In: *Nano Lett.* 8 (2008), S. 3200.
- [123] B. S. Guiton, V. Iberi, S. Li, D. N. Leonard, C. M. Parish, P. G. Kotula, M. Varela, G. C. Schatz, S. J. Pennycook und J. P. Camden. „Correlated Optical Measurements and Plasmon Mapping of Silver Nanorods“. In: *Nano Lett.* 11 (2011), S. 3482.
- [124] J. Zuloaga und P. Nordlander. „On the Energy Shift between Near-Field and Far-Field Peak Intensities in Localized Plasmon Systems“. In: *Nano Lett.* 11 (2011), S. 1280.
- [125] B. M. Ross und L. P. Lee. „Comparison of near- and far-field measures for plasmon resonance of metallic nanoparticles“. In: *Opt. Lett.* 34 (2009), S. 896.
- [126] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, N. Geuquet, L. Henrard, F. J. García de Abajo, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán und C. Colliex. „Two-Dimensional Quasistatic Stationary Short Range Surface Plasmons in Flat Nanoprisms“. In: *Nano Lett.* 10 (2010), S. 902.

- [127] L.-H. Shao, M. Ruther, S. Linden, S. Essig, K. Busch, J. Weissmüller und M. Wegener. „Electrochemical Modulation of Photonic Metamaterials“. In: *Adv. Mater.* 22 (2010), S. 5173.
- [128] C. Matyssek, J. Niegemann, W. Hergert und K. Busch. „Computing electron energy loss spectra with the Discontinuous Galerkin Time-Domain method“. In: *Phot. Nano. Fund. Appl.* 9 (2011), S. 367.
- [129] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas und P. Nordlander. „A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures“. In: *Science* 302 (2003), S. 419.
- [130] R. Bardhan, A. Mukherjee, N. A. Mirin, S. D. Levit, P. Nordlander und N. J. Halas. „Nanosphere-in-a-Nanoshell: A Simple Nanomatryushka“. In: *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), S. 7378.
- [131] I. Staude, A. E. Miroshnichenko, M. Decker, N. T. Fofang, S. Liu, E. Gonzales, J. Dominguez, T. Shan Luk, D. N. Neshev, I. Brener und Y. Kivshar. „Tailoring Directional Scattering through Magnetic and Electric Resonances in Subwavelength Silicon Nanodisks“. In: *ACS Nano* 7 (2013), S. 7824.

# Danksagung

Zu guter Letzt ist es für mich ein großes Anliegen, mich bei all denen zu bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich in vielfältiger Weise unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich hier Prof. Martin Wegener nennen. Er gab mir die Möglichkeit, über dieses sehr spannende Thema unter exzellenten Arbeitsbedingungen in seiner Arbeitsgruppe promovieren zu können. Sein beständiges Interesse, seine Anregungen und seine Unterstützung, auch in den schwierigen Phasen dieser Arbeit, haben mir sehr geholfen.

Bei Prof. Kurt Busch möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats und die sehr gute Zusammenarbeit beim Vergleich von Experiment und Theorie bedanken. Er hatte immer ein offenes Ohr für meine Anliegen.

Besonderer Dank gilt auch Prof. Stefan Linden für die großartige Unterstützung und Zusammenarbeit bei der Entwicklung des modulierten Gleichweg-Interferometers und beim Vergleichsexperiment zwischen der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie und der optischen Spektroskopie. Er nahm sich immer Zeit für meine Fragen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Jens Niegemann und Dr. Richard Diehl für die „Versorgung“ mit numerischen Rechnungen bedanken. Mit beiden konnte ich viele interessante und stimulierende Diskussionen führen.

Felix von Cube gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit beim Vergleich der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie mit der Optik. Von ihm konnte ich viel über diese Methode lernen.

Danke sagen möchte ich auch allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima und die schönen gemeinsamen Unternehmungen.

Bei Steven Weitemeyer und den beiden ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Dr. Nils Feth und Dr. Matthias Klein, möchte ich mich für die angenehme gemeinsame Arbeit am Modulationsexperiment bedanken.

Besonders möchte ich mich auch bei meinen Korrekturlesern Muriel Béchu, Dr. Joachim Fischer, Dr. Andreas Frölich, Johannes Kaschke, Prof. Stefan Linden, Jonathan Müller, Dr. Jens Niegemann, Alexander Quick, Andrea Scheiwe, Felix von Cube und Steven Weitemeyer bedanken.

Johann Westhauser und den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt gilt mein Dank für ihre Hilfe bei der Konstruktion und der Fertigung von Komponenten für den experimentellen Aufbau.

Helmuth Lay, Werner Gilde, Heinz Hoffmann und Michael Hippe von der Elektronikwerkstatt danke ich für ihre Hilfe bei elektronischen Fragestellungen und Computerproblemen.

Für ihre Unterstützung bei administrativen und organisatorischen Dingen möchte ich mich bei Renate Helfen, Claudia Alaya und Monika Brenkmann bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meinen Eltern für ihre Unterstützung und Begleitung über all die Jahre. Sie haben mir, wann immer es nötig war, zur Seite gestanden.

Bedanken möchte ich mich ebenso bei meiner Freundin Franziska für ihre liebevolle Unterstützung und das Aushalten mancher meiner Launen.

Für die Förderung meiner Promotion im Rahmen des Centrums für Funktionelle Nanostrukturen (CFN) und der Karlsruhe School of Optics & Photonics (KSOP) möchte ich mich beim KIT, bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und beim Land Baden-Württemberg bedanken.